

فصل اول

«گازها»

تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل اول

کله ۱- در معادله حالت $(P + \frac{a}{V^2})(\bar{V} - b) = RT$ ، ثابت a دارای کدام دیمانسیون است؟ (سراسری ۷۵)

(۱) $L^{-2}.atm.mol^{-2}$ (۲) $L^2.atm.mol^{-2}$ (۳) $L^2.atm^{-1}.mol^{-2}$ (۴) $L^2.atm.mol^2$

کله ۲- کدام عبارت در مورد فشار جزئی و حجم جزئی یک گاز در یک مخلوط گازی صادق است؟ (سراسری ۷۵)

(۱) فشار جزئی یک کمیت ریاضی است ولی حجم جزئی دارای مفهوم فیزیکی است.

(۲) فشار جزئی و حجم جزئی صرفاً کمیت‌های ریاضی هستند.

(۳) فشار جزئی و حجم جزئی دارای مفهوم فیزیکی می‌باشند.

(۴) فشار جزئی دارای مفهوم فیزیکی است ولی حجم جزئی صرفاً یک کمیت ریاضی است.

کله ۳- براساس معادله ماکسول - بولتزمن تابع توزیع شعاعی سرعت به صورت $F(c) = A \exp[\frac{-mc^2}{2KT}]$ است. برای محاسبه محتمل‌ترین سرعت مولکولی باید از گرفت و آن را مساوی صفر قرار داد. (سراسری ۷۵)

(۱) $F(c)$ مشتق (۲) $F(c)$ انتگرال

(۳) حاصلضرب $F(c)$ در $4\pi c^2$ مشتق (۴) $F(c)/\pi$ انتگرال

کله ۴- ضریب فوگاسیته گازی که از معادله حالت $P = \frac{RT + bP}{V}$ پیروی می‌کند، کدام است؟ (سراسری ۷۶)

(۱) $\exp(\frac{RT}{bP})$ (۲) $\ln(\frac{RT}{bP})$ (۳) $\exp(\frac{bP}{RT})$ (۴) $\ln(\frac{bP}{RT})$

کله ۵- در بسط‌های ویریا $Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$ و $Z = 1 + B/\bar{V} + C/\bar{V}^2 + \dots$ نسبت B'/B کدام است؟ (سراسری ۷۶)

(۱) $\frac{V}{P}$ (۲) RT (۳) $\frac{1}{RT}$ (۴) $\frac{P}{V}$

کله ۶- چگالی مخلوطی از گازهای A و B برابر با ρ است. جرم مولی این گازها به ترتیب M_A و M_B می‌باشد. کدام رابطه نشان دهنده کسر مولی A در مخلوط است؟ (سراسری ۷۷)

(۱) $\frac{1}{M_A - M_B}(\frac{\rho RT}{P} - M_B)$ (۲) $\frac{1}{M_A + M_B}(\frac{\rho RT}{P} - M_B)$

(۳) $\frac{1}{M_A + M_B}(\frac{\rho RT}{P} - M_A)$ (۴) $\frac{1}{M_A - M_B}(\frac{\rho RT}{P} - M_A)$

کله ۷- براساس نظریه جنبشی گازها ویسکوزیته یک گاز ایده‌آل با: (سراسری ۷۷)

(۱) فشار و دما بستگی ندارد.

(۲) دما نسبت مستقیم دارد و به فشار وابسته نیست.

(۳) جذر دما نسبت مستقیم دارد و به فشار وابسته نیست.

(۴) جذر دما نسبت مستقیم و با فشار نسبت عکس دارد.

کله ۸- از مقایسه معادله $Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{RT\bar{V}}$ با معادله $Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$ نتیجه می‌گیریم که: (سراسری ۷۷)

(۱) $C = b - \frac{a}{RT}$ (۲) $C = \frac{1}{RT}(b - a)$ (۳) $B = 0$ (۴) $B = b - \frac{a}{RT}$



کله ۹- ضریب دوم ویریا و وابسته به دماست، زیرا که:

(سراسری ۷۸)

(۱) با افزایش دما، مولکول‌ها می‌توانند بیشتر به هم نزدیک شوند.

(۲) پتانسیل برهمکنش بین دو ذره وابسته به دماست.

(۳) چون مولکول‌ها کرات سخت نیستند، در دماهای بالا می‌توانند از جهت‌های مناسب‌تری به هم نزدیک شوند.

(۴) در دماهای بالا مولکول‌ها در حد تماس به هم نزدیک می‌شوند.

کله ۱۰- اگر معادله حرکت یک مول گاز حقیقی در شرایط موردنظر به صورت $(P + \frac{a}{V^2})V = RT$ باشد، آنگاه فاکتور تراکم‌پذیری، Z آن کدام است؟ (سراسری ۷۸)

$$Z = 1 + \frac{a}{(RT)^2 V} \quad (۴) \quad Z = 1 + \frac{aP}{(RT)^2} \quad (۳) \quad Z = 1 - \frac{aP}{RT} \quad (۲) \quad Z = 1 - \frac{a}{RTV} \quad (۱)$$

(سراسری ۷۸)

کله ۱۱- تحت چه شرایطی انحراف از حالت ایده‌آل برای گازها به وجود می‌آید؟

(۱) دمای کم و فشار بالا (۲) دمای کم (پایین) (۳) فشار کم (پایین) (۴) دمای بالا و فشار کم (پایین)

(سراسری ۷۹)

کله ۱۲- در شرایط یکسان، سرعت نفوذ (دیفیوژن) گاز هلیوم حدوداً چند برابر SO_2 است؟ ($He = 4, O = 16, S = 32$)

$$\frac{1}{16} \quad (۱) \quad 16 \quad (۲) \quad \frac{1}{4} \quad (۳) \quad 4 \quad (۴)$$

کله ۱۳- این جمله نشانگر کدام جواب است؟ «همه گازها اگر در شرایط یکسانی نسبت به نقطه بحرانی خود باشند، خواص یکسانی دارند» (سراسری ۷۹)

(۱) قانون تطابق (۲) اصل تساوی تقسیم (۳) قانون حالت‌های متناظر (۴) قضیه کوپمن

کله ۱۴- 225 mg گاز نئون حجمی برابر 3 لیتر را در دمای 122 کلوین اشغال می‌کند. فشار این گاز ایده‌آل را در شرایط فوق بدست آورید ($M = 20 / 18 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$).

(آزاد ۸۰)

$$P = 4 / 22 \times 10^{-2} \text{ atm} \quad (۴) \quad P = 4 / 22 \text{ atm} \quad (۳) \quad P = 21 / 1 \text{ atm} \quad (۲) \quad P = 42 / 2 \text{ atm} \quad (۱)$$

(آزاد ۸۰)

کله ۱۵- توزیع انرژی‌های مولکولی را به کدام صورت زیر می‌توان نشان داد؟

$$\frac{dN}{N} = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(KT)^{3/2}} e^{-\frac{E}{KT}} dE \quad (۲) \quad \frac{dN}{N} = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(KT)^{5/2}} e^{-\frac{E}{KT}} dE \quad (۱)$$

$$\frac{dN}{N} = \frac{\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(KT)^{3/2}} e^{-\frac{E}{KT}} dE \quad (۴) \quad \frac{dN}{N} = \frac{\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(KT)^{3/2}} e^{-\frac{E}{2KT}} dE \quad (۳)$$

(آزاد ۸۱)

کله ۱۶- جرم مولکولی یک گاز کامل از کدام یک از روابط زیر قابل محاسبه است؟

$$M = \frac{d}{P} \times \frac{1}{RT} \quad (۴) \quad M = \frac{d}{P} (RT + 1) \quad (۳) \quad M = \frac{P}{d} RT \quad (۲) \quad M = \frac{d}{P} RT \quad (۱)$$

(آزاد ۸۱)

کله ۱۷- دمای بحرانی دمایی است که:

(۱) پایین‌تر از آن گاز رفتار کامل از خود نشان می‌دهد.

(۲) بالاترین دمایی است که در آن دو فاز گاز و مایع می‌توانند توأمأ وجود داشته باشند.

(۳) در آن دما گاز رفتار ایده‌آلی از خود نشان می‌دهد.

(۴) گاز هیچ وقت تبدیل به مایع نمی‌گردد.

(آزاد ۸۱)

ک ۱۸- قانون حالات متناظر بیان می کند که:

- (۱) انحراف گازها از حالت ایده آل، به فشمنار و دمای آنها بستگی دارد.
 (۲) گازها با متغیرهای کاهش یافته برابر به یک اندازه از ایده آل بودن انحراف نشان می دهند.
 (۳) گازها با متغیرهای کاهش یافته برابر به یک اندازه از ایده آل بودن انحراف نشان نمی دهند.
 (۴) انحراف گازها از حالت ایده آل به نیروی جاذبه بین مولکولی آنها بستگی دارد.

ک ۱۹- گازی به عنوان یک داروی بیهوشی به کار می رود. چگالی این گاز در 50°C و 0.948 atm برابر با $1/5 \frac{\text{gr}}{\text{lit}}$ است. وزن مولکولی آن برابراست با: ($R = 0.082\text{ lit atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

(آزاد ۸۱)

- (۱) 42 gr (۲) 84 gr (۳) 168 gr (۴) 1015 gr

ک ۲۰- جرم مولکولی یک گاز در دمای صفر درجه سانتیگراد و فشار نیم اتمسفر با دانسیته $0.9816 \frac{\text{gr}}{\text{lit}}$ برابر است با:

(آزاد ۸۱)

- (۱) $1063/7\text{ gr}$ (۲) $43/9 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$ (۳) $43/9\text{ gr}$ (۴) $1063/7 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$

ک ۲۱- یک مول گاز وان دروالس در ظرفی به حجم ثابت $2/46$ لیتر در دمای 300 K جای دارد. یک مول گاز کامل نیز در ظرف دیگری با همان حجم و دمای گفته شده جای دارد. نسبت فشار گاز وان دروالس به فشار گاز کامل کدام است؟

(آزاد ۸۴)

$$R = 8/314\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ و } a = 6/0516\text{ atm L}^2\text{ mol}^{-2} \text{ و } b = 60\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$$

- (۱) $0/825$ (۲) $0/925$ (۳) $1/025$ (۴) $1/125$

ک ۲۲- معادله حالت ۱ مول گاز حقیقی به صورت $P(V-b)=RT$ فرض شود و شرایط برای آن طوری است که $\frac{b}{V} = 0/10$ است. با توجه به آن نسبت

(آزاد ۸۵)

فشار گاز حقیقی به فشار گاز ایده آل در دما، حجم و مول یکسان کدام است؟

- (۱) $1/11$ (۲) $1/22$ (۳) $0/9$ (۴) $0/95$

ک ۲۳- فشار ۱ مول گاز وان دروالس در ظرفی به حجم 10 لیتر در دمای 300 K برحسب اتمسفر کدام است؟

(آزاد ۸۷)

$$R = 0.082\text{ atm L k}^{-1}\text{ mol}^{-1} \text{ و } b = 0/100\text{ L mol}^{-1} \text{ و } a = 10/00\text{ atm L}^2\text{ mol}^{-2}$$

- (۱) $2/28$ (۲) $2/46$ (۳) $2/50$ (۴) $2/65$

ک ۲۴- جرم ۱ مول مخلوط گازی شامل آرگون و هلیم برابر با $32/8$ گرم است. کسر مولی (x) هلیم در مخلوط کدام است؟

(آزاد ۸۷)

$$\text{Ar} = 40/0 \text{ , He} = 4/0$$

- (۱) $0/3$ (۲) $0/2$ (۳) $0/1$ (۴) $0/15$

ک ۲۵- اگر $290/99$ ژول گرما به ۱ مول گاز نیتروژن، $N_2(g)$ ، با دمای اولیه 300 K در فشار ثابت داده شود، دمای آن به 310 K افزایش می یابد. درگستره دمایی داده شده، کدام آزادی های مولکول N_2 برای گرفتن گرما برانگیخته می شوند؟ $R = 8/314\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ ، $290/99 \div 8/314 = 35$

(آزاد ۹۰)

(۲) انتقالی و چرخشی

(۱) انتقالی، چرخشی و ارتعاشی

(۴) فقط انتقالی

(۳) انتقالی، چرخشی، ارتعاشی و الکترونی

ک ۲۶- ۱ مول گاز A در ظرفی به حجم V و ۱ مول گاز B در ظرف دیگری به حجم V' جای دارد. دما و فشار گاز در هر ظرف به گونه ای است که

معادله حالت $V(P + \frac{a}{V^2}) = RT$ برای گاز A، و معادله حالت $P(V' - b) = RT$ برای گاز B با تقریب خوبی برقرار است. در حالت کلی، کدام گزینهتغییر انرژی درونی (ΔU) این دو گاز در یک انبساط دمای ثابت درست است؟ (در گستره انبساط، معادله های حالت داده شده برای مورد مربوط به خود صادق است).

(آزاد ۹۰)

- (۱) $\Delta U_B = 0, \Delta U_A > 0$ (۲) $\Delta U_A = \Delta U_B = 0$ (۳) $\Delta U_B < 0, \Delta U_A > 0$ (۴) $\Delta U_A + \Delta U_B = 0$



باسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل اول

۱- گزینه «۲» وقتی P با $\frac{a}{\sqrt{V}}$ جمع می‌شود بنابراین $\frac{a}{\sqrt{V}}$ باید دیمانسیون فشار را داشته باشد.

$$\frac{a}{\sqrt{V}} = \text{واحد} \Rightarrow \frac{a}{\sqrt{V}} = \text{atm} \Rightarrow \frac{a}{\frac{L^3}{\text{mol}^3}} = \text{atm} \Rightarrow a = \text{atm} \cdot L^{\frac{3}{2}} \cdot \text{mol}^{-\frac{3}{2}}$$

۲- گزینه «۴» فشاری که مولکول‌های یک گاز در یک مخلوط بر جداره ظرف وارد می‌کنند، فشار جزئی نامیده می‌شود و به تعداد مولکول‌های گاز و شدت برخورد مولکول‌های گاز بستگی دارد و چون قابل تجسم است، مفهوم فیزیکی دارد. مخلوط گازهای ایده‌آل از قانون دالتون تبعیت می‌کند. اما در مورد حجم جزئی، نمی‌توان در یک مخلوط گازی حجم ظرف را تقسیم کرد و برای هر گاز سهمی قائل شد. چون گاز همیشه تمام حجم ظرف را اشغال می‌کند که به مقدار گاز یا عوامل دیگر بستگی ندارد، بنابراین حجم جزئی مفهوم فیزیکی ندارد. مفهوم ریاضی حجم جزئی با قانون آمگات بیان می‌شود.

۳- گزینه «۳» محتمل‌ترین سرعت، سرعتی است که در مقایسه با سایر سرعت‌ها، بیشترین تعداد مولکول با چنین سرعتی یافت می‌شوند.

اگر از حاصلضرب $F(c)$ در $4\pi c^2$ مشتق گرفته و مساوی صفر قرار دهیم داشت:

$$\frac{d}{dc} [F(c) 4\pi c^2] = \frac{d}{dc} [A \exp(\frac{-mc^2}{2kT}) 4\pi c^2] = 0$$

$$\Rightarrow 4\pi A [\frac{-m}{2kT} (2c) e^{\frac{-mc^2}{2kT}} \times c^2 + 2c \times e^{\frac{-mc^2}{2kT}}] = 0 \Rightarrow 4\pi A e^{\frac{-mc^2}{2kT}} [-\frac{mc^2}{kT} + 2c] = 0$$

$$\Rightarrow \frac{mc^2}{kT} = 2c \Rightarrow c^2 = \frac{2kTc}{m} \Rightarrow c^2 = \frac{2kT}{m}$$

$$C_{mp} = (\frac{2kT}{m})^{\frac{1}{2}}$$

عبارت روبه‌رو همان محتمل‌ترین سرعت می‌باشد.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اگر از حاصلضرب $F(c)$ در $4\pi c^2$ مشتق گرفته و مساوی صفر قرار دهیم، محتمل‌ترین سرعت را می‌یابیم.

۴- گزینه «۳» فوگاسیته به این صورت تعریف می‌شود: $f = \gamma P$ که γ ضریب فوگاسیته و بدون واحد است و به نوع گاز، فشار و دما بستگی دارد. فاکتور

$$Z = \frac{PV}{RT}$$

تراکم‌پذیری گاز (Z) نیز به صورت مقابل تعریف می‌شود:

$$\ln \gamma = \int_0^P (\frac{Z-1}{P}) dP \Rightarrow \gamma = \exp[\int_0^P (\frac{Z-1}{P}) dP]$$

در فشار P، ضریب فوگاسیته گاز توسط رابطه مقابل نشان داده می‌شود:

$$P = \frac{RT + bP}{V}$$

معادله گاز ذکر شده در سؤال به صورت مقابل است:

$$\Rightarrow PV = RT + bP \Rightarrow \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{bP}{RT} = Z \Rightarrow \gamma = \exp[\int_0^P (1 + \frac{bP}{RT} - 1) dP] = \exp[\int_0^P \frac{b}{RT} dP] = \exp(\frac{bP}{RT})$$

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \Rightarrow P\bar{V} = RT + \frac{BRT}{\bar{V}} + \frac{CRT}{\bar{V}^2} + \dots \quad \text{«۵- گزینه «۲»}$$

$$B'P + C'P^2 + \dots = \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots$$

دو معادله را مساوی قرار می‌دهیم:

$$B'P\bar{V} + C'P^2\bar{V} + \dots = B + \frac{C}{\bar{V}} + \dots \Rightarrow B'(P\bar{V}) + \frac{C'}{\bar{V}}(P\bar{V})^2 + \dots = B + \frac{C}{\bar{V}} + \dots$$

دو طرف را در \bar{V} ضرب می‌کنیم:

$$B'(RT + \frac{BRT}{\bar{V}} + \frac{CRT}{\bar{V}^2} + \dots) + \frac{C'}{\bar{V}}((RT)^2 + (\frac{BRT}{\bar{V}})^2 + \dots) = B + \frac{C}{\bar{V}} + \dots$$

مقدار $P\bar{V}$ را در معادله فوق جایگزین می‌کنیم:

$$B'RT + (B'BRT + C'(RT)^2) \frac{1}{\bar{V}} + \dots = B + \frac{C}{\bar{V}} + \dots$$

$$B'RT = B, B'BRT + C'R^2T^2 = C \Rightarrow \frac{B}{B'} = RT$$

با مقایسه دو طرف رابطه داریم:

۶- گزینه «۱» برای مخلوط گازها، جرم مولی متوسط از رابطه روبه‌رو محاسبه می‌شود:

$$M = x_A M_A + x_B M_B$$

مجموع کسر مولی برابر یک می‌باشد، بنابراین با جایگذاری x_B برحسب x_A در رابطه‌ی \bar{M} خواهیم داشت:

$$x_A + x_B = 1 \Rightarrow x_B = 1 - x_A$$

$$M = x_A M_A + (1 - x_A) M_B = x_A M_A + M_B - x_A M_B = x_A (M_A - M_B) + M_B$$

$$x_A (M_A - M_B) = M - M_B \Rightarrow x_A = \frac{M - M_B}{M_A - M_B}$$

براساس رابطه‌ی گاز ایده‌آل خواهیم داشت:

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \quad (n=1) \Rightarrow V = \frac{RT}{P}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \rightarrow m = \rho V = \rho \frac{RT}{P} \Rightarrow x_A = \frac{1}{M_A - M_B} \left(\frac{\rho RT}{P} - M_B \right)$$

۷- گزینه «۳» برای محاسبه ویسکوزیته گازها از رابطه مقابل استفاده می‌شود:

$$\eta = \frac{1}{2} d \bar{V} \lambda$$

\bar{V} : سرعت متوسط حرکت ذرات است که برابر است با:

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{\lambda RT}{\pi M}}$$

λ : مسافتی است که هر ذره بین دو برخورد متوالی، آزادانه طی می‌کند:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 N^*}$$

d : دانسیته گاز می‌باشد. با در نظر گرفتن این روابط در رابطه ویسکوزیته، در می‌یابیم که ویسکوزیته یک گاز ایده‌آل با جذر دما نسبت مستقیم دارد و به فشار وابسته نیست.

۸- گزینه «۴»

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{RT\bar{V}} = \frac{1}{1 - \frac{b}{\bar{V}}} - \frac{a}{RT\bar{V}}$$

با بسط $(1 - \frac{b}{\bar{V}})^{-1}$ خواهیم داشت:

$$Z = 1 + \frac{b}{\bar{V}} - \left(\frac{b}{\bar{V}}\right)^2 + \dots - \frac{a}{RT\bar{V}}$$

با توجه به کوچک بودن $\frac{b}{\bar{V}}$ بسط را ادامه نمی‌دهیم و داریم:

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{\bar{V}} - \frac{b^2}{\bar{V}^2}$$

با مقایسه رابطه به دست آمده با رابطه صورت سؤال، $Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2}$ ، خواهیم داشت:

$$Z = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{\bar{V}} - \frac{b^2}{\bar{V}^2} \xrightarrow{\text{ضرایب } \frac{1}{\bar{V}} \text{ را مساوی قرار می‌دهیم}} \frac{B}{\bar{V}} = \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{\bar{V}} \Rightarrow B = b - \frac{a}{RT}$$

۹- گزینه «۲» معادله حالت ویریا به صورت $P = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots\right)$ می‌باشد. ضرایب $B(T)$ و $C(T)$ ضرایب دوم و سوم ویریا

نامیده می‌شوند که به دما بستگی دارند. ضریب دوم ویریا در اصل مربوط به برهم‌کنش‌های دو ذره‌ای است که افزایش دما بر این برهم‌کنش تأثیر دارد.

۱۰- گزینه «۱» فاکتور تراکم‌پذیری (Z) به صورت $Z = \frac{PV}{RT}$ تعریف می‌شود. معادله حالت گاز حقیقی داده شده را برحسب $\frac{PV}{RT}$ می‌نویسیم:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)V = RT \Rightarrow PV + \frac{a}{V} = RT \Rightarrow \frac{PV}{RT} = 1 - \frac{a}{RTV} \Rightarrow Z = 1 - \frac{a}{RTV}$$

۱۱- گزینه «۱» گاز ایده‌آل گازی است که در آن از نیروهای بین مولکولی صرف‌نظر می‌شود و حجم مولکول‌های گاز صفر در نظر گرفته می‌شود. بنابراین در گاز ایده‌آل باید دما بالا و فشار پایین باشد تا نیروی‌های بین مولکولی به حداقل برسد. اما شرایط معکوس یعنی دمای پایین و فشار بالا سبب می‌شود که گاز بیشترین انحراف را نسبت به حالت ایده‌آل نشان دهد.



۱۲- گزینه «۴» یکی از نتایج نظریه جنبشی مولکولی گازها پدیده نفوذ می‌باشد. اگر روزنه کوچکی در دیواره محفظه‌ای که حاوی گاز است ایجاد کنیم، به طوری که خارج محفظه خلأ باشد، مولکول‌ها از روزنه به سمت خارج حرکت می‌کنند. براساس قانون نفوذ مولکولی گراهام، سرعت نفوذ مولکولی متناسب با عکس مجذور جرم مولی می‌باشد. بر این اساس رابطه بین سرعت نفوذ گازهای متفاوت V و جرم مولکولی گازها M به صورت زیر است:

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \Rightarrow \frac{V_{\text{He}}}{V_{\text{SO}_2}} = \sqrt{\frac{M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{He}}}} = \sqrt{\frac{64}{4}} = \sqrt{16} = 4$$

۱۳- گزینه «۳» یک تکنیک عمومی و مهم جهت مقایسه خواص اشیا عبارت است از ایجاد یک مقیاس اندازه‌گیری استاندارد براساس خاصیت یکسانی که همه اشیا از خود نشان می‌دهند. ثابت‌های بحرانی از مشخصات و خواص منحصر به فرد هر گازی است. بنابراین از این خاصیت به عنوان مبنایی برای مقایسه استاندارد می‌توان استفاده نمود. بر این اساس می‌توان متغیرهای کاهش یافته را از تقسیم مقدار واقعی کمیت‌های فشار، دما و حجم بر مقادیر ثابت‌های بحرانی تعریف کرد. گازهای حقیقی در حجم‌های کاهش یافته و دمای کاهش یافته یکسان، فشار کاهش یافته یکسانی از خود نشان می‌دهند که این اصل بیانگر قانون حالات متناظر است.

۱۴- «هیچکدام از گزینه‌ها صحیح نیست.» براساس رابطه $PV = nRT \Rightarrow PV = \frac{m}{M}RT$ خواهیم داشت:

$$P \times 3 = \frac{0.225}{20/18} \times 0.82 \times 122 \Rightarrow P = 0.372 \text{ atm}$$

$$\frac{dN}{N} = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2KT}\right) 4\pi V^2 dv \quad \text{۱۵- گزینه «۲»}$$

با قرار دادن $E = \frac{1}{2}mV^2$ در رابطه‌ی توزیع ماکسول - بولتزمن، توزیع انرژی مولکولی به صورت زیر بدست می‌آید:

$$\frac{dN}{N} = 2 \left(\frac{E}{\pi(KT)}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dE = \frac{2\sqrt{E}}{\sqrt{\pi}(KT)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dE$$

$$PV = nRT, \quad n = \frac{m}{M} \quad PV = \frac{m}{M}RT \Rightarrow PM = \frac{m}{V}RT \Rightarrow PM = dRT \Rightarrow M = \frac{d}{P}RT \quad \text{۱۶- گزینه «۱»}$$

۱۷- گزینه «۲» بالاترین دمایی که گاز و مایع می‌توانند توأمأ وجود داشته باشند، دمای بحرانی نامیده می‌شود.

۱۸- گزینه «۲» بیان صحیح قانون حالات متناظر می‌باشد که انحراف گازها از رفتار ایده‌آل با متغیرهای کاهش یافته برابر، یکسان است.

$$0.948 \times M = 1/5 \times 0.82 \times 223 \Rightarrow M = 42 \text{ gr} \quad \text{۱۹- گزینه «۱» با استفاده از رابطه } PM = dRT, \text{ وزن مولکولی گاز قابل محاسبه می‌باشد:}$$

$$PM = dRT \Rightarrow 0.5 \times M = 0.916 \times 0.82 \times 273 \Rightarrow M = 43.9 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} \quad \text{۲۰- گزینه «۲» براساس رابطه روبه‌رو داریم:}$$

$$P_{id} = \frac{RT}{V_m} \quad P_{vdw} = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{۲۱- گزینه «۲» براساس روابط گاز ایده‌آل و گاز وان‌دروالس، داریم:}$$

$$P_{id} = \frac{0.82 \times 300}{2/46} = 10 \text{ atm}, \quad P_{vdw} = \frac{0.82 \times 300}{2/46 - (60 \times 10^{-3})} - \frac{6.0516}{(2/46)^2} = 9.25 \text{ atm} \Rightarrow \frac{P_{vdw}}{P_{id}} = \frac{9.25}{10} = 0.925$$

۲۲- گزینه «۱» با توجه به معادله حالت گاز حقیقی در صورت مسأله و معادله گاز ایده‌آل، داریم:

$$P(V-b) = RT \Rightarrow P_{rel} = \frac{RT}{V - \frac{b}{V}}$$

فشار ۱ مول گاز حقیقی داده شده:

$$PV = nRT \Rightarrow P_{id} = \frac{RT}{V}$$

فشار ۱ مول گاز ایده‌آل:

$$P_{rel} = \frac{P_{id}}{1 - \frac{b}{V}} \Rightarrow \frac{P_{rel}}{P_{id}} = \frac{1}{1 - \frac{b}{V}} \xrightarrow{\frac{b}{V} = 0.1} \frac{P_{rel}}{P_{id}} = \frac{1}{1 - 0.1} = \frac{1}{0.9} = 1.11$$

با قراردادن $P_{id} = \frac{RT}{V}$ در رابطه فشار گاز حقیقی، خواهیم داشت:

۲۳- گزینه «۱» فشار گاز وان‌دروالس براساس رابطه زیر بدست می‌آید:

$$P_{vdw} = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{0.082 \times 300}{10 - 0.1} - \frac{10}{(10)^2} = 2.48 - 0.1 = 2.38 \text{ atm}$$

۲۴- گزینه «۲» مجموع کسر مولی اجزاء مخلوط برابر ۱ می‌باشد:

$$x_{He} + x_{Ar} = 1 \Rightarrow x_{Ar} = 1 - x_{He}$$

$$x_{He} M_{He} + x_{Ar} M_{Ar} = 32/8$$

جرم ۱ مول مخلوط ۳۲/۸ گرم است. بنابراین:

$$x_{He}(4) + (1 - x_{He})(40) = 32/8 \Rightarrow 4x_{He} + 40 - 40x_{He} = 32/8 \Rightarrow -36x_{He} = -7/2 \Rightarrow x_{He} = \frac{7/2}{36} = 0.1$$

۲۵- گزینه «۲» فاصله ترازهای انتقالی و چرخشی به گونه‌ای است که در دماهای معمولی میزان قابل توجهی از ذرات برانگیخته می‌شوند و در حالت برانگیخته هستند. فاصله ترازهای ارتعاشی به گونه‌ای است (زیاد است) که در دماهای معمولی تقریباً همه ذرات در حالت پایه هستند.

$$N_f: \left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ تعداد درجات آزادی انتقالی} \\ 2 \text{ تعداد درجات آزادی چرخشی} \\ 6 - 5 = 1 \text{ تعداد درجات آزادی ارتعاشی} \end{array} \right.$$

کل درجات آزادی: $3N = 3 \times 2 = 6$

۲۶- گزینه «۳» معادله حالت گاز A به صورت زیر است که نشان می‌دهد معادله گاز کامل نیست:

$$A: PV + \frac{a}{V} = RT \rightarrow \frac{PV}{RT} = 1 - \frac{a}{RTV} \rightarrow P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$$

معادله فوق شبیه معادله گاز حقیقی وان‌دروالس است که $\frac{a}{V^2}$ نشان‌دهنده این است که نیروی جاذبه غالب است و وقتی در گاز حقیقی نیروی جاذبه غالب

باشد، انرژی داخلی با افزایش حجم افزایش می‌یابد. یعنی:

$$B: PV' - Pb = RT \rightarrow \frac{PV'}{RT} = 1 + \frac{Pb}{RT} \rightarrow Z = 1 + \frac{Pb}{RT} > 1$$

معادله گاز B نیز شبیه معادله گاز حقیقی ویرال است:

وقتی فاکتور تراکم‌پذیری بزرگ‌تر از یک باشد ($Z > 1$)، نیروی دافعه غالب است و در گاز حقیقی که نیروی دافعه غالب باشد، بر اثر انبساط گاز انرژی

داخلی کاهش می‌یابد، یعنی:

$$\Delta U_B < 0$$



فصل دوم

«ترمودینامیک»

تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل دوم

کله ۱- به کدام علت تمام گرما به کار تبدیل نمی‌شود؟
 (۱) تغییرات انرژی آزاد گیبس (۲) تولید آنتروپی (۳) تولید انرژی (۴) کاهش انرژی داخلی (سراسری ۷۵)

کله ۲- برای فرآیند همدمای گاز ایده‌آل کدام عبارت برابر است با صفر:
 (۱) $(\frac{\partial H}{\partial P})_T$ (۲) $(\frac{\partial S}{\partial P})_T$ (۳) $(\frac{\partial G}{\partial P})_T$ (۴) $(\frac{\partial A}{\partial V})_T$ (سراسری ۷۵)

کله ۳- برای اینکه در واکنش تعادلی $AB(g) \rightleftharpoons A(g) + B(g)$ با $K_p = 0.06$ تعداد مول‌های گونه A، B و AB برابر شود، فشار تعادلی برحسب bar باید چقدر باشد؟
 (۱) 0.06 (۲) 0.12 (۳) 0.18 (۴) 1.00 (سراسری ۷۵)

کله ۴- ضریب ژول-تامسون (μ_{JT}) گازی با معادله حالت $PV = RT(b + P)$ چه رابطه‌ای با صفر دارد؟
 (۱) بزرگتر (۲) کوچکتر (۳) بزرگتر و مساوی (۴) مساوی (سراسری ۷۵)

کله ۵- ضریب تراکم‌پذیری همدمای یک گاز ایده‌آل برابر است با:
 (۱) $\frac{1}{P}$ (۲) $\frac{R}{P}$ (۳) $\frac{R}{V}$ (۴) $\frac{P}{V}$ (سراسری ۷۵)

کله ۶- آنتروپی یک جسم بلوری کامل و خالص در صفر درجه سانتیگراد، برطبق قانون سوم ترمودینامیک همواره چگونه است؟
 (۱) صفر (۲) مخالف صفر (۳) منفی (۴) مثبت (سراسری ۷۵)

کله ۷- گرمای تبخیر بنزن برابر است با $30.735 \frac{kJ}{mol}$. نقطه جوش عادی بنزن تقریباً چند درجه سانتیگراد است؟
 (۱) ۶۲ (۲) ۷۰ (۳) ۷۷ (۴) ۸۶ (سراسری ۷۵)

کله ۸- مقدار کار مبادله شده برای تبدیل 100 kg آلومینیوم جامد به مایع تحت فشار ثابت 1 atm چند g.lit.atm است؟ (چگالی‌های آلومینیوم مایع و جامد بر حسب g.cm^3 به ترتیب 2.38 و 2.70 است.)
 (۱) ۳/۲۰ (۲) ۴/۹۸ (۳) ۳۲/۰۰ (۴) ۴۹/۸۰ (سراسری ۷۶)

کله ۹- حداکثر بازدهی یک ماشین گرمایی برگشت‌پذیر که با بخار جیوه بین 380 و 500 (°C) کار می‌کند، چقدر است؟
 (۱) 0.25 (۲) 0.51 (۳) 0.60 (۴) 0.87 (سراسری ۷۶)

کله ۱۰- تغییر آنتروپی بر اثر انبساط همدمای یک مول گاز واندروالس از V_i به V_f بر حسب R کدام است؟
 (۱) $\ln \frac{V_f - b}{V_i - b}$ (۲) $\ln \frac{V_i - b}{V_f - b}$ (۳) $\ln \frac{V_f}{V_i}$ (۴) $\ln \frac{V_i}{V_f}$ (سراسری ۷۶)

کله ۱۱- با توجه به داده‌های زیر، انرژی داخلی استاندارد تشکیل CO در دمای 298 K چند کیلوکالری بر مول است؟
 (۱) -۲۶/۷۱ (۲) -۲۴/۴۱ (۳) ۲۴/۴۱ (۴) ۲۶/۷۱
 $C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H_{298}^\circ = -94.05 \text{ kcal.mol}^{-1}$
 $CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \quad \Delta H_{298}^\circ = -67.164 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (سراسری ۷۶)

کله ۱۲- تغییر انرژی داخلی گازی با معادله حالت $PV = aT^2$ طی فرآیند ژول-تامسون از دمای T_1 به T_2 کدام است؟
 (۱) صفر (۲) $a(T_2 - T_1)^2$ (۳) $a(T_2^2 - T_1^2)$ (۴) $a(T_2^2 - T_1^2)$ (سراسری ۷۶)

(سراسری ۷۶)

۱۳- کدام یک از مشتقات، بیانگر پتانسیل شیمیایی نیست؟

$$(1) (\partial U / \partial n_i)_{S, V, n_j} \quad (2) (\partial A / \partial n_i)_{T, V, n_j} \quad (3) (\partial H / \partial n_i)_{S, P, n_j} \quad (4) (\partial G / \partial n_i)_{T, V, n_j}$$

(سراسری ۷۶)

۱۴- کمیت $(\partial H / \partial P)_T$ برابر کدام است؟

$$(1) V + T(\partial S / \partial P)_V \quad (2) V - T(\partial S / \partial P)_T \quad (3) V(1 - \alpha T) \quad (4) V(1 + \alpha T)$$

(سراسری ۷۶)

۱۵- کمیت $(\partial U / \partial V)_T$ برای یک گاز واندروالس برابر کدام است؟

$$(1) \frac{-RT}{(\bar{V} - b)} \quad (2) \frac{RT}{(\bar{V} - b)} \quad (3) -\frac{a}{\bar{V}^2} \quad (4) \frac{a}{\bar{V}^2}$$

(سراسری ۷۷)

۱۶- در گرم کردن یک گاز ایده آل:

(۱) تغییر آنتروپی در فشار ثابت، بیشتر از تغییر در حجم ثابت است.

(۲) تغییر آنتروپی در فشار ثابت، کمتر از تغییر در حجم ثابت است.

(۳) تغییر آنتروپی در فشار ثابت، برابر با تغییر در حجم ثابت است.

(۴) تغییر آنتروپی در فشار و حجم ثابت، برابر صفر می‌باشد.

(سراسری ۷۷)

۱۷- هرگاه یک مول $H_2O(l)$ در دمای $105^\circ C$ و فشار 1 atm به طور برگشت‌ناپذیر تبخیر گردد، آن‌گاه:

$$(1) \Delta S_{univ} > 0, \Delta S_{surr} < 0, \Delta S_{sys} > 0$$

$$(2) \Delta S_{univ} < 0, \Delta S_{surr} = 0, \Delta S_{sys} > 0$$

$$(3) \Delta S_{univ} > 0, \Delta S_{surr} > 0, \Delta S_{sys} > 0$$

$$(4) \Delta S_{univ} < 0, \Delta S_{surr} > 0, \Delta S_{sys} < 0$$

(سراسری ۷۷)

۱۸- یک مشاهده مهم در چرخه کارنو عبارتست از:

$$(1) \sum_{cycle} q = 0 \quad (2) \sum_{cycle} \frac{q}{T} = 0 \quad (3) \sum_{cycle} w = 0 \quad (4) \sum_{cycle} Tq = 0$$

(سراسری ۷۷)

۱۹- هرگاه یک گاز ایده آل به طور آدیاباتیک بر حسب فشار خارجی ثابت منبسط گردد، کدام یک از خواص سیستم افزایش می‌یابد؟

(۱) S (آنتروپی) (۲) E (انرژی داخلی) (۳) T (دما) (۴) H (انتالپی)

(سراسری ۷۷)

۲۰- در کدام یک از فرآیندهای زیر ΔG برابر صفر است؟

(۱) یخ در $0^\circ C$ و یک bar ذوب شود.

(۲) یک گاز غیرایده آل تحت انبساط ژول - تامسون

(۳) یک فرآیند آدیاباتیک در حجم ثابت

(۴) در سه مورد بالا

(سراسری ۷۷)

۲۱- کدام یک از تعاریف زیر، تعریف دقیق ثابت تعادل ترمودینامیکی است؟ (P فشار، a فعالیت، γ ضریب فعالیت، X کسر مولی و v_i ضریب استوکیومتری است).

$$(1) K = \prod_i \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{v_i} \quad (2) K = \prod_i X^{v_i} \quad (3) K = \prod_i a_i^{v_i} \quad (4) K = \prod_i \gamma^{v_i}$$

(سراسری ۷۷)

۲۲- کدام یک از روابط زیر با رابطه مقابل برابر است؟ $(\frac{\partial S}{\partial P})_T$

$$(1) \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_H \quad (2) -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3) \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (4) \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

(سراسری ۷۷)

۲۳- آنتروپی محاسبه شده بعضی از مواد در شرایط معمولی با آنتروپی محاسبه شده از قانون سوم مطابقت ندارد. علت این است که:

(۱) آنتروپی این مواد در $0K$ ، برابر با صفر است.

(۲) آنتروپی این مواد در $0K$ ، صفر نیست.

(۳) آنتروپی محاسبه شده از دقت کافی برخوردار نیست.

(۴) در محدوده دمایی $0 - 298K$ حداقل یک انتقال فاز وجود دارد.

(سراسری ۷۸)

۲۴- برای یک مقدار ثابت از گاز ایده آل حاصلضرب PV:

(۱) در یک فرآیند ایزوله (منزوی) ثابت است.

(۲) در فرآیند آدیاباتیک ثابت است.

(۳) در حین هر فرآیندی ثابت است.

(۴) در حین فرآیندهای همدمای ثابت است.



۲۵- یک مول از $H_2O(g)$ در دمای $373K$ و فشار یک اتمسفر به طور برگشت پذیر به $H_2O(l)$ در دمای $298K$ و فشار یک اتمسفر تبدیل می گردد، برای این فرآیند:

(سراسری ۷۸)

$$q = \Delta H \quad (1) \quad q = -w \quad (2) \quad q = 0 \quad (3) \quad w = 0 \quad (4)$$

۲۶- عبارت $\int_1^2 dq/T$ برابر مساحت زیر منحنی کدام یک از منحنی های زیر می باشد؟

(سراسری ۷۸)

$$S \text{ بر حسب } q \quad (1) \quad \frac{1}{T} \text{ بر حسب } q \quad (2) \quad q \text{ بر حسب } \frac{1}{T} \quad (3) \quad T \text{ بر حسب } q \quad (4)$$

۲۷- برای انبساط همدمای یک گاز کامل رابطه تغییر آنتروپی $(\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1})$:

(سراسری ۷۸)

- (۱) این رابطه را اصلاً در مورد گاز کامل نمی توان استفاده کرد.
 (۲) فقط برای فرآیند برگشت ناپذیر صادق است.
 (۳) فقط برای فرآیند برگشت پذیر صادق است.
 (۴) هم برای فرآیند برگشت پذیر و هم برگشت ناپذیر صادق است.

۲۸- دمای وارونگی دمایی است که در آن:

(سراسری ۷۸)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H < 0 \quad (1) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H > 0 \quad (2) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = 0 \quad (3) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \geq 0 \quad (4)$$

۲۹- با توجه به اینکه $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ و $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ برابر است با:

(سراسری ۷۸)

$$TV \frac{\alpha}{\beta^2} \quad (1) \quad TV \frac{\alpha^2}{\beta} \quad (2) \quad \frac{\beta}{\alpha} \quad (3) \quad \frac{\beta}{\alpha} \quad (4)$$

۳۰- کدام یک از معادلات زیر متعلق به مجموعه قانون اول و دوم ترمودینامیک می باشد؟

(سراسری ۷۸)

$$dE = SdP + dw \quad (1) \quad dE = TdS - PdV \quad (2) \quad dE = TdS - VdP \quad (3) \quad dE = SdP + PdV \quad (4)$$

۳۱- یک مول گاز آرگون را به طور آدیاباتیکی و برگشت ناپذیر از فشار محیط تا فشار نهایی 12 اتمسفر متراکم نموده ایم. با دانستن آنکه دمای اولیه گاز $25^\circ C$ باشد دمای نهایی عبارت است از:

(سراسری ۷۸)

$$298/15K \quad (1) \quad 300/15K \quad (2) \quad 393/2K \quad (3) \quad 417/2K \quad (4)$$

۳۲- با افزودن یک گاز بی اثر به یک واکنش گازی در حال تعادل از نوع $mA(g) \rightleftharpoons nB(g)$ در دما و حجم ثابت (گازها را ایده آل فرض کنید):

(سراسری ۷۸)

- (۱) اثری بر روی تعادل ندارد.
 (۲) بستگی به مقادیر m و n دارد.
 (۳) تعادل به سمت راست جابه جا می شود.
 (۴) تعادل به سمت چپ جابه جا می شود.

۳۳- برای یک فرآیند غیر برگشتی:

(سراسری ۷۸)

- (۱) ΔS کل مثبت و ΔS سیستم منفی است.
 (۲) کل ΔS مثبت است اما ΔS سیستم می تواند مثبت، منفی یا صفر باشد.
 (۳) کل ΔS مثبت و سیستم ΔS مثبت است.
 (۴) کل ΔS مثبت و سیستم ΔS منفی است.

۳۴- کدام یک از محدودیت های زیر اجازه نمی دهد که بتوان زمان را به عقب بازگردانید؟

(سراسری ۷۸)

$$\text{انرژی} \quad (1) \quad \text{آنتروپی} \quad (2) \quad \text{آنتالپی} \quad (3) \quad \text{کار} \quad (4)$$

۳۵- هرگاه یک گاز ایده آل با یک گاز ایده آل دیگر در فشار و دمای یکسان مخلوط گردد، بدون آنکه واکنش شیمیایی صورت گیرد، کدام یک از گزینه های زیر صحیح می باشد؟

(سراسری ۷۸)

$$\Delta S < 0, \Delta G < 0 \quad (1) \quad \Delta S > 0, \Delta G > 0 \quad (2) \quad \Delta S > 0, \Delta G < 0 \quad (3) \quad \Delta S < 0, \Delta G > 0 \quad (4)$$

۳۶- در یک تحول آدیاباتیکی برگشت پذیر گاز ایده آل از مرحله ۱ تا ۲ کدام رابطه زیر برابر نسبت $\frac{T_2}{T_1}$ می باشد؟ (R ثابت گاز ایده آل) (سراسری ۷۹)

$$\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\bar{C}_P}{R}} \quad (1) \quad \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{R}{\bar{C}_P}} \quad (2) \quad \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{\bar{C}_V}{R}} \quad (3) \quad \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{\bar{C}_V}} \quad (4)$$

(سراسری ۷۹)

۳۷- بر مبنای رابطه $P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ کدام گزینه صحیح است؟

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = 0 \quad (۴) \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (۳) \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (۲) \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V \quad (۱)$$

(سراسری ۷۹)

۳۸- تغییر پتانسیل شیمیایی هر جزء با دما در فشار و ترکیب ثابت، برابر است با:

$$\begin{aligned} (۱) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ (۲) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S + \Delta S \\ (۳) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S - \Delta S \\ (۴) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S + \Delta S \end{aligned}$$

(سراسری ۷۹)

۳۹- چرا در دماهای معمولی آنتروپی مطلق گاز NO_2 ، حدود $5 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ بیشتر از آنتروپی مطلق گاز N_2O است؟

$$\begin{aligned} (۱) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ (۲) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S + \Delta S \\ (۳) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S - \Delta S \\ (۴) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S + \Delta S \end{aligned}$$

(سراسری ۷۹)

۴۰- کار انجام شده توسط سیستم در کدام فرآیند بیشتر است؟

$$\begin{aligned} (۱) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ (۲) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S + \Delta S \\ (۳) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S - \Delta S \\ (۴) \quad \Delta G &= \Delta H - T\Delta S + \Delta S \end{aligned}$$

(سراسری ۷۹)

۴۱- کدام گزینه برای انبساط آدیاباتیک برگشتناپذیر گاز ایده آل صحیح است؟

$$\begin{aligned} (۱) \quad \Delta S &= 0, \Delta S_{\text{محیط}} = 0, \Delta S_{\text{سیستم}} = 0 \\ (۲) \quad \Delta S &= 0, \Delta S_{\text{محیط}} = 0, \Delta S_{\text{سیستم}} > 0 \\ (۳) \quad \Delta S &= 0, \Delta S_{\text{محیط}} = 0, \Delta S_{\text{سیستم}} < 0 \\ (۴) \quad \Delta S &= 0, \Delta S_{\text{محیط}} > 0, \Delta S_{\text{سیستم}} > 0 \end{aligned}$$

(سراسری ۷۹)

۴۲- برای واکنش تعادلی گازی $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ ، K_p واکنش، در صورتی مستقل از دماست که:

$$\begin{aligned} (۱) \quad \Delta C_p &= 0 \quad \Delta H^\circ \text{ واکنش مستقل از دما باشد.} \\ (۲) \quad \Delta H^\circ &= 0 \quad \Delta H^\circ \text{ واکنش صفر باشد.} \\ (۳) \quad \Delta H^\circ &= 0 \quad \Delta H^\circ \text{ واکنش مستقل از دما باشد.} \\ (۴) \quad \Delta S^\circ &= 0 \quad \Delta S^\circ \text{ واکنش صفر باشد.} \end{aligned}$$

(سراسری ۷۹)

۴۳- در یک سیستم باز، کدام یک از روابط زیر معیار درستی در تعیین خودبخودی بودن یک تحول است؟

$$\begin{aligned} (۱) \quad (dG)_{V,E} &\leq 0 \quad (۲) \quad (dE)_{V,S} \leq 0 \\ (۳) \quad (dA)_{V,S} &\leq 0 \quad (۴) \quad (dH)_{P,T} \leq 0 \end{aligned}$$

(سراسری ۸۰)

۴۴- ظرفیت گرمایی جامدات غیرفلزی در حوالی صفر مطلق، با دما چه رابطه‌ای دارد؟

$$\begin{aligned} (۱) \quad T^{-1} & \quad (۲) \quad T \\ (۳) \quad T^3 & \quad (۴) \quad T^3 \end{aligned}$$

۴۵- موقعی که ۳ مول اکسیژن در فشار ثابت $3/25 \text{ atm}$ حرارت داده شود، درجه حرارت از 26°K به 285 K افزایش می‌یابد. ظرفیت گرمایی

(آزاد ۸۰)

مولی اکسیژن در فشار ثابت فوق برابر $29/4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ است. مقدار ΔE را محاسبه کنید.

$$\begin{aligned} (۱) \quad \Delta E &= 1/58 \text{ kJ} \quad (۲) \quad \Delta E = 15/8 \text{ kJ} \\ (۳) \quad \Delta E &= -1/58 \text{ kJ} \quad (۴) \quad \Delta E = -13/5 \text{ kJ} \end{aligned}$$

۴۶- به ۵ مول گاز ایده آل امکان داده می‌شود تا به صورت برگشتناپذیر از فشار آغازی 12 atm به فشار 1 atm و در دمای ثابت 25°C منبسط

شود. توجه داشته باشید که در طی انبساط برگشتناپذیر، فشار خارجی به مقدار بی‌نهایت کوچکی از فشار گاز کمتر باشد. در این انبساط چه مقدار گرما

(آزاد ۸۰)

توسط گاز جذب شده است؟

$$\begin{aligned} (۱) \quad -59278 \text{ J} & \quad (۲) \quad 59278 \text{ J} \\ (۳) \quad -59/278 \text{ J} & \quad (۴) \quad +592/78 \text{ J} \end{aligned}$$

۴۷- ضریب فوگاسیته یک گاز معینی در دمای 200 K و فشار 5 bar برابر $0/72$ است. اختلاف پتانسیل شیمیایی را از یک گاز کامل در چنین

(آزاد ۸۰)

شرایطی بدست آورید.

$$\begin{aligned} (۱) \quad 0/55 \text{ kJ mol}^{-1} & \quad (۲) \quad -2/5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ (۳) \quad -0/55 \text{ kJ mol}^{-1} & \quad (۴) \quad 1/25 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(آزاد ۸۰)

۴۸- در یک فرآیند ترمودینامیکی دلخواه از حالت A تا حالت B کدام رابطه زیر درست است؟

$$\begin{aligned} (۱) \quad \Delta S &= \int_A^B \frac{dq}{T} \\ (۲) \quad \Delta S &= \int_A^B \frac{dq}{T} \\ (۳) \quad \Delta S &\geq \int_A^B \frac{dq}{T} \\ (۴) \quad \Delta S &< \int_A^B \frac{dq}{T} \end{aligned}$$



۴۹- مقدار $(\frac{dG}{dV})_T$ برابر است با: (آزاد ۸۰)

$$V \quad (۴) \quad \left(\frac{dS}{dT}\right)_V \quad (۳) \quad V\left(\frac{dP}{dV}\right)_T \quad (۲) \quad \left(\frac{dP}{dV}\right)_T \quad (۱)$$

۵۰- ضریب ژول - تامسون، μ_J و $\mu_E = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$ تعریف می‌شود. $\mu_J C_V$ برابر است با: (آزاد ۸۰)

$$P - \frac{\alpha T}{T} \quad (۴) \quad k_T - \frac{\alpha P}{T} \quad (۳) \quad 1 - PT \quad (۲) \quad P - \frac{k_T T}{\alpha} \quad (۱)$$

۵۱- انرژی استاندارد گیبس واکنش ایزومری شدن سیس-۲- پنتن به ترانس-۲- پنتن در دمای 400K برابر $-3/67\text{ kJ mol}^{-1}$ است. ثابت تعادل واکنش را بدست آورید. (آزاد ۸۰)

$$3/01 \times 10^{-2} \quad (۴) \quad 4/5 \times 10^{-2} \quad (۳) \quad 3/01 \times 10^{-2} \quad (۲) \quad 3/01 \quad (۱)$$

۵۲- فرآیند سوختن متان را در نظر بگیرید $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (g، گاز، l = مایع). اگر این فرآیند در حجم ثابت و دمای

300K صورت گیرد، و طی آن $2/0\text{ kcal}$ گرما آزاد شود، قدر مطلق ΔH واکنش چند کیلوکالری است؟ (گازها ایده آل فرض شوند. $R = 2 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$)

(سراسری ۸۱)

$$3/2 \quad (۴) \quad 2/0 \quad (۳) \quad 1/2 \quad (۲) \quad 0/8 \quad (۱)$$

۵۳- یک مول آب در دمای T_1 را با یک مول آب در دمای T_2 به طور آدیاباتیک در فشار ثابت مخلوط می‌کنیم. تغییر آنتروپی برابر است با:

(سراسری ۸۱)

C_p مستقل از دما فرض شود. آب در هر دو مورد به صورت مایع است.)

$$2C_p \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{\sqrt{T_1 T_2}}\right) \quad (۴) \quad 2C_p \ln\frac{T_1 + T_2}{2} \quad (۳) \quad C_p \ln\frac{T_2}{T_1} \quad (۲) \quad \text{صفر} \quad (۱)$$

۵۴- چنانچه گرمای ذوب یک مول یخ q باشد، آن گاه برای تبدیل یک مول آب به یخ در $273/15\text{ K}$ و 1 atm ، تغییر آنتروپی مطابق کدام گزینه است؟ (سراسری ۸۱)

$$\frac{q}{273/15} \quad (۴) \quad \frac{q}{273/15} \quad (۳) \quad \frac{q}{273/15} \quad (۲) \quad -\frac{q}{273/15} \quad (۱)$$

۵۵- با فرض آنکه چگالی مولی یک مایع تراکم‌ناپذیر ρ باشد، تغییر پتانسیل شیمیایی آن طی یک تراکم همدم از فشار P_1 به P_2 برابر است با: (سراسری ۸۱)

$$\rho(P_2 - P_1) \quad (۴) \quad \frac{P_2 - P_1}{\rho} \quad (۳) \quad \frac{P_1 - P_2}{\rho} \quad (۲) \quad \rho(P_2 - P_1) \quad (۱)$$

۵۶- دو سیستم A و B را در نظر بگیرید: سیستم A شامل 10 g آهن در دمای 300K و 10 g آهن در دمای 500K است که از پهلوی به یکدیگر متصل‌اند و سیستم B شامل 20 g آهن در دمای 400K می‌باشد. آنتروپی دو سیستم نسبت به یکدیگر چگونه هستند؟ (سراسری ۸۱)

$$S_A > S_B \quad (۱) \quad S_A = S_B \quad (۲) \quad S_A < S_B \quad (۳) \quad \text{قابل پیش‌بینی نیستند.} \quad (۴)$$

(آزاد ۸۱)

۵۷- تحول برگشت‌پذیر تحولی است که:

- (۱) نیروی محرک و نیروی مقاوم اختلاف زیادی دارند.
 (۲) اختلاف دمای محیط و سیستم زیاد است.
 (۳) نیروی محرک و نیروی مقاوم تفاوت زیادی ندارند.
 (۴) گرمای مبادله شده بین محیط و سیستم کند نیست.

(آزاد ۸۱)

۵۸- کدام یک از روابط زیر ضریب ژول - تامسون را نشان می‌دهد؟

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad (۴) \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \quad (۳) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_H \quad (۲) \quad \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \quad (۱)$$

(آزاد ۸۱)

۵۹- در آزمایش ژول در مورد گازهای کامل $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ برابر است با:

$$\frac{T}{R} \quad (۴) \quad \text{صفر} \quad (۳) \quad \frac{R}{T} \quad (۲) \quad R \quad (۱)$$

(آزاد ۸۱)

کله ۶۰- در انبساط یک گاز در دو حالت ایزوترم و آدیاباتیکی:

(۱) افت فشار برای مقدار معینی از انبساط برای تحول آدیاباتیکی کمتر از تحول ایزوترم است.

(۲) در تحول ایزوترم کار از محیط خارج جذب می‌شود و دما ثابت می‌ماند.

(۳) در تحول آدیاباتیکی کار به محیط خارج داده می‌شود تا دما ثابت بماند.

(۴) افت فشار برای مقدار معینی از انبساط برای تحول آدیاباتیکی بیشتر از تحول ایزوترم است.

کله ۶۱- گرمای حاصل از واکنش $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$ در دمای $298K$ در داخل یک پمپ گرماسنج برابر $563500J$ می‌باشد. ΔH اینواکنش برابر است با: $(R = 8/31 J mol^{-1} K^{-1})$

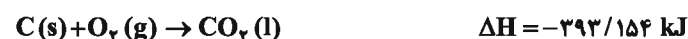
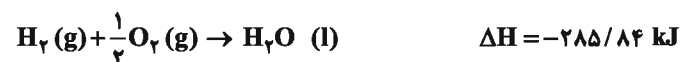
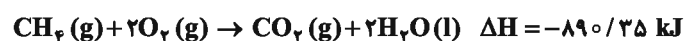
(آزاد ۸۱)

(۱) $-565973J$ (۲) $565973J$ (۳) $561026J$ (۴) $-56106J$ کله ۶۲- در یک واکنش شیمیایی در یک مخلوط گازی ایده‌آل در $500^\circ C$ تعداد مول‌های گاز به اندازه $347 mol$ کاهش می‌یابد. اگر تغییر انرژیدرونی مخلوط گازی طی این واکنش برابر با $23/8 kJ$ باشد، مقدار تغییر آنتالپی مخلوط برابر است با: $(R = 8/31 J mol^{-1} K^{-1})$

(آزاد ۸۱)

(۱) $+21571 kJ$ (۲) $-21571 kJ$ (۳) $+26/0281 kJ$ (۴) $-26/028 kJ$

کله ۶۳- در صورتی که واکنش‌های روبه‌رو را داشته باشیم:



(آزاد ۸۱)

تغییر آنتالپی واکنش $C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$ برابر است با:(۱) $-238/359 kJ$ (۲) $756/039 kJ$ (۳) $1542/341 kJ$ (۴) $-74/84 kJ$

(آزاد ۸۱)

کله ۶۴- دور کارنو از چهار مرحله زیر تشکیل یافته است:

(۱) انبساط آدیاباتیکی برگشت‌پذیر- انبساط ایزوترم برگشت‌پذیر- تراکم آدیاباتیکی برگشت‌پذیر- تراکم ایزوترم برگشت‌پذیر

(۲) انبساط آدیاباتیکی برگشت‌ناپذیر- انبساط ایزوترم برگشت‌ناپذیر- تراکم آدیاباتیکی برگشت‌ناپذیر- تراکم ایزوترم برگشت‌ناپذیر

(۳) انبساط ایزوترم برگشت‌پذیر- انبساط آدیاباتیکی برگشت‌پذیر- تراکم ایزوترم برگشت‌پذیر- تراکم آدیاباتیکی برگشت‌پذیر

(۴) انبساط ایزوترم برگشت‌ناپذیر- انبساط آدیاباتیکی برگشت‌ناپذیر- تراکم ایزوترم برگشت‌ناپذیر- تراکم آدیاباتیکی برگشت‌ناپذیر

(آزاد ۸۱)

کله ۶۵- یک موتور کارنو بین دو دمای $100^\circ C$ و $20^\circ C$ کار می‌کند. بازده این موتور برابر است با:(۱) 60% (۲) 40% (۳) 80% (۴) 8%

(آزاد ۸۱)

کله ۶۶- برای انبساط ایزوترم یک گاز کامل تغییر آنتروپی از رابطه $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ محاسبه می‌شود.

(۱) در صورتی می‌توان به کار برد که فرآیند برگشت‌پذیر باشد.

(۲) در صورتی می‌توان به کار برد که فرآیند برگشت‌ناپذیر باشد.

(۳) در هر فرآیندی اعم از برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر می‌توان به کار برد.

(۴) رابطه بالا را نمی‌توان برای محاسبه تغییر آنتروپی به کار برد.

(سراسری ۸۲)

کله ۶۷- برای واکنش $S_8(s) + \frac{3}{2}O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$ ، کدام عبارت صحیح است؟(۱) $\Delta H = \Delta E + RT$ (۲) $\Delta H = \Delta E - \frac{1}{2}RT$ (۳) $\Delta H = \Delta E - \frac{3}{2}RT$ (۴) $\Delta H = \Delta E + \frac{3}{2}RT$ کله ۶۸- ۱ مول گاز کامل یک اتمی طی یک انبساط آدیاباتیکی برگشت‌پذیر $124/71$ ژول کار انجام می‌دهد. تغییر دمای گاز در این انبساط برحسب

مقیاس سیلسیوس کدام است؟ (ظرفیت گرمایی گاز داده شده با استفاده از اصل تقسیم یکسان انرژی و در نظر گرفتن درجات آزادی حرکتی مولکولی

(آزاد ۸۲)

قابل تخمین است) $(R = 8/314 J mol^{-1} K^{-1})$ (۱) $5/0$ (۲) $10/0$ (۳) $15/0$ (۴) $20/0$



۶۹- فشار روی ۱ لیتر از یک مایع تراکم‌ناپذیر (تقریباً با حجم ثابت) بدون مبادله گرما از ۱ بار به ۱۰۱ بار افزایش می‌یابد. تغییر آنتالپی مایع داده شده در این تراکم برحسب ژول کدام است؟

(آزاد ۸۲)

- (۱) ۱۰۰۰۰ (۲) ۱۵۰۰۰ (۳) ۲۰۰۰۰ (۴) ۲۵۰۰۰

۷۰- اختلاف $(\Delta H^\circ - \Delta U^\circ)$ برای واکنش استاندارد $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ در دمای 300K ، برحسب ژول کدام است؟

(آزاد ۸۲)

- (۱) $-5852/32$ (۲) $2543/00$ (۳) $4742/15$ (۴) $-4988/40$

۷۱- ۱۰۰ گرم آب با دمای 350K در تماس با یک منبع گرمایی با دمای ثابت 300K سرد می‌شود تا با منبع همدم گردد. تغییر آنتروپی منبع برحسب ژول برکلون کدام است؟ (گرمای ویژه آب برابر با $4/184$ ژول بر کلون . گرم می‌باشد)

(آزاد ۸۲)

- (۱) $15/55$ (۲) $25/50$ (۳) $58/85$ (۴) $69/73$

۷۲- یک جسم جامد مولکولی خالص را در دمای صفر کلون در نظر بگیرید. فرض کنید که مولکول این جسم به چهار گونه بتواند در بلور یابد شده جهت‌گیری نماید. با توجه به آن، آنتروپی مولی باقیمانده این جسم در دمای صفر مطلق برحسب ژول بر کلون مول کدام است؟

(آزاد ۸۲)

- (۱) $5/760$ (۲) $8/314$ (۳) $10/333$ (۴) $11/526$

۷۳- کدام تساوی نادرست است؟

(آزاد ۸۲)

- (۱) $\frac{A}{T} - \frac{U}{T} = -S$ (۲) $H - U = PV$ (۳) $dS = \frac{dq}{T}$ (سیستم بسته) (۴) $- (TdS)_{T,P} = dG_{T,P}$

(آزاد ۸۲)

۷۴- کدام تساوی در ردیف روابط ماکسول نمی‌باشد؟

- (۱) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ (۲) $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ (۳) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ (۴) $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$

۷۵- اختلاف $\Delta G - \Delta G^\circ$ یک واکنش در مقطعی از پیشرفت آن و در دمای 300K برابر با $1728/85$ ژول می‌باشد. با توجه به آن، خارج قسمت واکنش، Q_R ، کدام است؟

(آزاد ۸۲)

- (۱) $2/00$ (۲) $3/00$ (۳) $4/00$ (۴) $5/00$

۷۶- گرمای واکنش کلی یک پیل شیمیایی که به طور برگشت‌پذیر عمل می‌کند برابر است با (تمام توابع ترمودینامیکی مربوط به واکنش کلی می‌باشد).

(سراسری ۸۳)

- (۱) ΔU (۲) ΔH (۳) $T\Delta S$ (۴) ΔG

۷۷- آنتالپی مولی تبخیر یک مایع خالص با ازدیاد دما می‌یابد و در دمای بحرانی برابر است با

(سراسری ۸۳)

- (۱) افزایش - مثبت بی‌نهایت (۲) کاهش - منفی بی‌نهایت (۳) افزایش - صفر (۴) کاهش - صفر

۷۸- از سوختن کامل ۱ گرم کربن به شکل گرافیت در اکسیژن در فشار ثابت، $33/125$ کیلوژول گرما آزاد می‌شود. اما از سوختن کامل ۱ گرم کربن به شکل الماس در اکسیژن در شرایط مشابه $33/283$ کیلوژول گرما آزاد می‌شود. در این صورت گرمای مولی تشکیل الماس از گرافیت در شرایط یکسان برحسب کیلوژول کدام است؟

(آزاد ۸۳)

- (۱) $0/158$ (۲) $0/000$ (۳) $33/204$ (۴) $1/896$

۷۹- کدام گزینه در مورد تغییر انرژی درونی، ΔU ، یک سیستم منزوی در حال تحول درست است؟

(آزاد ۸۳)

- (۱) $\Delta U < 0$ (۲) $\Delta U > 0$ (۳) $\Delta U = 0$ (۴) $\Delta U = \Delta H + \Delta(PV)$

۸۰- یک سیستم بسته با دریافت ۱۰۰۰ کالری گرما، ۱۰۰۰ ژول کار انجام می‌دهد. تغییر انرژی درونی آن، ΔU کدام است؟

(آزاد ۸۳)

- (۱) $\Delta U = 0$ (۲) $\Delta U = +3180\text{ J}$ (۳) $\Delta U = +3180\text{ cal}$ (۴) $\Delta U = -761\text{ cal}$

۸۱- فرض کنید یک تابع حالت با علامت Q طبق تساوی $Q = U - PV$ برای یک سیستم بسته در نظر گرفته شود. با توجه به آن، ΔQ در موقعی که فشار روی سیستم به طور آدیاباتیکی و در حجم ثابت از ۱ بار به ۱۰۱ بار افزایش یابد، برحسب ژول کدام است؟ (حجم سیستم ۱ لیتر)

(آزاد ۸۳)

- (۱) ۱۰۰ (۲) ۱۰۰۰ (۳) ۱۰۰۰۰ (۴) ۱۰۰۰۰۰

۸۲- یک سیستم بسته ۳۰۰۰ کالری گرما در دمای ثابت ۳۰۰ K به طور خودبه‌خود از دست می‌دهد. در این صورت ΔS آن با کدام گزینه مطابقت دارد؟ (آزاد ۸۳)

$$\Delta S < -10 \text{ cal K}^{-1} \quad (۴) \quad \Delta S > -10 \text{ cal K}^{-1} \quad (۳) \quad \Delta S = +10 \text{ cal K}^{-1} \quad (۲) \quad \Delta S = -10 \text{ cal K}^{-1} \quad (۱)$$

۸۳- وقتی دمای ۱ مول از یک جامد به مقدار 10°C در فشار ثابت افزایش می‌یابد، انرژی آزاد گیبس آن به مقدار 10 ژول کاهش پیدا می‌کند. در این شرایط آنتروپی مولی این جامد به طور متوسط برحسب $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ کدام است؟ (آزاد ۸۳)

$$100 \quad (۱) \quad 10 \quad (۲) \quad 1 \quad (۳) \quad 0/010 \quad (۴)$$

۸۴- برای یک مول گاز با معادله حالت $P(V-b) = RT$ ، پاسخ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \dots$ کدام است؟ (آزاد ۸۳)

$$\frac{RT}{V-b} \quad (۴) \quad \frac{R}{(V-b)^2} \quad (۳) \quad \frac{RT}{V-b} \quad (۲) \quad \frac{R}{V-b} \quad (۱)$$

۸۵- فشار تعادلی اکسیژن در تعادل $\text{HgO}(s) \rightleftharpoons \text{Hg}(l) + \frac{1}{2}\text{O}_2(g)$ با ثابت تعادل K_p در کدام تساوی صدق می‌کند؟ (آزاد ۸۳)

$$P_{\text{O}_2} = K_p \quad (۱) \quad P_{\text{O}_2} = K_p^{\frac{1}{2}} \quad (۲) \quad P_{\text{O}_2} = K_p^{\frac{2}{3}} \quad (۳) \quad P_{\text{O}_2} = K_p^{\frac{2}{5}} \quad (۴)$$

۸۶- تعادل به شرح مقابل در دمای 1000 K را در نظر بگیرید: $\text{MO}_2(s) \rightleftharpoons \text{M}(s) + \text{O}_2(g)$: $\Delta G_{1000\text{K}}^\circ = -5762/8 \text{ J}$ حال اگر بنا به فرض ضریب فوگاسیته گاز اکسیژن در تعادل داده شده برابر با $0/8$ باشد، آنگاه فشار اکسیژن در تعادل داده شده کدام است؟ (آزاد ۸۳)

$$(R = 8/314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

$$P_{\text{O}_2} = 2/0 \text{ atm} \quad (۱) \quad P_{\text{O}_2} = 2/25 \text{ atm} \quad (۲) \quad P_{\text{O}_2} = 2/5 \text{ atm} \quad (۳) \quad P_{\text{O}_2} = 2/75 \text{ atm} \quad (۴)$$

۸۷- وقتی دمای یک تعادل شیمیایی 300 K به 320 K افزایش می‌یابد، ثابت تعادل ترمودینامیکی آن ۵ برابر می‌شود. با توجه به آن، ΔH° واکنش برای آن برحسب ژول کدام است؟ (آزاد ۸۳)

$$55325 \quad (۱) \quad 66732 \quad (۲) \quad 45050 \quad (۳) \quad 64228 \quad (۴)$$

۸۸- مقدار $\Delta H - \Delta U = ?$ برای یک مول گاز یک اتمی در موقعی که دمای آن از 300 K به 310 K افزایش می‌یابد برحسب ثابت عمومی گاز، R کدام است؟ (آزاد ۸۳)

$$25 \quad (۱) \quad 20 \quad (۲) \quad 15 \quad (۳) \quad 10 \quad (۴)$$

۸۹- فرض کنید ظرفیت گرمایی مولی یک جسم متبلور از دمای 0 K الی دمای $T^* \text{ K}$ در فشار ثابت، از رابطه $C_p = aT^f + bT$ پیروی کند. اگر آنتالپی مولی این بلور در 0 K برابر H_0 فرض شود، عبارت آنتالپی آن در دمای $T^* \text{ K}$ کدام است؟ (آزاد ۸۴)

$$\frac{a}{f} T^{*f} + \frac{b}{2} T^{*2} + H_0 \quad (۴) \quad aT^{*f} + bT^* + H_0 \quad (۳) \quad \frac{a}{f} T^{*f} + \frac{b}{2} T^{*2} + H_0 T^* \quad (۲) \quad \frac{a}{f} T^{*f} + \frac{b}{2} T^{*2} \quad (۱)$$

۹۰- آنتالپی مولی استاندارد تشکیل، ΔH_f° ، برای $\text{C}_7\text{H}_8\text{OH}(g)$ با در نظر گرفتن معلومات داده شده، در شرایط یکسان کدام است؟ (آزاد ۸۴)



$$-235/1 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (۱) \quad -476/92 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (۲) \quad -339/62 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (۳) \quad -250/55 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (۴)$$

۹۱- یک مول گاز کامل یک اتمی در یک انبساط آدیاباتیک برگشت‌ناپذیر شرکت می‌کند و حجمش به دو برابر افزایش می‌یابد. کدام گزینه ΔS گاز در این فرآیند را به درستی بیان می‌کند؟ (آزاد ۸۴)

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (۴) \quad \Delta S = 0 \quad (۳) \quad \Delta S < 0 \quad (۲) \quad \Delta S > 0 \quad (۱)$$



۹۲- کدام گزینه روند تغییر انرژی آزاد گیبس یک نمونه جامد با افزایش دما در فشار ثابت را به درستی بیان می‌کند؟ (آزاد: ۸۴)

(۱) کاهش می‌یابد. (۲) افزایش می‌یابد.

(۳) بستگی میان آن دو خطی است. (۴) متناسب با مربع دما افزایش می‌یابد.

۹۳- خارج قسمت، Q_p ، یک واکنش در فاز گاز حقیقی در مقطعی از پیشرفت خودبخودی آن در دمای ثابت 300K و فشار کل ثابت، نصف ثابت تعادل، K_p ، آن واکنش است. ΔG واکنش در مقطع ذکر شده و در دمای مورد اشاره برحسب J mol^{-1} کدام است؟ (آزاد: ۸۴)

(۱) $-3457/70$ (۲) $-1728/85$ (۳) $-899/25$ (۴) $-10000/0$

۹۴- تعادل $AB(g) \rightleftharpoons A(g) + B(g)$ در فاز گاز ایده‌آل مفروض است. طرف دو تساوی $\frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{d \ln K_c}{dT} = \dots$ برای آن در دمای 400K کدام است؟ (آزاد: ۸۴)

(۱) $0/0125\text{K}^{-1}$ (۲) $0/0025\text{K}^{-1}$ (۳) 400K (۴) 800K

۹۵- از مخلوط کردن ۲ مول A و ۱ مول B در فشار کل ثابت ۱ اتمسفر و دمای ثابت، تعادل $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons A_2B(g)$ در فاز گاز ایده‌آل حاصل می‌شود و درجه پیشرفت واکنش در آن برابر با ۰/۱ است. درجه پیشرفت واکنش در چه فشار کل و در همان دمای ثابت برابر با ۰/۹ خواهد شد؟ (آزاد: ۸۴)

(۱) $25/6\text{ atm}$ (۲) $33/3\text{ atm}$ (۳) $34/7\text{ atm}$ (۴) $40/0\text{ atm}$

۹۶- گرمای نهان تبخیر برم مایع در دمای 298K برابر با $30/907 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ است. آنتالپی استاندارد تشکیل $\text{Br}_2(g)$ چقدر است؟ (سراسری: ۸۵)

(۱) صفر (۲) $15/453$ (۳) $30/907$ (۴) $61/814$

۹۷- تغییرات ظرفیت گرمایی یک واکنش شیمیایی در صفر مطلق برابر صفر است، زیرا: (سراسری: ۸۵)

(۱) $\Delta G = 0$ (۲) $\Delta G \neq \Delta H$ (۳) $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = 0$ (۴) $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta G}{\partial T} \right)_P = 0$

۹۸- ۱ مول گاز کامل با شرکت در یک فرآیند چرخه‌ای (سیکلی) 10000J گرما از یک منبع گرما دریافت می‌کند و ضمن مبادله کار در چند مرحله با دنیای اطراف خود، 7000J گرما به یک منبع سرد پس می‌دهد. کار خالص مبادله شده به وسیله گاز کدام است؟ (آزاد: ۸۵)

(۱) صفر (۲) -3000J (۳) -8500J (۴) $+7000\text{J}$

۹۹- تفاوت میان آنتالپی و انرژی درونی یک لیتر جیوه که در دمای ثابت زیر فشار 100 bar قرار دارد کدام است؟ (آزاد: ۸۵)

(۱) 1000J (۲) 100J (۳) 10000J (۴) 10J

۱۰۰- تغییر آنتروپی ۱ مول گاز کامل وقتی از شرایط T_1 و V_1 به شرایط T_2 و V_2 برده می‌شود برابر با $100 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ است. از سویی اگر تغییر آنتروپی همان ۱ مول گاز برای رفتن از شرایط T_1 و V_1 به شرایط T_2 و V_2 برابر با $80 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ باشد، مقدار $\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ برای آن کدام است؟ $(R = 8/314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$ (آزاد: ۸۵)

(۱) $166/3$ (۲) $11/69$ (۳) $2/75$ (۴) $2/4$

۱۰۱- کدام گزینه ΔG یک سیستم بسته یک جسمی یک فازی را که در یک فرآیند آدیاباتیک برگشت‌پذیر فشار متغیر شرکت می‌کند و دمای آن از T_1 به T_2 می‌رسد به درستی نشان می‌دهد؟ (آزاد: ۸۵)

(۱) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (۲) $\Delta G = \Delta H - S\Delta T$ (۳) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - S\Delta T$ (۴) $\Delta G = T\Delta S - S\Delta T$

۱۰۲- وابستگی انرژی آزاد هلمهولتز، (A) یک سیستم بسته یک جسمی یک فازی با افزایش دما، با کدام گزینه مطابقت دارد؟ (حجم سیستم ثابت است) (آزاد: ۸۵)

(۱) افزایش می‌یابد. (۲) ثابت می‌ماند. (۳) به گستره دمایی بستگی دارد. (۴) کاهش می‌یابد.

۱۰۳- برای یک واکنش در فاز گازی $\Delta H_{\text{فاز}}^{\circ} = -10000 \text{ J}$ و $\Delta C_p = 50 \text{ J K}^{-1}$. با توجه به آن، ΔH° این واکنش در کدام دما تغییر علامت جبری می‌دهد؟

(آزاد ۸۵)

- (۱) ۵۰۰K (۲) ۲۰۰K (۳) ۳۵۰K (۴) ۴۰۰K

۱۰۴- آنتروپی مولی قلع سفید و قلع خاکستری در دماهای معمولی تا حدی متفاوت است. تأثیر کاهش دما روی این تفاوت در حجم ثابت کدام است؟ (آزاد ۸۵)

- (۱) آن را افزایش می‌دهد. (۲) بر آن بی‌تأثیر است. (۳) آن را کاهش می‌دهد. (۴) به گستره دماهای پایین بستگی دارد.

۱۰۵- تعادل $\text{AB(g)} \rightleftharpoons \text{A(g)} + \text{B(g)}$ از قرار دادن ۱ مول AB(s) در ظرفی با حجم ثابت و در دمای ثابت ۳۰۰K برقرار شده است و فشار کل مخلوط تعادلی برابر با یک اتمسفر است. مقدار K_x و K_c تعادل در دمای آزمایش از راست به چپ کدام است؟ (آزاد ۸۵)

- (۱) ۰/۵ ، ۰/۵ (۲) ۰/۲۵ ، ۰/۰۱ (۳) ۱ ، ۰/۰۴ (۴) ۰/۷ ، ۰/۳

۱۰۶- در یک مدار بسته که سیستم نهایتاً به حالت اولیه خود بازگشت داده می‌شود، کدام یک از انتگرال‌های زیر برابر صفر است؟ (سراسری ۸۶)

(سراسری ۸۶)

- (۱) $\int dS$ (۲) $\int TdS$ (۳) $\int dW$ (۴) $\int PdV$

۱۰۷- ظرفی با یک صفحه قابل انتقال به دو بخش تقسیم شده است. در هر بخش یک مول گاز ایده‌آل A در شرایط T و P یکسان قرار دارد. وقتی صفحه را بر می‌داریم، تغییر انرژی داخلی و آنتروپی به ترتیب برابر است با:

(سراسری ۸۶)

- (۱) صفر و صفر (۲) صفر و $R \ln 2$ (۳) صفر و $2R \ln 2$ (۴) $R \ln 2$ ، $\frac{3}{2}RT$

۱۰۸- گرمای حاصل از یک واکنش شیمیایی در دما و حجم ثابت به شرط آنکه هیچ‌گونه کاری به جزء کار انبساطی امکان انجام نداشته باشد، برابر است با:

(سراسری ۸۶)

- (۱) تغییرات آنتالپی (ΔH) (۲) حاصل ضرب تغییرات آنتروپی در دما ($T\Delta S$) (۳) تغییرات انرژی داخلی (ΔU) (۴) هیچ کدام از جواب‌های فوق

۱۰۹- تعادل $3\text{A(g)} \rightleftharpoons 2\text{B(g)}$ را در فاز گاز حقیقی با معلومات داده شده در نظر بگیرید. ثابت K_p این واکنش در دما و فشار داده شده، کدام است؟ (آزاد ۸۵)

$$\Delta G_{\text{فاز}}^{\circ} = -4026/8 \text{ J}, \gamma_A = 0/9, \gamma_B = 1/08, P_B = 100 \text{ atm}, T = 300 \text{ K}$$

$$\ln 5/025 = 1/6145, \ln 10 = 2/03026, R = 8/314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- (۱) ۴/۳۹۶ (۲) ۵/۰۲۵ (۳) ۲۳/۰۳ (۴) ۱۶/۱۴

۱۱۰- کدام گزینه قانون اول ترمودینامیک را کامل‌تر بیان می‌کند؟ (آزاد ۸۶)

- (۱) مجموع انرژی و جرم در یک سیستم منزوی ثابت است. (۲) مجموع انواع کارها و گرما در یک سیستم بسته ثابت است. (۳) در یک سیستم بسته، ΔH با گرمای مبادله شده در فشار ثابت برابر است. (۴) تغییر انرژی در یک سیستم باز برابر با مجموع جبری کار و گرماست.

۱۱۱- کدام گزینه در مورد یک سیستم بسته یک جسمی که فقط کار تغییر حجم و گرما را با دنیای اطراف خود مبادله می‌کند نادرست است؟ (آزاد ۸۶)

- (۱) $dU = dq - PdV$ (۲) $dH = dq + VdP$ (۳) $\Delta U = w - q$ (۴) $dH_V = q_V + V\Delta P$

۱۱۲- برای یک مول گاز حقیقی در دمای ۳۰۰K و فشار ۵ atm داریم $G - G^{\circ} = 3457/695 \text{ J mol}^{-1}$. ضریب فوگاسیته گاز در شرایط داده شده کدام است؟ (آزاد ۸۶)

(آزاد ۸۶)

- (۱) ۰/۷ (۲) ۰/۶ (۳) ۰/۵ (۴) ۰/۸

۱۱۳- فشار روی یک لیتر مایع را به طور برگشت‌پذیر به میزان ۱۰۰ bar افزایش می‌دهیم، تغییر آنتالپی بر آن برحسب ژول کدام است؟ (آزاد ۸۶)

- (۱) ۱۰۰ (۲) ۱۰۰۰۰ (۳) ۱۰۰۰۰۰ (۴) -۱۰۰۰۰۰



۱۱۴- در واکنش استاندارد $N_2H_4(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2(g)$ تفاوت میان ΔU° و ΔH° برحسب RT کدام است؟ (آزاد: ۸۶)

RT (۱) $2RT$ (۲) $6RT$ (۳) $3RT$ (۴)

۱۱۵- کدام گزینه نادرست است؟ (آزاد: ۸۶)

(۱) در سیستم باز $dG = VdP - SdT$ (۲) در سیستم بسته یک جسمی $dA = -PdV - SdT$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} = -S \quad (۳)$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad (۴)$$

۱۱۶- تعادل $A(g) + B(g) \rightleftharpoons AB(g)$ در دمای $500K$ و فشار کل 10 atm از قراردادن ۱ مول A و ۱ مول B در ظرف در بسته به حجم مناسب حاصل شده است. ΔG° واکنش در دمای داده شده با فرض اینکه 80% مولی مخلوط تعادلی از AB باشد و گازها ایده آل باشند، برحسب ژول کدام است؟ ($R = 8/314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\ln 80 = 4/382$, $\ln 8 = 2/0.7944$) (آزاد: ۸۶)

-8644 (۱) -18216 (۲) 18216 (۳) $-5186/5$ (۴)

۱۱۷- ثابت تعادل K_p ، یک واکنش در فاز گاز ایده آل در دمای $300K$ برابر ۵ است. در چه دمایی این ثابت تعادل به مقدار ۳ کاهش می یابد؟ به شرط $\Delta H^\circ = -24942$ و مستقل بودن آن نسبت به دما؟ ($\ln 0.5 = 0.693$, $\ln 0.6 = 0.5108$) (آزاد: ۸۶)

$285/42K$ (۱) $310/15K$ (۲) $316/15K$ (۳) $350/25K$ (۴)

۱۱۸- آب مایع و یخ در دمای $0^\circ C$ و فشار 1 atm با هم در تعادل هستند و ΔH° ذوب یخ در این شرایط برابر با $6/03 \text{ kJ mol}^{-1}$ است. (ΔG) را برای تبدیل ۱ مول آب مایع با دمای $5^\circ C$ به یخ با همان دما برحسب ژول کدام است؟ (ΔH° ذوب را در فاصله دمایی داده ثابت بگیرید و فشار هوا همان فشار قبلی است) (آزاد: ۸۶)

صفر (۱) $-22/1$ (۲) -110 (۳) $+110$ (۴)

۱۱۹- در یک سیستم ترمودینامیکی باز که در میدان الکتریکی قرار گرفته است، اثرات انرژی آزاد dG برای dn_i مول یک جسم غیرالکتروولیت از کدام یک از روابط زیر به دست می آید؟ μ_i پتانسیل و $\bar{\mu}_i$ پتانسیل الکتروشیمیایی می باشد. (سراسری: ۸۷)

$$dG_i = -TdS_i + V_i dP_i + \bar{\mu}_i dn_i \quad (۱)$$

$$dG_i = -TdS_i + V_i dP_i + \mu_i dn_i \quad (۲)$$

$$dG_i = -S_i dT + V_i dP + \mu_i dn_i \quad (۳)$$

$$dG_i = -S_i dT + V_i dP + \bar{\mu}_i dn_i \quad (۴)$$

۱۲۰- در حالت کلی، کدام تساوی در ارتباط با یک تغییر فشار ثابت در یک سیستم بسته نادرست است؟ (آزاد: ۸۷)

$\Delta H_P = \Delta U_P + P\Delta V$ (۱) $W_P = \Delta U_P - q_P$ (۲) $q_P = \Delta U_P + P\Delta V$ (۳) $\Delta U_P = q_P$ (۴)

۱۲۱- اگر بستگی ΔH° یک واکنش با دما در مقیاس کلونین به صورت $\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + 0/300T - 0/000500T^2$ فرض شود، آنگاه دمایی که ΔH_T° در آن بیشینه یا کمینه است، برحسب کلونین کدام است؟ (ΔH_0° یک مقدار ثابت است و T دما را در مقیاس کلونین می رساند) (آزاد: ۸۷)

$298K$ (۱) $250K$ (۲) $300K$ (۳) $500K$ (۴)

۱۲۲- بستگی ظرفیت گرمایی مولی یک جسم با دما و فشار ثابت عبارت است از: $C_p = (30 + 0/010T) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. با در نظر گرفتن این بستگی، تغییر آنتروپی (ΔS)، وابسته به گرم کردن ۱ مول از جسم مذکور از دمای $300K$ به $350K$ در فشار ثابت برحسب $\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ کدام است؟ (تغییر حالت فیزیکی در کار نیست). ($\ln 10 = 2/303$, $\ln(3/25) = 0/154$, $\ln(3/25) = -0/154$) (آزاد: ۸۷)

$4/751$ (۱) $5/125$ (۲) $3/672$ (۳) $3/333$ (۴)

۱۲۳- $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ با کدام گزینه برابر نیست؟ (در ارتباط با یک سیستم یک جسمی یک فازی)، « α_P و β_T به ترتیب ضریب انبساط دمایی هم فشار و ضریب تراکم همدم را می رساند.» (آزاد: ۸۷)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (۱)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (۲)$$

$$\frac{V\alpha_P}{P\beta_T} \quad (۳)$$

$$\frac{\alpha_P}{\beta_T} \quad (۴)$$

۱۲۴- هرگاه $\frac{\Delta H^\circ}{T} = 0/90 \Delta S^\circ$ برای یک واکنش استاندارد در دمای ثابت T برقرار باشد، آنگاه موقعیت واکنش در شرایط داده شده کدام است؟
(آزاد ۸۷) $(\Delta S^\circ > 0)$

- (۱) خودبخود انجام پذیر است.
(۲) به حالت تعادل است.
(۳) معکوس آن خودبخود انجام پذیر است.
(۴) معلومات داده شده کافی نیست.

۱۲۵- افزایش آنتالپی (ΔH) برای موقعی که فشار روی ۱ مول مایع با حجم $0/5 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ در دمای 300 K از 1 atm به 101 atm افزایش می‌یابد، برحسب J mol^{-1} کدام است؟ ($1 \text{ atm L} = 101/325 \text{ J}$) و $(\alpha_p = 6/50 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})$
(آزاد ۸۷)

- (۱) $506/6 \text{ J mol}^{-1}$ (۲) $5/00$ (۳) $555/0$ (۴) $407/8$

۱۲۶- کدام عامل مقدار ثابت تعادل (K_x) وابسته به تعادل گرماگیر $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + D(g)$ را تغییر نمی‌دهد؟
(آزاد ۸۷)

(۱) دما (۲) فشار کل
(۳) افزایش حجم در اختیار تعادل در دمای ثابت (۴) کاتالیزور

۱۲۷- علم ترمودینامیک بر قانون‌های استوار است.
(آزاد ۸۸)

(۱) اول، دوم، سوم، چهارم (۲) صفرم، اول، دوم، سوم (۳) اول، دوم، سوم (۴) اول، دوم

۱۲۸- یک نمونه گاز با فشار اولیه $1/20$ اتمسفر به عنوان یک سیستم بسته در برابر فشار ثابت خارجی ۱ اتمسفر بدون مبادله گرما با محیط اطراف خود انبساط حاصل می‌کند. این انبساط به عنوان یک فرآیند است.
(آزاد ۸۸)

(۱) آدیاباتیکی برگشت‌ناپذیر (۲) آدیاباتیکی ایستا مانند (۳) آدیاباتیکی برگشت‌پذیر (۴) برگشت‌ناپذیر دما ثابت

۱۲۹- تغییر آنتروپی، ΔS ، یک سیستم بسته در نتیجه دریافت 3000 J گرما به طور برگشت‌ناپذیر در دمای 300 K برابر با 12 J K^{-1} شده است. اگر مبادله گرما به صورت برگشت‌پذیر می‌بود، آنگاه تفاوت " $q_{\text{rev}} - q_{\text{irrev}}$ " برحسب ژول برابر با چند می‌شد؟
(آزاد ۸۸)

(۱) 400 (۲) 200 (۳) صفر (۴) 600

۱۳۰- مقدار «G - A» برای ۱ مول گاز کامل در دمای 500 K برحسب ژول کدام است؟ ($R = 8/314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
(آزاد ۸۸)

(۱) 8314 (۲) 16628 (۳) 10000 (۴) 4157

۱۳۱- هرگاه تساوی: $G - G^\circ = -6005/9 \text{ J mol}^{-1}$ برای ۱ مول گاز دارای فشار $0/1 \text{ atm}$ در دمای 300 K برقرار باشد، آنگاه کدام گزینه برای آن درست است؟
(آزاد ۸۸)

- (۱) فشار گاز < فوگاسیته گاز (۲) فشار گاز > فوگاسیته گاز
(۳) فشار گاز = فوگاسیته گاز (۴) $\frac{\text{فشار گاز}}{\text{ضریب فوگاسیته گاز}} = \text{فوگاسیته گاز}$

۱۳۲- آنتروپی مول $\text{NO}(g)$ در دمای T یک بار از راه گرماسنجی، S (برمابی)، و یک بار از راه آماری، S (آماری)، حساب شده است. کدام گزینه در مورد مقایسه آن دو درست است؟ (فشار $\text{NO}(g)$ در دمای T در دو روش یکسان است).
(آزاد ۸۸)

- (۱) S برمابی < S آماری (۲) S برمابی = S آماری
(۳) S برمابی > S آماری (۴) S باقی‌مانده - S برمابی = S آماری

۱۳۳- Y یک تابع حالت است که با رابطه $Y = -\frac{H}{T} + S$ تعریف می‌شود. S کدام است؟ (سراسری ۹۰)

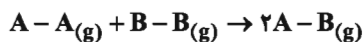
- (۱) $S = Y + T \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_V$ (۲) $S = -Y + T \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_P$ (۳) $S = -Y - T \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_P$ (۴) $S = -Y + T \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_V$

۱۳۴- ۱ مول گاز کامل در یک انبساط آدیاباتیکی برگشت‌پذیر شرکت می‌کند و حجم و دمای آن از V_1 و T_1 به V_2 و T_2 تغییر می‌یابد. کدام گزینه تغییر آنتروپی، ΔS ، گاز در فرآیند داده شده را به درستی بیان می‌کند؟
(آزاد ۹۰)

- (۱) $\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$ (۲) $\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$
(۳) $\Delta S = 0$ (۴) $\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$



۱۳۵- آنتالپی پیوندهای شرکت کننده در واکنش:



$$\Delta H_{A-A} = 1/25 \quad \Delta H_{B-B} = 0/8 \quad \Delta H_{A-B} = 160 \text{ kJmol}^{-1}$$

در شرایط آزمایشگاه عبارت است از:

(آزاد ۹۰)

ΔH واکنش در شرایط داده شده بر حسب کیلوژول کدام است؟

$$-112 \text{ (۴)} \quad 320 \text{ (۳)} \quad 88 \text{ (۲)} \quad -160 \text{ (۱)}$$

۱۳۶- ΔH° واکنش در حالت کلی تابع دماست. اگر بنا به فرض، ΔH° یک واکنش در فشار ثابت از دمای T° تا دمای T^* افزایش یابد ($T^* > T^\circ$) و سپس با افزایش بیشتر دما با کاهش همراه شود، آنگاه کدام گزینه در نزدیکی های دمای T^* ، در حالت کلی، در مورد واکنش مورد مطالعه درست است؟ (تغییر حالت فیزیکی برای واکنش دهنده ها و محصولات پیش نمی آید).

(آزاد ۹۰)

$$\Delta S = 0 \text{ (۴)} \quad \Delta H = 0 \text{ (۳)} \quad \Delta C_p = 0 \text{ (۲)} \quad \Delta G = 0 \text{ (۱)}$$

۱۳۷- اگر در سنتز $A_2(g) + B_2(g) \rightarrow 2AB(g)$ در فاز گاز ایده آل در دمای 300K داشته باشیم $\Delta G_{300}^\circ = -3452\text{J}$ ، آنگاه درجه پیشرفت واکنش تا لحظه برقراری تعادل کدام است؟ (واکنش با شرکت ۱ مول A_2 و ۱ مول B_2 آغاز می شود).

(آزاد ۹۰)

$$R = 8/314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, e^{0/693} = 2, e^{2/303} = 10, e^{1/284} = 4, 3452 \div 8/314 = 415/2$$

$$0/80 \text{ (۴)} \quad 0/5 \text{ (۳)} \quad 0/75 \text{ (۲)} \quad 0/667 \text{ (۱)}$$

(آزاد ۹۰)

۱۳۸- کدام گزینه طرف دوم تساوی $-T^2 \left[\frac{\partial(\frac{\Delta G}{T})}{\partial T} \right]_p = \dots$ را نشان می دهد؟

$$\Delta H \text{ (۴)} \quad \frac{\Delta H}{T^2} \text{ (۳)} \quad \Delta C_p \Delta T \text{ (۲)} \quad \Delta U \text{ (۱)}$$

۱۳۹- فشار روی ۱ لیتر از یک مایع را از ۱ بار به ۱۱ بار افزایش می دهیم و همزمان 1000J گرما به آن می دهیم. تغییر آنتالپی مایع، ΔH به طور تقریب بر حسب ژول کدام است؟ (حجم مایع با تقریب، ثابت فرض کنید).

(آزاد ۹۰)

$$+1000 \text{ (۴)} \quad -1010 \text{ (۳)} \quad +1010 \text{ (۲)} \quad +2000 \text{ (۱)}$$

پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل دوم

۱- گزینه «۲» بیان کلویین - پلانک قانون دوم ترمودینامیک به صورت زیر است:
هیچ فرآیندی که در آن جذب گرما فقط از یک منبع صورت بگیرد و تمام آن به کار تبدیل گردد، ممکن نیست. در تبدیل گرما به کار، سیستم برگشت پذیر نیست. بنابراین آنتروپی تولید می‌شود و همین مسأله باعث عدم تبدیل صد در صد گرما به کار می‌شود.

۲- گزینه «۱» $(\frac{\partial H}{\partial P})_T$ ضریب ژول تامسون همدمما می‌باشد. ضریب ژول تامسون نیز به صورت $(\frac{\partial T}{\partial H})_P$ تعریف می‌شود. دو ضریب فوق توسط رابطه زیر

$$(\frac{\partial H}{\partial P})_T = -C_P (\frac{\partial T}{\partial H})_P \Rightarrow \mu_T = -C_P \mu$$

به هم ربط داده می‌شوند:

برای گاز کامل، $\mu = 0$ می‌باشد. از این رو، ضریب ژول تامسون همدمما (μ_T) صفر خواهد شد. از طریق روابط زیر نیز گزینه‌ها بررسی می‌شوند:

$$dH = TdS + VdP$$

$$(\frac{\partial H}{\partial P})_T = T(\frac{\partial S}{\partial P})_T + V = -T(\frac{\partial V}{\partial T})_P + V$$

گزینه ۱:

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} \Rightarrow (\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{nR}{P} \Rightarrow (\frac{\partial H}{\partial P})_T = -\frac{TnR}{P} + V = -V + V = 0$$

$$(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P = -\alpha \cdot V$$

گزینه ۲:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} (\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{1}{V} \cdot \frac{nR}{P} = \frac{P}{nRT} \cdot \frac{nR}{P} = \frac{1}{T} = \alpha \Rightarrow (\frac{\partial S}{\partial P})_T = -\frac{1}{T} \cdot V = -\frac{V}{T} \neq 0$$

$$(\frac{\partial A}{\partial V})_T = -P \neq 0, \quad (\frac{\partial G}{\partial P})_T = V \neq 0 \quad (dA = -PdV - SdT) \quad (dG = VdP - SdT)$$

گزینه ۳ و ۴:

۳- گزینه «۳» فشار اولیه گاز AB برابر P_{AB}^0 می‌باشد.

از آنجایی که $P_1 = \frac{n_i RT}{V}$ از برابری تعداد مول‌ها می‌توان نتیجه گرفت که فشارها با هم برابرند.

$$K_P = \frac{P_A \cdot P_B}{P_{AB}^0 - P_A} = \frac{P_A^2}{P_{AB}^0 - P_A} = 0/06$$

ثابت تعادل K_P به صورت مقابل تعریف می‌شود:

$$P_A = P_{AB}^0 - P_A \Rightarrow P_{AB}^0 = 2P_A \Rightarrow \frac{P_A^2}{2P_A - P_A} = 0/06 \Rightarrow \frac{P_A^2}{P_A} = 0/06 \Rightarrow P_A = 0/06 = P_B$$

با توجه به توضیح مسئله، داریم:

$$P_{AB}^0 = 2 \times 0/06 = 0/12 \quad P = P_{AB}^0 - P_A + P_A + P_B = P_{AB}^0 + P_B = 0/12 + 0/06 = 0/18$$

۴- گزینه «۴» رابطه بین ضریب ژول تامسون μ_{JT} ، ضریب ژول تامسون همدمما $(\frac{\partial H}{\partial P})_T$ و ظرفیت گرمایی گاز در فشار ثابت به صورت زیر می‌باشد:

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P} (\frac{\partial H}{\partial P})_T \quad dH = TdS + VdP$$

$$(\frac{\partial H}{\partial P})_T = T(\frac{\partial S}{\partial P})_T + V = -T(\frac{\partial V}{\partial T})_P + V \longrightarrow (\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P \Rightarrow \mu_{JT} = -\frac{1}{C_P} [-T(\frac{\partial V}{\partial T})_P + V]$$

$$PV = RT(b+P) \Rightarrow V = \frac{RT(b+P)}{P} \Rightarrow (\frac{\partial V}{\partial T})_P = \frac{R(b+P)}{P}$$

براساس رابطه صورت سؤال داریم:

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P} [-\frac{TR(b+P)}{P} + \frac{TR(b+P)}{P}] = 0$$



۵- گزینه «۱» ضریب تراکم‌پذیری همدما، برای یک گاز ایده‌آل برابر است با:

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

معادله گاز ایده‌آل برابر است با: $PV = nRT$ ، بنابراین داریم: $k_T = -\frac{1}{V} \left(-\frac{nRT}{P^2} \right) = \frac{P}{nRT} \times \frac{nRT}{P^2} = \frac{1}{P}$

۶- گزینه «۴» طبق قانون سوم ترمودینامیک؛ آنتروپی جسم بلوری کامل در دمای صفر مطلق یعنی صفر کلونین (نه صفر درجه سانتیگراد) صفر می‌باشد. در صفر درجه سانتیگراد همواره از صفر بیشتر و مثبت می‌باشد.

۷- گزینه «۴» قاعده تروتون، قاعده خوبی برای ارتباط بین آنتالپی و آنتروپی مایعات می‌باشد. این قاعده بیان می‌کند که تغییر آنتروپی تبخیر یک مایع در نقطه جوش نرمال تقریباً 85 J/mol می‌باشد، که این عدد به گزینه ۴ نزدیک‌تر است.

$$\Delta S_{\text{rap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} \Rightarrow 85 = \frac{30/735 \times 10^3}{T_b} \Rightarrow T_b = 361/5 \text{ K} = 88^\circ \text{C}$$

۸- گزینه «۲» مقدار کار از رابطه روبه‌رو بدست می‌آید: $w = -\int_{V_1}^{V_2} P dV = -P_{\text{ex}} \int_{V_1}^{V_2} dV = -P_{\text{ex}} (V_2 - V_1)$ چون رابطه بین چگالی، جرم و حجم

$$w = -P_{\text{ex}} \left(\frac{m}{\rho_2} - \frac{m}{\rho_1} \right) = -P_{\text{ex}} m \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right)$$

به‌صورت روبه‌رو می‌باشد: $\rho = \frac{m}{V}$ ؛ بنابراین خواهیم داشت:

$$w = -1 \text{ atm} \times 1000 \times 1000 \text{ gr} \left(\frac{1}{2/38 \text{ gcm}^{-3}} - \frac{1}{2/70 \text{ gcm}^{-3}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ lit}}{10^3 \text{ cm}^3} \right) = 4/98 \text{ lit atm}$$

۹- گزینه «۲» بازده ماشین گرمایی کارنو از رابطه زیر محاسبه می‌شود، که به دمای منبع گرم و سرد بستگی دارد:

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} \Rightarrow \varepsilon = \frac{(380 + 273) - (50 + 273)}{(380 + 273)} = 0/51$$

۱۰- گزینه «۱» یکی از روابط ماکسول به صورت مقابل می‌باشد:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

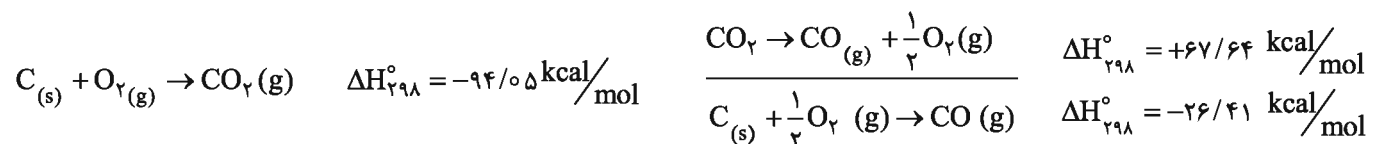
معادله گاز واندروالس نیز به صورت مقابل می‌باشد:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m - b} \Rightarrow dS = \frac{R}{V_m - b} dV \Rightarrow \Delta S = \int_{V_i}^{V_f} \frac{R}{V_m - b} dV = R \ln \frac{V_f - b}{V_i - b}$$

بنابراین خواهیم داشت:

۱۱- گزینه «۱» آنتالپی تشکیل CO در دمای ۲۹۸ کلونین را می‌توان براساس واکنش‌های داده شده و مقدار ΔH_{298}° آنها محاسبه کرد. اگر واکنش دوم را به صورت معکوس نوشته و با واکنش اول جمع کنیم، حاصل برابر با واکنشی خواهد بود که در آن CO محصول واکنش می‌باشد، ΔH_{298}° واکنش حاصل برابر مجموع ΔH_{298}° واکنش‌های ۱ و ۲ می‌باشد.



هدف به دست آوردن ΔU_{298}° می‌باشد. طبق رابطه زیر، ΔU_{298}° را نیز می‌توان محاسبه کرد.

$$\Delta U_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - \Delta(PV) = -26/41 \times 10^3 \text{ cal/mol} - \Delta nRT$$

$$\Delta U_{298}^\circ = (-26410) - \left(\frac{1}{2} \times 1/99 \times 298 \right) = -26/71 \times 10^3 \text{ cal/mol} = -26/71 \text{ kcal/mol}$$

۱۲- گزینه «۴» فرآیند زول تامسون در آنتالپی ثابت انجام می‌گیرد. بنابراین داریم:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) \\ \Delta H &= 0 \text{ آنتالپی ثابت} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \Delta U = -\Delta(PV) = -\Delta(aT^\gamma) = -a\Delta T^\gamma \Rightarrow \Delta U = -a(T_2^\gamma - T_1^\gamma) = a(T_1^\gamma - T_2^\gamma)$$

۱۳- گزینه «۴» روابط زیر برای سیستم‌های باز برقرار است که تعریف پتانسیل شیمیایی برای هر کدام روبه‌روی آن نوشته شده است:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i & \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} &= \mu_i & dH &= TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i & \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j} &= \mu_i \\ dA &= -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i & \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} &= \mu_i & dG &= VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i & \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} &= \mu_i \end{aligned}$$

متغیرهای مستقیم انرژی آزاد گیبس که n_j, T, P می‌باشند، در گزینه ۴ صحیح تعریف نشده‌اند. بنابراین گزینه ۴ معرف پتانسیل شیمیایی نیست.

۱۴- گزینه «۳» با مشتق‌گیری از رابطه زیر نسبت به فشار در دمای ثابت، داریم:

$$dH = TdS + VdP \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

براساس رابطه ماکسول و تعریف ضریب انبساط گرمایی هم‌فشار (α) داریم:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad ; \quad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\alpha VT + V = V(1 - \alpha T)$$

۱۵- گزینه «۴» با توجه به رابطه روبه‌رو و با توجه به معادلات ماکسول داریم:

$$dU = TdS - PdV \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T$$

چون $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ مورد سؤال است، از رابطه فوق نسبت به V مشتق می‌گیریم در دمای ثابت:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

معادله ماکسول:

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

معادله گاز واندروالس:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{RT}{\bar{V} - b} + \frac{a}{\bar{V}^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{\bar{V}^2}$$

بنابراین برای گاز واندروالس داریم:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}$$

۱۶- گزینه «۱» تغییرات آنتروپی در فرآیند گرم کردن در فشار ثابت:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

تغییرات آنتروپی در فرآیند گرم کردن در حجم ثابت:

در گاز ایده‌آل چون $C_P > C_V$ می‌باشد، بنابراین تغییر آنتروپی در فشار ثابت بیشتر از تغییر آنتروپی در حجم ثابت است.

۱۷- گزینه «۱» چون فرآیند برگشت‌ناپذیر است، تغییرات آنتروپی جهان مثبت است $\Delta S_{univ} > 0$ چون سیستم گرما دریافت کرده تغییرات آنتروپی سیستم نیز مثبت می‌باشد $\Delta S_{sys} > 0$ و به دلیل اینکه گرما از محیط به سیستم داده شده تغییرات آنتروپی محیط منفی می‌باشد $\Delta S_{surr} < 0$.

۱۸- گزینه «۲» در طی یک چرخه تابع حالت ثابت می‌ماند و چون آنتروپی تابع حالت است و $S = \frac{q}{T}$ بنابراین آنتروپی در طی یک چرخه ثابت می‌ماند و

$$\sum_{\text{cycle}} \frac{q}{T} = 0 \text{ خواهد بود.}$$



۱۹- گزینه «۱» از آنجا که گاز ایده‌آل طی فرآیند آدیباتیک (بدون گرفتن گرما از محیط) منبسط شده است بنابراین دمای آن کاهش می‌یابد یعنی $\Delta T < 0$. انرژی داخلی نیز طبق رابطه $\Delta U = C_V \Delta T < 0$ کاهش می‌یابد. با توجه به رابطه بین تغییر آنتالپی و تغییر انرژی داخلی $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$: چون گاز ایده‌آل است و $PV = nRT$ ، بنابراین $\Delta H = \Delta U + nR\Delta T < 0$. مطابق با این رابطه آنتالپی نیز کاهش می‌یابد اما چون فشار خارجی ثابت است و سیستم ایزوله می‌باشد، براساس نامساوی کلازیوس $\Delta S_{\text{sys}} \geq 0$ یعنی آنتروپی طی این فرآیند افزایش می‌یابد.

۲۰- گزینه «۱» در شرایط تعادل $\Delta G = 0$ خواهد بود. در گزینه ۱، یخ در 0°C و 1bar با آب در حال تعادل است. بنابراین $\Delta G = 0$ خواهد بود. در گزینه ۲، $\Delta H = 0$ خواهد بود چون انبساط ژول - تامسون است و در گزینه ۳ $\Delta U = 0$ می‌باشد، چون فرآیند آدیباتیک در حجم ثابت صورت گرفته است، q و w مساوی صفر خواهد بود و از آنجا نتیجه می‌شود که ΔU نیز مساوی صفر باشد.

۲۱- گزینه «۳» رابطه فعالیت و غلظت به صورت مقابل می‌باشد:
 $a_i = \gamma_i C_i$
 بنابراین ثابت تعادل ترمودینامیکی که هم شامل غلظت و هم شامل ضریب فعالیت باشد به صورت $k = k_c \cdot k_\gamma$ می‌باشد. با توجه به این رابطه گزینه ۳ صحیح می‌باشد.
 $k = \prod_i a_i^{\nu_i}$

۲۲- گزینه «۲» با استفاده از یکی از معادلات گیبس مثلاً $dG = VdP - SdT$ و مفهوم دیفرانسیل کامل به رابطه ماکسول $(\frac{\partial S}{\partial P})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ می‌رسیم.
 نکته: در تمامی روابط ماکسول، (S, T) به طور ضربدری و (V, P) نیز به طور ضربدری مقابل هم قرار می‌گیرند. با توجه به گزینه‌های داده شده فقط در گزینه ۲ این رابطه برقرار است. گزینه ۱ به دلیل اینکه H ثابت در نظر گرفته شده، صحیح نمی‌باشد.

۲۳- گزینه «۲» با توجه به جهت‌یابی‌های مختلف مولکول‌ها در صفر مطلق، مقداری آنتروپی برای برخی شبکه‌های بلوری باقی می‌ماند که به آنتروپی باقیمانده معروف است.

۲۴- گزینه «۴» بر اساس قانون بویل حاصلضرب فشار در حجم معینی از گاز در دمای ثابت همواره برابر مقدار ثابتی است. قانون بویل فقط برای فشارهای خیلی کم (گاز ایده‌آل) معتبر است.
 بنابراین برای یک مقدار ثابت از گاز ایده‌آل حاصلضرب PV در حین فرآیندهای همدمای بنابر قانون بویل مقدار ثابتی است.

۲۵- گزینه «۱» در این فرآیند، گاز به مایع تبدیل می‌شود و تغییر حجمی رخ می‌دهد، بنابراین کار انجام شده و $w \neq 0$ است. تحولات گرمایی نیز صورت می‌گیرد، بنابراین $q \neq 0$ است. از آنجا که فرآیند انتقال فاز است و مربوط به گاز ایده‌آل نیست، تغییرات انرژی درونی نسبت به حجم در دمای ثابت مخالف صفر است. یعنی $(\frac{\partial U}{\partial V})_T \neq 0$ است. پس $q \neq -w$. تنها گزینه صحیح گزینه ۱ می‌باشد. برای فرآیندهایی که در فشار ثابت انجام می‌شود $q_p = \Delta H$ خواهد بود.

۲۶- گزینه «۲» به طور کلی انتگرال $\int_{x_1}^{x_2} f dx$ برابر است با سطح زیر منحنی f برحسب x در فاصله x_1 تا x_2 . بنابراین $\int_1^2 \frac{1}{T} dq = \int_1^2 \frac{dq}{T}$ برابر است با مساحت زیر منحنی $\frac{1}{T}$ بر حسب q در فاصله ۱ تا ۲.

۲۷- گزینه «۴» آنتروپی تابع حالت است و تغییر آنتروپی بین دو حالت بدون توجه به برگشت‌پذیر بودن یا نبودن فرآیند یکسان است.

۲۸- گزینه «۳» دمای وارونگی، دمایی است که در آن دما، ضریب ژول تامسون (گازهای حقیقی) تغییر علامت دهد و این هنگامی است که $\mu = (\frac{\partial T}{\partial P})_H = 0$ باشد.

۲۹- گزینه «۴» باتوجه به رابطه اولر داریم:
 $(\frac{\partial P}{\partial T})_V (\frac{\partial T}{\partial V})_P (\frac{\partial V}{\partial P})_T = -1$
 $(\frac{\partial P}{\partial T})_V = -\frac{(\frac{\partial V}{\partial T})_P}{(\frac{\partial V}{\partial P})_T} = \frac{-\alpha V}{-\beta V} = \frac{\alpha}{\beta}$

$$dU = dq + dw = dq - PdV$$

۳۰- گزینه «۳» از قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$dS = \frac{dq}{T} \Rightarrow dq = TdS$$

از قانون دوم ترمودینامیک برای یک فرآیند برگشت پذیر داریم:

$$dU = dE = TdS - PdV$$

از تلفیق قانون اول و دوم ترمودینامیک رابطه مقابل به دست می آید:

بنابراین گزینه ۳ پاسخ صحیح می باشد. هیچ یک از روابط سایر گزینه ها معادله صحیح ترمودینامیکی نیست.

۳۱- «هیچ کدام از گزینه ها صحیح نیست.» چون فرآیند متراکم کردن گاز آرگون آدیباتیک می باشد، بنابراین $q = 0$ است. لذا: $dU = dW$. اگر سیستمی تحت فشار خارجی ثابت P_{ex} به صورت برگشت ناپذیر، منبسط یا منقبض شود مقدار کار انجام شده روی سیستم برابر است با:

$$w_{irrev} = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ex} dV = -P_{ex}(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$$

تغییرات انرژی داخلی گاز هم برابر است با:

$$C_V = \frac{3}{2}R \text{ گاز آرگون تک اتمی است بنابراین}$$

فشار محیط $P_1 = 1 \text{ atm}$ است و $P_2 = P_{ex} = 1.2 \text{ atm}$ می باشد.

$$dU = dw \Rightarrow C_V dT = -PdV \Rightarrow C_V(T_2 - T_1) = -P_{ex}(V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2}R(T_2 - T_1) = -P_{ex}\left(\frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1}\right) \Rightarrow \frac{3}{2}R(T_2 - 298) = -1.2R\left(\frac{T_2}{1.2} - \frac{298}{1}\right) \Rightarrow T_2 = 1609/2 \text{ K}$$

۳۲- گزینه «۱» طبق رابطه ای که برای گاز ایده آل برقرار است: $PV = nRT$ ، چون غلظت گازها از فرمول $\frac{n}{V}$ مشخص می شود، بنابراین اضافه شدن گاز

$$\left\{ \begin{array}{l} A: PV = nRT \Rightarrow \frac{m}{V} = \frac{P}{RT} \\ B: PV = nRT \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \end{array} \right. \Rightarrow \frac{m}{V} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

بی اثر به محیط واکنش اثری روی تعادل ندارد، چون $\frac{n}{V}$ هر دو گاز ثابت است.

۳۳- گزینه «۲» در یک فرآیند خودبخودی و غیربرگشت پذیر، ΔS کل که مجموع ΔS محیط و سیستم است، مثبت می باشد. در فرآیند خود بخودی ΔS کل مهم است که باید مثبت باشد، نه ΔS سیستم. ΔS سیستم بسته به اینکه q_{sys} چقدر باشد، می تواند مثبت، منفی و یا صفر باشد.

۳۴- گزینه «۲» آنتروپی جهان همیشه رو به افزایش است و زمان نیز رو به جلو رفتن است. بنابراین اگر بخواهیم زمان را به عقب برگردانیم، باید بتوانیم آنتروپی جهان را کاهش دهیم که این غیر ممکن است.

۳۵- گزینه «۳» فرآیند اختلاط گازها خودبخودی است. در فرآیندهای خودبخودی تغییرات آنتروپی جهان مثبت و تغییرات انرژی آزاد گیبس منفی است. ($\Delta G < 0$, $\Delta S > 0$)

از روی معادله های مربوط به تغییرات انرژی آزاد گیبس و آنتروپی اختلاط هم می توان به این نکته پی برد: چون کسر مولی کوچکتر از واحد است لذا $\ln x_i < 0$ و براساس $\Delta G_{mix} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ ، بنابراین $\Delta G_{mix} < 0$ منفی می باشد. اما به دلیل علامت منفی موجود در معادله: $\Delta S_{mix} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ ، وقتی \ln کسر مولی منفی است $\Delta S_{mix} > 0$ مثبت می باشد.

۳۶- گزینه «۱» برای فرآیند آدیباتیک برگشت پذیر گاز ایده آل $dq = 0$ و در نتیجه $dw = dU$ خواهد بود. با قرار دادن $dw = -PdV$ و $dU = C_V dT$ در رابطه بالا خواهیم داشت:

$$C_V dT = -\frac{nRT}{V} dV \Rightarrow \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = \int_{V_1}^{V_2} -nR \frac{dV}{V} \Rightarrow C_V \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = -nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

با توجه به رابطه $C_p - C_V = nR$ برای گاز ایده آل و حذف \ln از دو طرف رابطه خواهیم داشت:

$$\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V} = \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-nR} \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{C_V} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{-nR} \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\bar{C}_V} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^R \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\frac{R}{\bar{C}_V}}$$

بنابراین گزینه ۱ صحیح می باشد.



$$P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$$

۳۷- گزینه «۱» از طرفین رابطه داده شده نسبت به T مشتق می‌گیریم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T}{\partial T} \right]_V$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - \left[\frac{\partial \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V}{\partial V} \right]_T$$

از آنجا که $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = C_V$ ، با جابه‌جایی ترتیب مشتق‌گیری از E داریم:

$$T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V - \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0 \Rightarrow T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T$$

با حذف $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ از طرفین خواهیم داشت:

$$dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$$

۳۸- گزینه «۴» یکی از روابط ترمودینامیکی، تغییر انرژی آزاد گیبس است که به صورت مقابل می‌باشد:

$$G = G(T, P, n_1, \dots, n_N)$$

با توجه به اینکه G تابعی از n, P, T است، می‌توان نوشت:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_N} \right)_{T, P, n_{j \neq N}} dn_N$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S$$

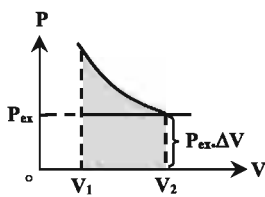
dn_i تغییر در تعداد مول است. در فشار و ترکیب ثابت با مقایسه این رابطه و رابطه اول خواهیم داشت:

از آنجایی که انرژی آزاد گیبس مولی را پتانسیل شیمیایی می‌نامند $(\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} = \bar{G}_i)$ ، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تغییر پتانسیل شیمیایی

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_{j \neq i}} = -\bar{S}_i$$

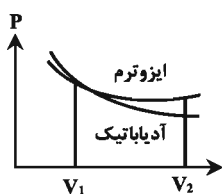
هر جزء با دما در فشار و ترکیب ثابت برابر است با منفی آنترپی مولی جزئی.

۳۹- گزینه «۳» اختلاف بین آنترپی محاسبه شده و آنترپی تجربی، آنترپی باقیمانده تلقی می‌شود. اگر مولکول دارای گشتاور دوقطبی بسیار کوچکی باشد، وقتی متبلور می‌شود مولکول‌ها گرایش شدیدی برای جهتگیری مناسب از لحاظ انرژی ندارند. از این رو بلوری که حاصل می‌شود، یک مخلوط تصادفی از جهتگیری‌های ممکن است. وقتی که بلور به سمت 0 K سرد شود، هر مولکول با جهتی که دارد بسته می‌شود یعنی حالتی که تمام مولکول‌ها در یک سمت جهتگیری می‌کنند نمی‌تواند تحقق یابد. لذا آنترپی بلور در 0 K صفر نخواهد بود. بنابراین برای مولکول‌هایی که گشتاور دوقطبی بسیار کوچکی دارند (مثل NO_2)، آنترپی باقیمانده اثر خود را بیشتر نشان می‌دهد. بنابراین به دلیل اختلاف درجات آزادی چرخش NO_2 و N_2O ، به دلیل گشتاور دو قطبی بسیار کوچک NO_2 ، آنترپی مطلق NO_2 بیشتر از آنترپی مطلق N_2O می‌باشد.



۴۰- گزینه «۱» به طور کلی کار انجام شده فرآیند برگشت‌پذیر بیشتر از فرآیند برگشت‌ناپذیر است. با توجه به نمودار روبه‌رو به این نکته می‌توان دست یافت. سطح هاشور خورده کار برگشت‌پذیر و سطح مستطیلی کار برگشت‌ناپذیر است.

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود کار ایزوترم (همدمای) برگشت‌پذیر (سطح زیر منحنی ایزوترم) بیشتر از حالت آدیباتیک (سطح زیر منحنی آدیباتیک) است.



چون در انبساط ایزوترم انرژی به صورت گرما به درون سیستم جریان می‌یابد و دمای آن را ثابت نگه می‌دارد، لذا افت فشار به اندازه‌ای نیست که در انبساط آدیباتیک اتفاق افتد. به همین دلیل شیب تغییرات آدیباتیک تندتر از ایزوترم است. بنابراین به طور کلی:

کار برگشت‌ناپذیر > کار برگشت‌پذیر

کار آدیباتیک برگشت‌ناپذیر > کار ایزوترم برگشت‌پذیر

۴۱- گزینه «۳» در انبساط آدیباتیک گرمایی بین سیستم و محیط مبادله نمی‌شود و برای آنترپی می‌توان نوشت:

$$\Delta S = \frac{dq_{\text{محیط}}}{T_{\text{محیط}}} \text{ و چون } dq_{\text{محیط}} = 0 \text{ است، بنابراین } \Delta S_{\text{محیط}} = 0 \text{ می‌شود.}$$

تغییر آنتروپی جهان، مجموع تغییر آنتروپی سیستم و محیط است که برای فرآیندهای برگشتناپذیر $\Delta S > 0$ می‌باشد، پس آنتروپی جهان افزایش می‌یابد. این شرط خودبخودی بودن فرآیند (در سیستم برگشتناپذیر) است. پس طبق رابطه محیط $\Delta S + \Delta S_{\text{سیستم}} = \Delta S_{\text{جهان}}$ ، چون $\Delta S_{\text{محیط}} > 0$ ، $\Delta S_{\text{جهان}} > 0$ بنابراین $\Delta S > 0$ خواهد بود و گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۴۲- گزینه «۲» مطابق با معادله وانت هوف:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C \Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

هنگامی K_p (ثابت تعادل) واکنش مستقل از دماست که مشتق k نسبت به دما مساوی صفر باشد.

$$K = A \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \Rightarrow \frac{\partial K}{\partial T} = A \left(+\frac{\Delta H^\circ}{RT^2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) = 0 \Rightarrow \Delta H^\circ = 0$$

اگر مشتق $\ln K$ را نیز نسبت به T گرفته و مساوی صفر قرار دهیم، به همان نتیجه $\Delta H^\circ = 0$ می‌رسیم.

۴۳- گزینه «۲» با توجه به معادلات زیر در سیستم باز، ملاحظه می‌شود تنها در گزینه ۲ متغیرها صحیح تعریف شده‌اند.

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \rightarrow (dE)_{V,S} \leq 0 & dH &= TdS - PdP + \sum_i \mu_i dn_i \rightarrow (dH)_{S,P} \leq 0 \\ dG &= -SdT - VdP + \sum_i \mu_i dn_i \rightarrow (dG)_{T,P} \leq 0 & dA &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \rightarrow (dA)_{T,V} \leq 0 \end{aligned}$$

۴۴- گزینه «۴» در دماهای بسیار پایین ظرفیت گرمایی جامدات غیرفلزی متناسب با T^3 است و از رابطه مقابل تبعیت می‌کند:

$$C_p = aT^3$$

۴۵- گزینه «۱» گرمای مبادله شده در فشار ثابت برابر است با:

$$\Delta H = q_p = nC_{p,m} \Delta T = 3 \times 29 / 4 (285 - 260) = 2 / 20 \text{ kJ}$$

با توجه به رابطه بین ΔU (یا ΔE) و ΔH در تعداد مول ثابت داریم:

$$\Delta E = \Delta H - nR \Delta T = 2 / 20 - 3 \times 8 / 31 \times 10^{-3} (285 - 260) = 1 / 58 \text{ kJ}$$

۴۶- گزینه «۲» فرآیند همدمای برگشت پذیر است پس $\Delta U = 0$ و بنابراین $q = -w$ می‌باشد. کار فرآیند انبساط همدمای برگشت پذیر برابر است با:

$$q = -w = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 5 \times 8 / 31 \times 298 \ln \frac{12}{0.1} = 59278 \text{ J} \quad w = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

بنابراین گرمای جذب شده برابر است با منفی کار:

۴۷- گزینه «۳» با توجه به رابطه $\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ}$ برای گاز ایده‌آل در شرایط استاندارد و براساس رابطه $\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ}$ برای گاز حقیقی و

رابطه $f = \gamma P$ ، داریم:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + RT \ln \gamma \quad (\text{گاز حقیقی}) \quad \mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (\text{گاز ایده‌آل})$$

$$\Rightarrow \text{اختلاف پتانسیل‌های شیمیایی: } \mu_{\text{rel}} - \mu_{\text{id}} = RT \ln \gamma = 8 / 314 \times 200 \ln 0.72 = -546 \text{ J} = -0.55 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

۴۸- گزینه «۳» براساس نامساوی کلازیوس، برای فرآیند دلخواه، چه برگشت پذیر و چه برگشتناپذیر گزینه ۳ صحیح است که علامت مساوی مربوط به فرآیند برگشت پذیر و علامت بزرگتر مربوط به فرآیند برگشتناپذیر است.

۴۹- گزینه «۲» براساس رابطه $dG = VdP - SdT$ برای سیستم بسته، با مشتق‌گیری از این رابطه نسبت به V در T ثابت داریم:

$$\left(\frac{dG}{dV}\right)_T = V \left(\frac{dP}{dV}\right)_T$$

۵۰- گزینه «۴» با توجه به تعریف μ_J و C_V داریم:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E, \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$\mu_J C_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \quad dE = TdS - PdV \Rightarrow \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \xrightarrow{\text{براساس رابطه ماکسول}} T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$



$$\Rightarrow \mu_J C_V = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{k_T} \quad (\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T) \Rightarrow \mu_J C_V = P - \frac{T\alpha}{k_T}$$

با توجه به رابطه داریم:

$$K = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{-3/67 \times 1000}{8.314 \times 400}} = 3/01$$

۵۱- گزینه «۱» براساس رابطه $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ ، ثابت تعادل واکنش برابر است با:

۵۲- گزینه «۴» فرآیند سوختن متان در حجم ثابت انجام شده و $2/0 \text{ kcal}$ گرما آزاد کرده است. بنابراین با توجه به رابطه زیر خواهیم داشت:

$$dU = dq - PdV \xrightarrow{dV=0} dU = (dq)_V \Rightarrow \Delta U = -2 \text{ kcal}$$

$$\Delta H = \Delta U + R\Delta(nT)$$

چون گرما آزاد شده علامت آن منفی خواهد بود. تغییرات آنتالپی نیز از رابطه مقابل به دست می‌آید:

$$\Delta H = \Delta U + RT\Delta n$$

چون فرآیند در دمای ثابت 300 K انجام شده داریم:

$$\Delta n = n_{\text{CO}_2} - n_{\text{O}_2} - n_{\text{CH}_4} = 1 - 2 - 1 = -2$$

تغییر تعداد مول مواد گازی شکل در واکنش برابر است با:

$$\Delta H = -2(\text{kcal}) + 2 \left(\frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}\right) \times 300(\text{K}) \times (-2)(\text{mol}) \times \frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}} = -3/2 \text{ kcal}$$

بنابراین خواهیم داشت:

$$|\Delta H| = |-3/2| = 3/2 \text{ kcal}$$

بنابراین قدرمطلق ΔH برابر است با:

۵۳- گزینه «۴» رابطه‌ای که بین تغییر آنتروپی و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت وجود دارد، به صورت زیر است:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \Rightarrow C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Rightarrow dS = \frac{C_P}{T} dT \Rightarrow \Delta S = \int \frac{C_P}{T} dT$$

به دلیل مخلوط شدن مستقیم ۱ مول آب با دمای T_1 با ۱ مول آب در دمای T_2 ، محاسبه دمای نهایی با توجه به مقدار گرمای مبادله شده برابر است با:

$$C_P = \left(\frac{dq}{dT}\right)_P \Rightarrow Q = C_P dT \quad (n_1 = n_2 = 1)$$

$$C_P(T_f - T_1) = C_P(T_2 - T_f) \quad (C_{P1} = C_{P2}) \Rightarrow T_f - T_1 = T_2 - T_f \Rightarrow 2T_f = T_1 + T_2 \Rightarrow T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT + \int_{T_2}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT = C_P \ln \frac{T_f}{T_1} + C_P \ln \frac{T_f}{T_2}$$

می‌توان نوشت:

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_1 + T_2}{T_1} + C_P \ln \frac{T_1 + T_2}{T_2}$$

با جایگذاری $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$ در رابطه بالا خواهیم داشت:

$$\Delta S = C_P \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{2^2 T_1 T_2} = 2 C_P \ln \left(\frac{T_1 + T_2}{2 \sqrt{T_1 T_2}} \right)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = -\frac{q}{T}$$

۵۴- گزینه «۱» فرآیند تبدیل آب به یخ فرآیند انجماد است. تغییر آنتروپی انتقال فاز در دما و فشار ثابت برابر است با:

تغییر آنتالپی در فشار ثابت برابر است با گرمای مبادله شده و چون فرآیند انجماد بوده بنابراین گرمای مبادله شده $-q$ می‌باشد. بنابراین تغییر آنتروپی

$$\Delta S = -\frac{q}{273/15}$$

برابر است با:

۵۵- گزینه «۳» پتانسیل شیمیایی همان تابع گیبس مولی جزئی است $(\mu = G_m)$. با توجه به رابطه $dG = VdP - SdT$ چون تراکم همدماست،

$$\Delta \mu = \int_{P_1}^{P_2} V_m dP$$

لذا خواهیم داشت: $dG = VdP$ بنابراین تغییر پتانسیل شیمیایی برابر خواهد بود با:

$$\rho = \frac{1}{V_m} \Rightarrow V_m = \frac{1}{\rho} \quad \Delta \mu = \int_{P_1}^{P_2} V_m dP = \int_{P_1}^{P_2} \frac{1}{\rho} dP$$

چگالی مولی برابر است با تعداد مول مایع تقسیم بر حجم مایع، پس داریم:

$$\Delta \mu = \frac{1}{\rho} (P_2 - P_1) = \frac{P_2 - P_1}{\rho}$$

چون به مایع تراکم‌ناپذیر اشاره شد می‌توان چگالی یا حجم را از انتگرال خارج ساخت و خواهیم داشت:

۵۶- گزینه «۱» در سیستم A دمای تعادل بعد از تعادل دمایی برابر است با: $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} = \frac{300 + 500}{2} = 400 \text{ K}$ یعنی در سیستم A دمای ۲۰ گرم آهن به ۴۰۰K می‌رسد که وضعیت سیستم A بعد از تعادل دمایی همانند سیستم B می‌شود. ضمن اینکه مقدار آنتروپی ناشی از به تعادل دمایی رسیدن را نیز دارد. بنابراین آنتروپی سیستم A بزرگتر از سیستم B می‌شود.

۵۷- گزینه «۳» تحول برگشت پذیر، تحولی است که در آن نیروی محرک و مقاوم تفاوت زیادی ندارند که با تغییر بسیار کوچک یک متغیر، سیستم می‌تواند به حالت اولیه خود رجوع کند.

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

۵۸- گزینه «۴» ضریب ژول تامسون تغییرات دمایی را نسبت به فشار در آنتالپی ثابت تعریف می‌کند:

۵۹- گزینه «۳» برای گاز ایده آل $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ یا $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T$ که معرف فشار داخلی می‌باشد برابر صفر است.

۶۰- گزینه «۴» با مقایسه دو فرآیند انبساط همدمای و آدیاباتیکی، به دلیل وارد نشدن گرما به سیستم در فرآیند آدیاباتیکی، افت فشار بیشتر از حالت انبساط همدمای است.

۶۱- گزینه «۳» براساس رابطه مقابل، داریم:

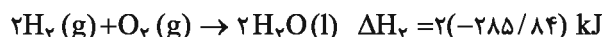
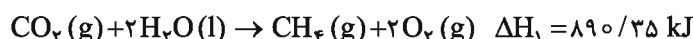
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT \quad ; \Delta n_g = 2 - (2 + 1) = -1$$

$$\Delta H = 563500 + (-1) \times 8.314 \times 298 = 561026 \text{ J}$$

۶۲- گزینه «۴» $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$, $\Delta n_g = (-0.347)$, $T = 500^\circ \text{C} + 273 = 773 \text{ K}$

$$\Delta H = (-23/8 \times 1000 \text{ J}) + (-0.347) \times 8.314 \times 773 = -26028 \text{ J} = -26.028 \text{ kJ}$$

۶۳- گزینه «۴» اگر واکنش اول را معکوس کنیم، علامت ΔH نیز تغییر می‌کند:



اگر واکنش دوم را دو برابر کنیم، ΔH در ۲ ضرب می‌شود:

واکنش سوم:

جمع این ۳ واکنش، واکنش مورد نظر $\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4$ را می‌دهد. بنابراین ΔH این واکنش برابر است با مجموع ΔH واکنش‌ها در هر

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -(-890/35) + (2 \times (-285/84)) + (-393/15) = -74/48 \text{ kJ}$$

مرحله:

۶۴- گزینه «۳» چرخه کارنو دارای مراحل برگشت پذیر می‌باشد، بنابراین گزینه ۲ و ۴ صحیح نمی‌باشد. دارای ۲ مرحله همدمای و دو مرحله آدیاباتیکی است که ۲ مرحله اول انبساط و ۲ مرحله آخر تراکم می‌باشد.

۶۵- «هیچ کدام از گزینه‌ها صحیح نیست.»

$$\text{در رابطه بازده، دما برحسب کلونین قرار داده می‌شود:} \quad 1 - \frac{T_c}{T_h} = 1 - \frac{(20 + 273)}{(100 + 273)} = 0.2 = 20\%$$

بازده موتور کارنو

۶۶- گزینه «۳» آنتروپی تابع حالت است و تغییر آنتروپی بین دو حالت بدون توجه به برگشت پذیر بودن یا نبودن فرآیند یکسان است.

$$\Delta n_g = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2} \Rightarrow \Delta H = \Delta E - \frac{1}{2}RT$$

۶۷- گزینه «۲» باتوجه به رابطه $\Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$ خواهیم داشت:

۶۸- گزینه «۲» در گاز کامل تک اتمی $C_V = \frac{3}{2}R$ می‌باشد. طی انبساط آدیاباتیکی برگشت پذیر $q = 0$ است و بنابراین $\Delta U = w$. طبق تعریف

$$\Delta U = w = C_V \Delta T \Rightarrow 124/71 = \frac{3}{2} \times 8.314 \times \Delta T \Rightarrow \Delta T = 10^\circ \text{C} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ خواهیم داشت:}$$

۶۹- گزینه «۱» در حجم ثابت، بدون مبادله گرما با تغییر فشار از ۱ بار به ۱۰۱ بار، تغییر آنتروپی برابر است با:

$$\Delta H = VdP = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3 (101 - 1) \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = 100000 \text{ J}$$



$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + \Delta n_g RT \Rightarrow \Delta H^\circ - \Delta U^\circ = \Delta n_g RT \quad \text{۷۰- گزینه «۴»}$$

$$\Delta H^\circ - \Delta U^\circ = -2 \times 8.314 \times 300 = -4988.4 \text{ J} \quad \text{برای واکنش مورد نظر: } \Delta n_g = 1 - (1 + 2) = -2 \text{ mol. بنابراین داریم:}$$

$$\text{۷۱- گزینه «۴» بنا به تعریف } \Delta S_{\text{منبع}} = \frac{q}{T_{\text{منبع}}} \text{ می توان نوشت:}$$

$$\text{برای آب } q = mC\Delta T = 100 \times 4.184(300 - 350) = -20920 \text{ J}$$

$$\Delta S = \frac{20920}{300} = 69.73 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \Rightarrow \text{گرمای گرفته شده توسط منبع گرمایی } q = -q = 20920 \text{ J}$$

$$S = 8.314 \ln 4 = 11.526 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}} \quad \text{۷۲- گزینه «۴» براساس رابطه } S = R \ln w \text{ و } w = 4 \text{ (چند حالتی)، خواهیم داشت:}$$

$$dG_{T,P} = VdP - SdT \quad \text{۷۳- گزینه «۴» گزینه ۴ نادرست است زیرا رابطه صحیح به صورت روبه‌روست:}$$

$$\frac{A}{T} - \frac{U}{T} = -S \Rightarrow A - U = -TS \Rightarrow A = U - TS \quad \text{گزینه ۱ صحیح است:}$$

$$H - U = PV \Rightarrow H = U + PV \quad \text{گزینه ۲ صحیح است:}$$

$$dS (\text{سیستم بسته}) = \frac{dq}{T} \quad \text{گزینه ۳ صحیح است:}$$

۷۴- گزینه «۱» با دقت در روابط ماکسول، درمی‌یابیم که گزینه ۱ جزء روابط ماکسول نیست. سایر گزینه‌ها جزء روابط ماکسول می‌باشد.

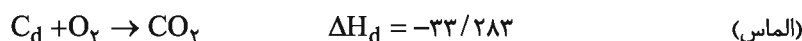
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \Rightarrow \Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln Q \quad \text{۷۵- گزینه «۱» رابطه بین } \Delta G^\circ \text{ و } \Delta G \text{ به صورت مقابل می‌باشد:}$$

$$1728/85 = 8.314 \times 300 \ln Q \Rightarrow \ln Q = 0.69 \Rightarrow Q_a = 2/00$$

$$\text{۷۶- گزینه «۳» به طور کلی در فرآیند برگشت‌پذیر رابطه } dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \text{ برقرار است که در نتیجه } q_{\text{rev}} = T\Delta S \text{ به عبارتی گرمای واکنش فرآیند}$$

برگشت‌پذیر برابر است با $T\Delta S$. همچنین می‌توان گفت با توجه به برگشت‌پذیر بودن پیل $\Delta G = 0$ و در این حالت با توجه به رابطه $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ، نتیجه می‌شود: $\Delta H - T\Delta S = 0$ ، بنابراین $\Delta H = T\Delta S$ خواهد بود.

۷۷- گزینه «۴» آنتالپی مولی تبخیر یک مایع خالص با ازدیاد دما کاهش می‌یابد و در دمای بحرانی برابر صفر می‌شود.



برای محاسبه گرمای تشکیل الماس از گرافیت باید واکنش دوم را معکوس کرده و با واکنش اول جمع کنیم، ΔH آنها را نیز با هم جمع کرده تا ΔH واکنش تبدیل گرافیت به الماس بدست آید. برای محاسبه گرمای مولی تشکیل، باید ΔH بدست آمده را در جرم مولی C ضرب کنیم:

$$\Delta H(C_g \rightarrow C_d) = \Delta H_g + (-\Delta H_d) \\ = -33/125 + (+33/283) = 0/158 \text{ kJ} \quad \Rightarrow \Delta H = 0/158 \times 12 = 1/896 \text{ kJ} \quad \text{(به ازای ۱ مول)}$$

۷۹- گزینه «۳» بنابر قانون اول ترمودینامیک، چون در سیستم‌های منزوی W و q صفر است، تغییر در انرژی درونی صفر می‌باشد:

$$\Delta U = q + w = 0 + 0 = 0$$

$$q = +1000 \text{ J} \quad \text{۸۰- گزینه «۱» چون سیستم گرما دریافت کرده، علامت آن مثبت است:}$$

$$w = -1000 \text{ J} \quad \text{چون سیستم کار انجام داده، علامت آن منفی است:}$$

$$\Delta U = q + w = 1000 - 1000 = 0 \quad \text{بنابراین طبق قانون اول ترمودینامیک:}$$

۸۱- گزینه «۳» در شرایط آدیاباتیکی $q = 0$ است و چون حجم ثابت است، کار نیز صفر است، $w = 0$ ، پس $\Delta U = 0$. بنابراین درحجم ثابت $dV = 0$ و در شرایط $\Delta U = 0$ ، پس خواهیم داشت:

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta(PV)$$

$$\Delta Q = \Delta U - P\Delta V - V\Delta P = -V\Delta P = -1 \text{ lit}(101-1) \text{ bar} = -100 \text{ lit bar} \Rightarrow \Delta Q = 100 \text{ lit bar} \times \frac{10^2 \text{ J}}{1 \text{ lit bar}} = 10000 \text{ J}$$

۸۲- گزینه «۳» با توجه به خودبخود بودن فرآیند (برگشتناپذیر) و براساس نامساوی کلازیوس:

$$\Delta S > \frac{\Delta q}{T} \text{ (دما ثابت)} \Rightarrow \Delta S > \frac{-3000 \text{ cal}}{300 \text{ K}} \Rightarrow \Delta S > -10 \text{ cal K}^{-1}$$

چون گرما از دست می‌دهد علامت آن منفی است.

۸۳- گزینه «۱» با توجه به رابطه تغییرات انرژی آزاد گیبس و با توجه به اینکه فشار ثابت است، داریم:

$$dG = VdP - SdT \xrightarrow{dP=0} dG = -SdT \Rightarrow -10 \text{ J} = -S(0/1 \text{ K}) \Rightarrow S = \frac{-10}{-0/1} = 100 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

۸۴- گزینه «۱» با توجه به رابطه ماکسول $(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial P}{\partial T})_V$ ، برای معادله گاز داده شده از P نسبت به T در V ثابت مشتق گرفته و خواهیم داشت:

$$P = \frac{RT}{V-b} \Rightarrow (\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{R}{V-b}$$

۸۵- گزینه «۴» در واکنش‌های شیمیایی ناهمگن، برای ثابت تعادل فشاری، تنها گونه‌های گازی در نظر گرفته می‌شوند:

$$K_p = (P_{O_2})^2 \Rightarrow P_{O_2} = K_p^{1/2}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow -5762/8 = -8/314 \times 1000 \ln K \Rightarrow \ln K = 0/693 \Rightarrow K = 2 \quad \text{گزینه «۳»}$$

$$K_f(O_2) = K_p(O_2) \times K_\gamma(O_2) \Rightarrow K_f = P_{O_2} \times \gamma_{O_2} \Rightarrow 2 = P_{O_2} \times 0/8 \Rightarrow P_{O_2} = \frac{2}{0/8} = 2/5 \text{ atm}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \ln 5 = -\frac{\Delta H^\circ}{8/314} \left(\frac{1}{320} - \frac{1}{300} \right) \Rightarrow \Delta H^\circ = 64228 \text{ J} \quad \text{گزینه «۴» براساس نتایج معادله وانتهوف:}$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad \text{گزینه «۴»}$$

$$PV = nRT \Rightarrow \Delta H = \Delta U + \Delta(nRT) = \Delta U + nR\Delta T$$

چون دما تغییر می‌کند و تعداد مول ثابت است:

$$\Delta H - \Delta U = nR\Delta T = 1 \times R(310 - 300) = 10R$$

۸۹- گزینه «۴» براساس تعریف $C_p = (\frac{\partial H}{\partial T})_P$ ، خواهیم داشت: $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$. چون C_p مستقل از دما نیست و دما از 0 K تا $T^* \text{ K}$ تغییر می‌کند، آنتالپی مولی این بلور در دمای $T^* \text{ K}$ از انتگرال‌گیری C_p بدست می‌آید:

$$H - H_0 = \int_{T_1=0}^{T^*} C_p dT = \int_0^{T^*} (aT^2 + bT) dT = \int_0^{T^*} aT^2 dT + \int_0^{T^*} bT dT$$

$$H - H_0 = \left[\frac{aT^3}{3} \right]_0^{T^*} + \left[\frac{bT^2}{2} \right]_0^{T^*} \Rightarrow H - H_0 = \frac{a}{3} T^{*3} + \frac{b}{2} T^{*2} \Rightarrow H = H_0 + \frac{a}{3} T^{*3} + \frac{b}{2} T^{*2}$$

۹۰- گزینه «۲» با معکوس کردن واکنش دوم و جمع آن با واکنش اول و سوم، واکنش تشکیل C_2H_5OH بدست می‌آید:



$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = -45/54 + (-483/64) + 52/26 = -476/92 \text{ kJ} \quad \Delta H \text{ عوض می‌شود.}$$



۹۱- گزینه «۱» تغییر آنتروپی سیستم در فرآیندهای برگشتناپذیر به صورت $dS_{\text{sys}} > \frac{dq_{\text{sys}}}{T}$ است که در فرآیندهای آدیاباتیک چون $dq = 0$ است، بنابراین $dS > 0$ یا $\Delta S > 0$ خواهد بود.

۹۲- گزینه «۱» با توجه به رابطه روبه‌رو، در فشار ثابت خواهیم داشت: $dG = VdP - SdT \xrightarrow{dP=0} dG = -SdT \Rightarrow \frac{dG}{dT} = -S$
چون علامت آنتروپی همواره مثبت است، پس طبق رابطه فوق با افزایش دما انرژی آزاد گیبس کاهش می‌یابد.

۹۳- گزینه «۲» براساس روابط روبه‌رو داریم:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q_f \quad , \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_f$$

$$Q_f = \frac{1}{\nu} K_f \Rightarrow K_f = \nu Q_f \Rightarrow \Delta G = -RT \ln \nu Q_f + RT \ln Q_f = RT (\ln Q_f - \ln \nu Q_f) = RT \ln \frac{Q_f}{\nu Q_f}$$

$$\Rightarrow \Delta G = +RT \ln \frac{1}{\nu} = 8/314 \times 300 \ln \frac{1}{2} = -1728/85 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

۹۴- گزینه «۲» براساس رابطه بین K_p و K_c داریم:

$$K_p = K_c \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta \nu} \quad \Delta \nu = 2 - 1 = 1 \Rightarrow K_p = K_c \frac{RT}{P}$$

$$\frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln \frac{RT}{P}}{dT} = \frac{d \ln \frac{RT}{P}}{dT} = \frac{R}{P} = \frac{1}{T} \Rightarrow \frac{1}{400} = 0/0025 \text{ K}^{-1}$$

۹۵- گزینه «۳»
تعداد مول‌های اولیه: $2A + B \rightleftharpoons A_2B$
۲ ۱ ۰

$$2 - 2(0/1) \quad 1 - 0/1 \quad 0/1 \quad \Rightarrow \left. \begin{array}{l} n_A = 2 - 0/2 = 1/8 \\ n_B = 1 - 0/1 = 0/9 \\ n_{AB} = 0/1 \end{array} \right\} \Rightarrow n_t = 2/8$$

$$\Rightarrow K_p = K_x \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta \nu} = \frac{(0/1)}{(2/8)} (1)^{-2} \Rightarrow K_p = 0/269$$

حال وقتی درجه پیشرفت واکنش $0/9$ باشد، با داشتن K_p واکنش و محاسبه K_x واکنش، فشار کل واکنش محاسبه می‌شود:

$$\left. \begin{array}{l} n_A = 2 - 2(0/9) = 0/2 \\ n_B = 1 - 0/9 = 0/1 \\ n_{AB} = 0/9 \end{array} \right\} \Rightarrow n_t = 1/2 \Rightarrow K_x = \frac{(0/9)}{(1/2)} = 324/1037 \Rightarrow K_p = K_x \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta \nu} = K_x (P)^{-2}$$

$$\Rightarrow 0/269 = 324/1037 (P)^{-2} \Rightarrow P = 34/7 \text{ atm}$$

۹۶- گزینه «۳» در این مورد گرمای نهان تبخیر برم مایع برابر آنتالپی استاندارد تشکیل $Br_2(g)$ است. بنابراین آنتالپی استاندارد تشکیل $Br_2(g)$ می‌باشد. $30/907$

۹۷- گزینه «۳» ظرفیت گرمایی برابر است با: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ بنابراین تغییرات ظرفیت گرمایی یک واکنش در صفر مطلق ($T \rightarrow 0$) به صورت $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = 0$ برابر صفر است.

$$q_1 = +10000 \text{ J}$$

$$q_2 = -7000 \text{ J}$$

چون فرآیند چرخه‌ای است تغییرات انرژی درونی U که تابع حالت است برابر است با صفر. بنابراین طبق قانون اول ترمودینامیک خواهیم داشت:

$$\Delta U = q + w = 0 \Rightarrow q = -w$$

گرمای مبادله شده در فرآیند، مجموع q_1 و q_2 می‌باشد، بنابراین داریم:

$$w = -q = -(q_1 + q_2) = -(10000 + (-7000)) = -3000 \text{ J}$$

علامت کار منفی است.

بنابراین در این فرآیند سیستم (گاز) روی محیط کار انجام داده است.

۹۹- گزینه «۳» براساس رابطه‌ای که بین آنتالپی و انرژی درونی وجود دارد، تفاوت این دو برابر است با:

$$H = U + PV \Rightarrow H - U = PV = 100 \text{ bar} \times 1 \text{ lit} = 100 \text{ lit bar} \quad 100 \text{ lit bar} \times \frac{100 \text{ J}}{1 \text{ lit bar}} = 10000 \text{ J}$$

۱۰۰- گزینه «۴» در حالت اول تغییر آنتروپی گاز کامل از حالت (T_1, V_1) به حالت (T_2, V_2) برابر است با:

$$\Delta S_1 = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (C_{V,m} \text{ ظرفیت گرمایی مولی در حجم ثابت})$$

$$\Delta S_2 = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad \text{در حالت دوم تغییرات آنتروپی در حجم ثابت برای گاز ایده‌آل برابر است با:}$$

$$\Delta S_1 - \Delta S_2 = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{تفاوت تغییر آنتروپی حالت اول و تغییر آنتروپی حالت دوم برابر است با:}$$

$$100 - 80 = 1 \times 8.314 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = 2/4$$

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - TdS - SdT \quad \text{۱۰۱- گزینه «۲» براساس رابطه انرژی گیبس داریم:}$$

$$dS = \frac{dq}{T} = 0 \Rightarrow TdS = 0 \quad \text{در فرآیند آدیاباتیک } q = 0 \text{ است پس } dq = 0 \text{ می‌باشد و در نتیجه:}$$

$$dG = dH - SdT \quad \text{یا} \quad \Delta G = \Delta H - S\Delta T \quad \text{بنابراین، خواهیم داشت:}$$

۱۰۲- گزینه «۴» با توجه به معادله تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز در سیستم بسته و با توجه به حجم ثابت سیستم داریم:

$$dA = -SdT - PdV \xrightarrow{dV=0} dA = -SdT \Rightarrow \left(\frac{dA}{dT}\right)_V = -S$$

از آنجا که آنتروپی همواره مقدار مثبتی می‌باشد پس $-S$ همیشه منفی است یعنی با افزایش دما، انرژی آزاد هلمهولتز کاهش می‌یابد.

$$\Delta H(T_2) - \Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT \quad \text{۱۰۳- گزینه «۱» براساس قانون کیرشهف:}$$

دمایی که در آن دما ΔH تغییر علامت می‌دهد، دمایی است که در آن $\Delta H = 0$ شود. بنابراین:

$$-\Delta H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT = \Delta C_P (T_2 - T_1) \Rightarrow -(-10000) = 50 (T_2 - 300)$$

$$\Rightarrow 50 T_2 - 15000 = 10000 \Rightarrow 50 T_2 = 25000 \Rightarrow T_2 = 500 \text{ K}$$

۱۰۴- گزینه «۳» با توجه به رابطه‌ای که بین آنتروپی و دما در حجم ثابت وجود دارد: $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ ؛ از آنجا که C_V همیشه مثبت است، پس تغییر

آنتروپی نسبت به دما در حجم ثابت همواره مثبت است یعنی با کاهش دما آنتروپی هر دو نوع قلع کاهش می‌یابد. بنا به قانون سوم ترمودینامیک که آنتروپی در $T = 0$ به سمت $S = 0$ میل می‌کند، با کاهش دما آنتروپی هر دو نوع قلع به سمت عدد یکسانی میل می‌کند بنابراین تفاوت آنتروپی میان دو نوع قلع با کاهش دما کاهش می‌یابد.



طبق واکنش، تعداد مول‌های تولید شده A و B برابرند پس $P_A = P_B$ می‌باشد. در نتیجه چون فشار کل ۱ اتمسفر است:

$$P_A + P_B = P_t \Rightarrow 2P_A = 1 \Rightarrow P_A = 0.5 \text{ atm}, P_B = 0.5 \text{ atm} \quad P_A = x_A P_t \Rightarrow 0.5 = x_A (1) \Rightarrow x_A = 0.5, x_B = 0.5$$

$$K_x = x_A \cdot x_B = 0.5 \times 0.5 = 0.25$$

تنها در گزینه ۱، $K_x = 0.25$ می‌باشد. طبق رابطه $P = CRT$ می‌توان K_C را از رابطه $K_C = C_A \times C_B$ محاسبه نمود.

۱۰۶- گزینه «۱» تغییرات توابع حالت (توابعی که به مسیر بستگی ندارد) در یک مدار بسته صفر است. آنتروپی تابع حالت است. بنابراین در یک مدار بسته $\int dS = 0$ می‌باشد. کار و گرما توابع حالت نیستند بنابراین انتگرال گزینه‌های دیگر صفر نمی‌باشد.

۱۰۷- گزینه «۱» انرژی داخلی (U) گاز ایده‌آل با دما تغییر می‌کند و چون در اینجا دما ثابت است پس تغییر انرژی داخلی صفر است. در شرایط هم‌دما و هم‌فشار تغییر آنتروپی صفر است.

۱۰۸- گزینه «۳» گرمای حاصل از یک واکنش شیمیایی در دما و حجم ثابت به شرطی که فقط امکان انجام کار انبساطی وجود داشته باشد، برطبق رابطه $dU = dq + dw + w_e$

وقتی کار غیر انبساطی وجود نداشته باشد (یعنی: $w_e = 0$ کار غیر انبساطی)، خواهیم داشت:

$$dU = dq + dw \Rightarrow \Delta U = q + w = q - P\Delta V \xrightarrow[\Delta V=0]{\text{ثابت } V} \Delta U = q$$

۱۰۹- گزینه «۲» براساس رابطه بین ثابت تعادل K_p با تغییرات انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش داریم:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow -4026/8 = -8/314 \times 300 \ln K \Rightarrow K = 5/025$$

ثابت تعادل ترمودینامیکی واکنش در این دما برابر $5/025$ می‌باشد.

۱۱۰- گزینه «۲» بیان قانون اول ترمودینامیک است که مجموع کار و گرما که همان تغییرات انرژی درونی است در یک سیستم بسته ثابت است.

$$\Delta U = q + w$$

۱۱۱- گزینه «۳» گزینه ۳ نادرست است، زیرا صحیح آن به صورت $\Delta U = w + q$ می‌باشد.

$$1) dU = dq + dw \Rightarrow dw = -PdV \Rightarrow dU = dq - PdV$$

سایر گزینه‌ها به دلایل مقابل صحیح است:

$$2) dH = dU + d(PV) = dU + VdP + PdV = dq - PdV + PdV + VdP = dq + VdP$$

$$3) dH_V = dU_V + \underbrace{PdV + VdP}_{0} = dU_V + VdP$$

۱۱۲- گزینه «۴» براساس رابطه $\Delta G = G - G^\circ = nRT \ln\left(\frac{f}{p^\circ}\right)$ که f فوگاسیته می‌باشد، داریم:

$$G - G^\circ = -RT \ln f \Rightarrow 3457/695 = -8/314 \times 300 \ln f \Rightarrow f = 4$$

$$f = P\gamma \Rightarrow 4 = 5(\gamma) \Rightarrow \gamma = 0.8$$

$$\Delta H = V\Delta P$$

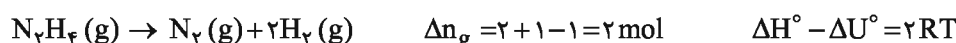
۱۱۳- گزینه «۲» تغییر آنتالپی در اثر تغییر فشار در حجم ثابت تقریباً برابر است با:

$$\Delta H = 1 \text{ lit} \times 10^{-3} (\text{m}^3) \times (100 \text{ bar} \times 10^5 (\text{pa})) = 10^4 \text{ m}^3 \text{ pa} = 100000 \text{ J}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + (PV) = \Delta U^\circ + \Delta n_g RT$$

۱۱۴- گزینه «۲» رابطه بین ΔH° و ΔU° در واکنش گازی به صورت روبه‌رو است:

Δn_g برابر است با: تفاضل تعداد مول‌های گازی شکل محصولات از تعداد مول‌های گازی مواد اولیه:



۱۱۵- گزینه «۱»

گزینه ۱) $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$ برای سیستم‌های بسته برقرار است و برای سیستم‌های باز به صورت $dG = VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i$ می‌باشد.

گزینه ۲) $dA = -PdV - SdT$ برای سیستم بسته یک جسمی درست است.

گزینه ۳) با استفاده از رابطه dG برای سیستم باز داریم: $(\frac{\partial G}{\partial T})_{P,n} = -S$

گزینه ۴) با استفاده از رابطه $G = H - TS$ ، داریم:

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \left(\frac{G}{T}\right) = \frac{H}{T^2}$$

۱۱۶- گزینه «۱» $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ واکنش از رابطه $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ بدست می‌آید و $K = K_x P_t^{\Delta n}$. از آنجا که مقدار مول اولیه و ضرایب A و B یکسان

می‌باشد بنابراین درصد مولی این دو همواره با هم برابر است. وقتی 80% مولی مخلوط تعادلی از AB باشد بنابراین $100 - 80 = 20\%$ و $100 - 80 = 20\%$ و $\frac{20}{2} = 10\%$

یعنی سهم هر کدام از A و B ده درصد می‌باشد، در نتیجه K_x برابر است با:

$$K_x = \frac{x_{AB}}{x_A \cdot x_B} = \frac{0/8}{0/1 \times 0/1} = 80$$

$$\Delta n = 1 - (1 + 1) = -1, \quad P_t = 10 \text{ atm} \Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K = -8/314 \times 500 \ln(80 \times (10)^{-1}) = -8644 \text{ J}$$

۱۱۷- گزینه «۳» براساس نتیجه معادله وانت هوف خواهیم داشت:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{3}{5} = -\frac{-24942}{8/314} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{300}\right) \Rightarrow -0/5 = 3000 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{300}\right) \Rightarrow -0/5 = \frac{3000}{T_2} - 10 \Rightarrow 9/5 = \frac{3000}{T_2} \Rightarrow T_2 = 315/7$$

این دما به گزینه «۳» نزدیک‌تر است.

۱۱۸- گزینه «۴» براساس رابطه $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ و تعریف $\Delta S = \frac{q_p}{T} = \frac{\Delta H}{T}$ خواهیم داشت:

$$\Delta G = (6/03 \times 1000) \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right) - (-5 + 273) \left(\frac{6/03 \times 1000 \text{ J}}{273 \text{ mol}}\right) \approx 110 \text{ J}$$

۱۱۹- گزینه «۴» چون در سیستم ترمودینامیکی ذکر شده، جسم غیرالکترولیت وجود دارد یعنی فاقد یون‌های مثبت و منفی می‌باشد، بنابراین دیفرانسیل

انرژی آزاد گیبس برای dn_i مول از یک جسم غیرالکترولیت برابر است با:

$$dG_i = -S_i dT + V_i dP + \mu_i dn_i$$

۱۲۰- گزینه «۴» دلایل درستی گزینه‌های ۱ تا ۳ به صورت زیر است:

$$۱) H = U + PV \Rightarrow (\Delta H)_P = (\Delta U)_P + P\Delta V + V\Delta P = (\Delta U)_P + P\Delta V = (\Delta H)_P$$

$$۲) \Delta U = q + w \Rightarrow w_p = (\Delta U)_P - q_p$$

$$۳) \Delta U = q + w \Rightarrow \Delta U_P = w_p + q_p = -P\Delta V + q_p \Rightarrow q_p = \Delta U_P + P\Delta V$$

$$\Delta H_P = q_p$$

گزینه ۴ صحیح نمی‌باشد زیرا تغییر آنتالپی در فشار ثابت، برابر با گرمای مبادله شده در فشار ثابت می‌باشد.

۱۲۱- گزینه «۳» ΔH_T° در دمایی دارای ماکزیمم یا مینیمم می‌باشد که در آن دما، مشتق ΔH_T° نسبت به دما صفر شود. بنابراین:

$$\frac{\partial \Delta H_T^\circ}{\partial T} = 0 \Rightarrow \frac{\partial (\Delta H_0^\circ + 0/300T - 0/000500T^2)}{\partial T} = 0 \Rightarrow 0/3 - 0/0005(2T) = 0 \Rightarrow 0/3 - 0/001T = 0 \Rightarrow T = \frac{0/3}{0/001} = 300 \text{ K}$$



$$\Delta S = \int \frac{C_P}{T} dT$$

۱۲۲- گزینه «۲» براساس رابطه بین ΔS با C_P خواهیم داشت:

$$\Delta S = \int \frac{(30 + 0.010T)}{T} dT = \int_{300}^{350} \frac{30}{T} dT + \int_{300}^{350} 0.01 dT$$

$$\Delta S = 30 \ln \frac{T_2}{T_1} + (0.01)(T_2 - T_1) = 30 \ln \frac{350}{300} + 0.01(350 - 300)$$

$$\Delta S = 30 \ln \left(\frac{350}{300} \right) + 0.01(50) = 30(0.154) + 0.5 = 5.125$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

۱۲۳- گزینه «۳» براساس رابطه ماکسول داریم:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

α و β نیز برابر است با:

$$1) - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

گزینه‌های ۱، ۲ و ۴ به صورت روبه‌رو است:

$$2) \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad \text{f) } \frac{\alpha_P}{\beta_T} = \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

بنابراین گزینه ۳ با $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ برابر نمی‌باشد.

$$\frac{\Delta H^\circ}{T} = 0.90 \Delta S^\circ \Rightarrow \Delta H^\circ = 0.90 T \Delta S^\circ$$

۱۲۴- گزینه «۱»

$$G = H - TS \Rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ - S \Delta T^\circ \xrightarrow{\Delta T=0} \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = 0.90 T \Delta S^\circ - T \Delta S^\circ = -0.1 T \Delta S^\circ \xrightarrow{(\Delta S^\circ > 0)} \Delta G^\circ < 0$$

واکنش خودبخود انجام‌پذیر است.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

۱۲۵- گزینه «۱» تغییر آنتالپی برابر است با:

در دمای ثابت 300K و حجم مولی 0.05L ، $\Delta U = 0$ می‌باشد پس ΔH برابر خواهد بود با:

$$\Delta H = \Delta \underline{U} + \Delta \underline{PV} + V \Delta P = V \Delta P = 5 \times 10^{-2} \frac{\text{L}}{\text{mol}} \times (101 - 1) \text{atm} \Rightarrow \Delta H = 5 \frac{\text{atmL}}{\text{mol}} \times \frac{101/325 \text{J}}{1 \text{atmL}} = 506/6 \text{J mol}^{-1}$$

۱۲۶- گزینه «۴» چون Δn در واکنش مخالف صفر می‌باشد ($\Delta n_g = 2 - 3 = -1$) پس فشار کل، K_x را تغییر می‌دهد. کاتالیزور مقدار ثابت تعادل واکنش را تغییر نمی‌دهد، فقط زمان رسیدن به تعادل را تندتر یا کندتر می‌کند.

۱۲۷- گزینه «۲» چهار قانون ترمودینامیک عبارتند از: قانون صفرم، اول، دوم و سوم ترمودینامیک

۱۲۸- گزینه «۱» یک نمونه گاز در برابر فشار ثابت خارجی انبساط می‌یابد یعنی فرآیند برگشت‌ناپذیر است و چون بدون مبادله گرما همراه است پس فرآیند آدیاباتیکی می‌باشد. بنابراین در مجموع فرآیند آدیاباتیکی برگشت‌ناپذیر می‌باشد.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S = \frac{q}{T} = \frac{3000}{300} = 10 \text{JK}^{-1} \text{ برگشت‌پذیر} \\ \Delta S = 12 \text{JK}^{-1} \text{ برگشت‌ناپذیر} \end{array} \right\} \Rightarrow \Delta S_{\text{irrev}} - \Delta S_{\text{rev}} = 12 - 10 = 2 \text{JK}^{-1} = \frac{\Delta q}{T} = \frac{\Delta q}{300} \Rightarrow \Delta q = 600 \text{J}$$

۱۲۹- گزینه «۴»

۱۳۰- گزینه «۴» براساس روابط انرژی آزاد گیبس و انرژی آزاد هلمهولتز خواهیم داشت:

$$A = U - TS \Rightarrow G - A = H - TS - U + TS = U + PV - TS - U + TS \Rightarrow G - A = PV = nRT = 1 \times 8.314 \times 500 = 4157 \text{ J}$$

$$\Delta G = G - G^\circ = nRT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) + nRT \ln \gamma \quad \text{۱۳۱- گزینه «۱» براساس رابطه مقابل داریم:}$$

$$\xrightarrow[n=1]{P^\circ=1 \text{ atm}} G - G^\circ = RT(\ln P + \ln \gamma) \Rightarrow -6005/9 = 8.314 \times 300(\ln(0/1) + \ln \gamma)$$

$$\Rightarrow \ln 0/1 + \ln \gamma = -2/407946436 \Rightarrow \ln \gamma = -0/105261343 \approx -0/1054 \Rightarrow \gamma = 0/899 \Rightarrow \gamma < 1 \Rightarrow f < P$$

وقتی ضریب فعالیت کوچکتر از ۱ باشد، یعنی فوگاسیته گاز از فشار گاز کوچکتر است.

۱۳۲- گزینه «۳» NO دارای گشتاور دوقطبی بسیار کوچکی است و در مورد آن آنتروپی باقیمانده به صورت زیر تعریف می شود:

$$S = S_{\text{تجربی}} + S_{\text{باقیمانده}} = S_{\text{آماری}} \Rightarrow S_{\text{تجربی}} = S - S_{\text{آماری}} \Rightarrow S_{\text{باقیمانده}} = S - S_{\text{آماری}}$$

$$Y = -\frac{H}{T} + S \Rightarrow -H + TS = YT \Rightarrow \underbrace{H - TS}_G = -YT \quad \text{۱۳۳- «هیچ کدام از گزینه ها صحیح نیست.»}$$

$$dG = VdP - SdT \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \text{یکی از معادلات گیبس به صورت مقابل می باشد:}$$

به جای $G = -YT$ قرار می دهیم و خواهیم داشت:

$$S = -\left(\frac{\partial(-YT)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(YT)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_P T + \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P Y \Rightarrow S = T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_P + Y \Rightarrow S = Y + T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_P$$

جواب به دست آمده در هیچ گزینه ای نیست. اگر در گزینه ۱ اندیس P بود، گزینه ۱ درست بود.

$$۱۳۴- گزینه «۳» \text{ در فرآیند آدیاباتیک برگشت پذیر، چون } dq = 0 \text{ است پس } \Delta S = 0 \text{ می باشد.}$$

۱۳۵- «هیچ کدام از گزینه ها صحیح نیست.»

برای تعیین آنتالپی واکنش با استفاده از آنتالپی پیوندها، واکنش های تفکیک (طرف اول) دارای آنتالپی مثبت و واکنش های تشکیل (طرف دوم) دارای آنتالپی منفی است. جمع آنتالپی های این واکنش ها طبق قانون هس آنتالپی واکنش اصلی را در اختیار می گذارد. به عبارتی آنتالپی واکنش عبارت است از:

(مجموع آنتالپی های پیوند طرف دوم) - (مجموع آنتالپی های پیوند طرف اول)

$$A - A_{(g)} + B - B_{(g)} \rightarrow 2A - B_{(g)} \quad \Delta H_{\text{واکنش}} = (\Delta H_{A-A} + \Delta H_{B-B}) - (2\Delta H_{A-B}) \quad \text{در واکنش داده شده در این سؤال:}$$

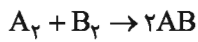
$$\Delta H_{\text{واکنش}} = (1/25 + 0/8) - (2 \times 160) = -317/95 \text{ kJ}$$

$$۱۳۶- گزینه «۲» \text{ توضیح سؤال بیانگر این است که در دمای } T^* \text{ منحنی } \Delta H^\circ \text{ دارای ماکزیمم است یعنی در این نقطه } \frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T} = 0 \text{ است و بنا به تعریف}$$

$$C_p = \frac{\Delta H}{T}, \text{ در این نقطه داریم: } \Delta C_p = 0$$



۱۳۷- گزینه «۱»



$$\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 1-x & 1-x & x \end{array}$$

x: درجه پیشرفت واکنش است.

$$\Delta G = -RT \ln K_P \Rightarrow -3452 = -RT \ln K_P \Rightarrow \frac{-3452}{R} = -300 \ln K_P \Rightarrow -415/2 = -300 \ln K_P$$

$$\Rightarrow \ln K_P = \frac{415/2}{300} = 1/384 \Rightarrow K_P = e^{1/384} \approx 4 \quad K_P = K_x \left(\frac{P_{AB}}{P_{A_{\gamma}} P_{B_{\gamma}}} \right)^{2-2} \Rightarrow K_P = K_x = \frac{x_{AB}^2}{x_{A_{\gamma}} \cdot x_{B_{\gamma}}} \Rightarrow 4 = \frac{x^2}{(1-x)(1-x)}$$

$$\Rightarrow 4(1-x)^2 = x^2 \Rightarrow 4(1+x^2 - 2x) = x^2 \Rightarrow 4x^2 - 8x + 4 = x^2 \Rightarrow 3x^2 - 8x + 4 = 0$$

$$\Delta = 64 - 4(3)(4) = 16 \Rightarrow x = \frac{8 \pm 4}{6} \Rightarrow \begin{cases} x = 2 \\ x = 0/667 \end{cases}$$

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

۱۳۸- گزینه «۴» معادله روبه‌رو به معادله گیبس - هلمهولتز معروف است:

$$-T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_P = -T^2 \left(-\frac{\Delta H}{T^2} \right) = \Delta H$$

بنابراین داریم:

۱۳۹- گزینه «۱» چون در فشار و دمای ثابت، حجم مایع افزایش یافته، تغییرات انرژی آزاد گیبس از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\Delta G = \int_{P_1}^{P_2} V dP = V(P_2 - P_1) = 1 \text{ lit} \times (11 - 1) \text{ bar} = 10 \text{ lit Bar}$$

$$1 \text{ J} = 10^{-2} \text{ lit Bar} \Rightarrow 1 \text{ lit Bar} = 10^2 \text{ J}$$

می‌دانیم:

$$\Delta G = 10 \text{ lit Bar} = 10 \times 10^2 = 1000 \text{ J} \quad \Delta G = \Delta H - \frac{T \Delta S}{q} \Rightarrow \Delta H = \Delta G + q \Rightarrow \Delta H = 1000 \text{ J} + 1000 \text{ J} = 2000 \text{ J}$$

بنابراین:

فصل سوم

« محلول ها »

تست های طبقه بندی شده کنگوری فصل سوم

کله ۱- برای محلول ایده آل مقدارهای ΔH_{mix} و ΔV_{mix} به ترتیب چگونه اند؟ (سراسری ۷۵)

(۱) فقط اولی صفر (۲) فقط دومی صفر (۳) هر دو غیر صفر (۴) هر دو صفر

کله ۲- کدام یک تعریف کمیت مولی جزئی \bar{M}_i است؟ (سراسری ۷۶)

(۱) $\frac{M}{n_i}$ (۲) $\frac{M}{x_i}$ (۳) $(\frac{\partial M}{\partial n_i})_{T,P,n_j}$ (۴) $(\frac{\partial M}{\partial n_i})_{T,V,n_j}$

کله ۳- فشار اسمزی یک محلول $\frac{mol}{lit}$ ۱۵/۰۰ گلوکز در دمای $25^\circ C$ و فشار ۱ atm چند torr است؟ (سراسری ۷۶)

($R = 82/06 \times 10^{-3} \text{ lit.atm.mol}^{-1}.K^{-1}$)

(۱) ۲۳۴/۰ (۲) ۲۳/۴ (۳) ۲۷۹/۰ (۴) ۲۷/۹

کله ۴- اگر رابطه زیر مبین رابطه بین حجم محلول NaCl و مولالیت NaCl باشد، حجم مولی NaCl، یک محلول ۰/۱ مولال NaCl را محاسبه کنید؟ ($V(\text{ml}) = 55/5 + 16/63\sqrt{m} + 1/77m$) (سراسری ۷۷)

(۱) ۱/۷۷ میلی لیتر بر مول (۲) ۱۸ میلی لیتر بر مول (۳) ۲۸ میلی لیتر بر مول (۴) ۵۵/۵ میلی لیتر بر مول

کله ۵- در انحراف منفی از محلول های ایده آل کدام عبارت صحیح است؟ (سراسری ۷۷)

(۱) فشار بخار اجزاء بیشتر از حالت ایده آل می باشد. (۲) فعالیت اجزاء برابر کسر مولی می باشد.
(۳) فعالیت اجزاء بیشتر از کسر مولی آنها می باشد. (۴) فعالیت اجزاء کم تر از کسر مولی آنها می باشد.

کله ۶- در محلول ایده آل کدام خاصیت مولی جزئی زیر با خاصیت مولی جزء خالص مربوطه برابر نیست؟ (جزء را i فرض می کنیم) (سراسری ۷۷)

(۱) \bar{V}_i (۲) \bar{E}_i (۳) \bar{H}_i (۴) \bar{S}_i

کله ۷- کدام یک از پاسخ های زیر شکل کلی معادله گیبس - دوهم است؟ (سراسری ۷۷)

(۱) $n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$ (۲) $\sum_J n_J d\mu_J = 0$ (۳) $\sum_J \mu_J dn_J = 0$ (۴) $\mu_A dn_A + \mu_B dn_B = 0$

کله ۸- حجم محلولی شامل ۱۰۰۰ گرم آب و n مول متانول توسط رابطه زیر داده شده است، مطلوبست حجم مولی جزئی متانول در محلول با مولالیت ه واحد: ($V = 1000 + 35n + 0/5n^2$) (سراسری ۷۸)

(۱) $25 \frac{cc}{mol}$ (۲) $36 \frac{cc}{mol}$ (۳) $40 \frac{cc}{mol}$ (۴) $41/5 \frac{cc}{mol}$

کله ۹- به چه نسبت مولی، تولوئن و بنزن را مخلوط کنیم تا تغییر آنتروپی اختلاط ماکزیمم گردد؟ (سراسری ۷۸)

(۱) ۲:۵ (۲) ۲:۲ (۳) ۲:۳ (۴) ۲:۴

کله ۱۰- فشار اسمزی یک محلول ۰/۱ مولار از یک غیرالکترولیت در صفر درجه سانتی گراد تقریباً برابر است با: (سراسری ۷۹)

($R = 0/082 \frac{\text{litatm}}{\text{mol.K}} = 8/314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$)

(۱) ۲۰ متر آب (۲) ۱ اتمسفر (۳) ۱۰۰ میلی متر جیوه (۴) ۲ متر آب

کله ۱۱- در تشکیل یک محلول ایده آل دوتایی مقادیر ΔG_{mix} و ΔS_{mix} به ترتیب و می باشند. (سراسری ۷۹)

(۱) مثبت، منفی (۲) مثبت، مثبت (۳) منفی، منفی (۴) منفی، مثبت

کله ۱۲- کدام یک از عبارات زیر در مورد محلول آب و استون درست است؟ (سراسری ۷۹)

(۱) ΔG تشکیل محلول مثبت است. (۲) دارای آنتروپی ماکزیمم است.
(۳) انحراف مثبت از قانون راولت دارد. (۴) ΔH تشکیل محلول صفر است.



۱۳- هرگاه کسر مولی، X ، باریوم کلرید در محلول آبی آن برابر با $0/0100$ باشد، مولالیته یون‌های Cl^- در آن محلول کدام است؟ (جرم ۱ مول آب برابر با ۱۸ گرم است).

$$1/111 \quad (1) \quad 0/555 \quad (2) \quad 1/122 \quad (3) \quad 0/444 \quad (4)$$

۱۴- اختلاف میان پتانسیل شیمیایی و پتانسیل شیمیایی استاندارد یک جزء $(\mu_i - \mu_i^*)$ با غلظت $0/100$ مولار در محلول ایده‌آل و در دمای $300K$ کدام است؟

$$+5000/00 \quad (1) \quad -4500/15 \quad (2) \quad -5743/11 \quad (3) \quad +6285/12 \quad (4)$$

۱۵- کدام تساوی در مورد یک محلول باقاعده (regular solution) درست نیست؟

$$\Delta S_{mix}^E = 0 \quad (2) \quad \Delta G_{mix} = RT \sum n_i \ln x_i \quad (1)$$

$$\Delta S_{mix} = -R \sum n_i \ln x_i \quad (4) \quad \Delta H_{mix} = \Delta G_{mix}^E \quad (3)$$

۱۶- فرض کنید برای یک واکنش در فاز محلول حقیقی در مقطعی از پیشرفت آن در دمای $300K$ داشته باشیم $\Delta G - \Delta G^\circ = 1782/85 J$ و بدانیم که ثابت تعادل ترمودینامیکی واکنش (K_a) پنج برابر خارج قسمت واکنش در مقطع داده شده است. در این صورت ΔG° واکنش در شرایط داده شده برحسب ژول کدام است؟

($R = 8/314 JK^{-1} mol^{-1}$ ، $\ln 2 = 0/693$ ، $\ln 10 = 2/303$ ، $\ln 7 = 1/946$)

$$-8644 \quad (1) \quad -5744 \quad (2) \quad 1782/85 \quad (3) \quad 2515 \quad (4)$$

۱۷- کدام یک از معیارهای غلظت به شرح زیر تابع دماست؟

$$1) \text{ مولالیته} \quad (2) \text{ کسر مولی} \quad (3) \text{ مولاریته} \quad (4) \text{ درصد جرمی}$$

۱۸- واژه‌های آنتالپی مولی جزئی (\bar{H}_i) و پتانسیل شیمیایی مولی (μ_i) در مطالعه ترمودینامیکی محلول‌ها کاملاً آشناست. کدام گزینه در مورد مقایسه آن دو با شرط $\bar{S}_i > 0$ درست است (در دماهای معمولی)؟

(۹۰ آزاد)

$$\bar{H}_i = \mu_i \quad (1) \quad \bar{H}_i < \mu_i \quad (2) \quad \bar{H}_i > \mu_i \quad (4) \quad (3) \text{ به معلومات بیشتر نیاز است.}$$

پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل سوم

۱- گزینه «۴» برای محلول ایده‌آل ΔG_{mix} به صورت زیر می‌باشد:

$$\Delta G_{mix} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \Rightarrow \frac{\Delta G_{mix}}{T} = R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

طبق رابطه $\left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T}\right)_P = \frac{-\Delta H_{mix}}{T^2}$ ، چون در $\frac{\Delta G_{mix}}{T}$ اصلاً T وجود ندارد، بنابراین داریم:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T}\right)_P = 0 \Rightarrow \frac{-\Delta H_{mix}}{T^2} = 0 \Rightarrow \Delta H_{mix} = 0$$

$$\Delta V_{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial P}\right)_{T, n_i}$$

تغییر حجم حاصل از اختلاط نیز چنین تعریف می‌شود:

$$\Delta V_{mix} = 0 \text{ چون } \Delta G_{mix} \text{ به فشار بستگی ندارد، لذا:}$$

۲- گزینه «۳» کمیت مولی جزئی \bar{M}_i بصورت $\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$ تعریف می‌شود. کمیت مولی جزئی، شیب منحنی مقدار کل آن کمیت برحسب

تغییر مقدار ماده i است، در هنگامی که فشار، دما و مقدار ترکیبات دیگر مخلوط ثابت نگه داشته شود. بنابراین گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۳- گزینه «۳» فشار اسمزی به تعداد ذرات ماده حل شونده و خصوصیات حلال بستگی دارد. رابطه فشار اسمزی به صورت زیر می‌باشد:

$$\Pi = C_B RT = 0/015 \times 0/082 \times 298 = 0/367 \text{ atm} \quad ; \quad (R = 0/082 \text{ LatmK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \quad 0/367 \text{ atm} \times \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}} = 279 \text{ torr}$$

$$\bar{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial m} \right)_{T,P} \quad \text{۴- گزینه «۳» مطابق با تعریف حجم مولی جزئی داریم:}$$

چون حجم مولی جزئی NaCl در محلول 0/1 مولال خواسته شده، با قرار دادن $m = 0/1$ در رابطه \bar{V} به جواب صحیح خواهیم رسید:

$$\bar{V} = 16/63 \times \frac{1}{\sqrt{m}} + 1/77 \Rightarrow \bar{V} = 16/63 + \frac{1}{\sqrt{0/1}} + 1/77 = 28 \frac{\text{ml}}{\text{mol}}$$

۵- گزینه «۴» در انحراف منفی از محلول ایده‌آل نیروهای بین ذره‌ای $A \leftrightarrow B$ قوی‌تر از نیروهای بین ذره‌ای $A \leftrightarrow A$ و $B \leftrightarrow B$ است. بنابراین در مخلوط، فشار بخار کمتر از حالت ایده‌آل است. مقدار فعالیت از طریق ضریب فعالیت به کسر مولی مربوط می‌گردد: $a_i = \gamma_i x_i$ وقتی فشار بخار کمتر از حالت ایده‌آل است، ضریب فعالیت کوچک‌تر از واحد است، بنابراین فعالیت اجزاء کمتر از کسر مولی آنها می‌باشد. $\gamma_i < 1 \Rightarrow \frac{a_i}{x_i} < 1 \Rightarrow a_i < x_i$

۶- گزینه «۴» تفاوت خاصیت مولی جزئی گونه i (\bar{M}_i) و خاصیت مولی گونه i در حالت خالص (\bar{M}_i^*)، بیانگر ΔM_{mix} می‌باشد. بنابراین اگر تغییر خاصیت هر یک از کمیت‌های داده شده (ΔM_{mix}) در محلول ایده‌آل برابر صفر باشد، بدین معنی است که خاصیت مولی جزئی آن کمیت با خاصیت مولی جزء خالص آن برابر است.

در محلول ایده‌آل: $\Delta V_{\text{mix}} = 0$ و $\Delta H_{\text{mix}} = 0$

$$\Delta U_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - P \Delta V_{\text{mix}} = 0 \quad \Delta S_{\text{mix}} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \neq 0$$

بنابراین فقط $\Delta S_{\text{mix}} \neq 0$ می‌باشد. به عبارتی آنتروپی مولی جزئی گونه i با آنتروپی مولی جزء خالص گونه i در محلول ایده‌آل برابر نیست.

۷- گزینه «۲» معادله گیبس-دوهم برای همه کمیت‌های مولی جزئی و از جمله پتانسیل شیمیایی صادق است و می‌توان آن را به صورت رویه‌رو نوشت: $\sum_j n_j d\mu_j = 0$

$$\bar{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} \quad \text{۸- گزینه «۲» با توجه به تعریف حجم مولی جزئی داریم:}$$

$$\bar{V} = 25 + 2 \times 0 / \Delta n = 235 + n \xrightarrow{n=1} 25 + 1 = 26 \frac{\text{ml}}{\text{mol}} = 26 \frac{\text{cc}}{\text{mol}}$$

۹- گزینه «۲» با توجه به رابطه آنتروپی اختلاط محلول‌های ایده‌آل داریم:

همچنین داریم: $x_A + x_B = 1 \Rightarrow x_B = 1 - x_A$ با جایگذاری x_B برحسب x_A در معادله ΔS_{mix} و سپس مساوی صفر قرار دادن مشتق

$$\Delta S_{\text{mix}} = -nR(x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A)) \quad \Delta S_{\text{mix}} \text{ برحسب } x_A \text{ می‌توان ماکزیمم تغییر آنتروپی اختلاط را یافت:}$$

$$\frac{\partial \Delta S_{\text{mix}}}{\partial x_A} = -nR(\ln x_A + \frac{x_A}{x_A} + (-1) \ln(1 - x_A) + \frac{(-1)(1 - x_A)}{(1 - x_A)}) = 0$$

$$\frac{\partial \Delta S_{\text{mix}}}{\partial x_A} = -nR(\ln x_A + 1 - \ln(1 - x_A) - 1) = 0 \Rightarrow \ln x_A - \ln(1 - x_A) = 0 \Rightarrow \ln x_A = \ln x_B \Rightarrow x_A = x_B$$

نکته: به طور کلی ماکزیمم تغییر آنتروپی اختلاط برای سیستم دو جزئی زمانی است که کسر مولی هر دو جزء با یکدیگر برابر باشد.

۱۰- گزینه «۱» با توجه به تعریف فشار اسمزی محلول خواهیم داشت:

$$\Pi = C_B RT = 0/1 \times 0/082 \times 273 = 2/24 \text{ atm}$$

از آنجا که: متر آب $1 \text{ atm} = 10/33$ است، بنابراین داریم:

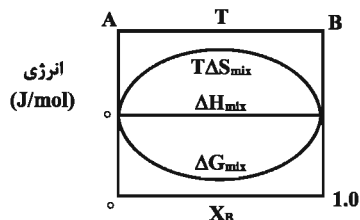
$$2/24 \text{ atm} \left(\frac{10/33}{1 \text{ atm}} \right) = 23/1 \text{ متر آب}$$

با توجه به صورت سؤال که از لفظ تقریباً استفاده شده است، گزینه ۱ جواب صحیح می‌باشد.



۱۱- گزینه «۴» برای محلول‌های ایده‌آل رابطه‌های زیر برقرار است:

$$\Delta G_{\text{mix}} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad \text{و} \quad \Delta S_{\text{mix}} = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$



باتوجه به اینکه کسر مولی $x_i < 1$ می‌باشد، مقدار $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ همواره منفی و $\Delta S_{\text{mix}} > 0$ همواره مثبت است. نمودار ΔG_{mix} و ΔH_{mix} و $T\Delta S_{\text{mix}}$ برای مخلوط مایع ایده‌آل به صورت روبروست. در واقع در محلول ایده‌آل چون $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ است و با توجه به رابطه $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ، می‌توان نوشت: $T\Delta S_{\text{mix}} = -\Delta G_{\text{mix}}$ یعنی $T\Delta S_{\text{mix}}$ قرینه ΔG_{mix} می‌باشد.

۱۲- گزینه «۳» نیروهای بین مولکولی آب خالص و استون خالص قوی‌تر از نیروهای بین مولکولی مخلوط آب و استون است. بنابراین محلول آب و استون انحراف مثبت از قانون راولت دارد. انحراف مثبت از قانون راولت هنگامی اتفاق می‌افتد که نیروی جاذبه بین مولکولی در حالت مخلوط ضعیف‌تر از نیروی جاذبه بین مولکول‌ها در حالت خالص باشد.

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55.5$$

۱۳- گزینه «۱» برای یک کیلوگرم آب تعداد مول‌های آب برابر است با:

کسر مولی باریم کلرید بصورت تعداد مول‌های باریم کلرید تقسیم بر مجموع مول‌های باریم کلرید و مول‌های آب تعریف می‌شود. که با توجه به کوچک‌تر بودن تعداد مول‌های باریم کلرید نسبت به تعداد مول‌های آب $n_{\text{BaCl}_2} \ll n_{\text{H}_2\text{O}}$ داریم:

$$x_{\text{BaCl}_2} = \frac{n_{\text{BaCl}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{BaCl}_2}} = \frac{n_{\text{BaCl}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \Rightarrow 0.01 = \frac{n_{\text{BaCl}_2}}{55.5} \Rightarrow n_{\text{BaCl}_2} = 0.555 \Rightarrow m_{\text{BaCl}_2} = 0.555$$

$$m_{\text{Cl}^-} = 2 \times 0.555 = 1.11$$

تعداد مول‌های کلرید دو برابر تعداد مول‌های نمک آن است پس داریم:

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln x_i = 8.314 \times 300 \ln 0.01 = -5743/11$$

۱۴- گزینه «۳» براساس رابطه روبرو داریم:

۱۵- گزینه «۳» یک محلول باقاعده، محلولی است غیرایده‌آل که تنها ΔS_{mix} آن با ΔS_{mix} محلول ایده‌آل یکی است. گزینه‌های ۱، ۲ و ۴ در مورد محلول باقاعده صحیح می‌باشد و تنها گزینه ۳ در مورد محلول باقاعده برقرار نمی‌باشد.

$$\Delta G = -8.314 \times 300 \times \ln 5 = -4014/26$$

۱۶- گزینه «۲» براساس رابطه $\Delta G = -RT \ln K$ داریم:

$$\Delta G - \Delta G^\circ = 1782/85 \Rightarrow -4014/26 - \Delta G^\circ = 1782/85 \Rightarrow \Delta G^\circ = -5744 J$$

۱۷- گزینه «۳»

کسر مولی: تعداد مول یک ماده مشخص در مجموع مول‌های مخلوط یا محلول.

مولالیت: تعداد مول‌های ماده حل شده در ۱۰۰۰ گرم حلال.

درصد جرمی: وزن جسم حل شونده به وزن محلول ضرب در ۱۰۰.

مولاریته: تعداد مول‌های ماده حل شده در یک لیتر محلول.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} ; \quad \bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,n_i} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P,n_i} = -\bar{S}_i \xrightarrow{\bar{S}_i > 0} \frac{\partial \mu_i}{\partial T} < 0 \Rightarrow \frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} < 0$$

۱۸- گزینه «۱»

فصل چهارم

« سیستم‌های فازی »

تست‌های طبقه‌بندی شده کنگوری فصل چهارم

کله ۱- در تبدیل فاز مرتبه اول، ΔH و ΔC_p به ترتیب چگونه‌اند؟
 (۱) محدود و محدود (۲) محدود و نامحدود (۳) نامحدود و محدود (۴) نامحدود و نامحدود (سراسری ۷۵)

کله ۲- اگر در دمای $0/01^\circ\text{C}$ گرمای نهان تبخیر و نهان ذوب آب برحسب $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ به ترتیب ۴۵ و ۶ باشد، کمیت $\frac{d \ln p}{d(1/T)} \times 10^{-3}$ برای تصعید یخ

برحسب کلونین کدام است؟ ($R = 8/314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 (۱) $-6/13$ (۲) $-4/70$ (۳) $4/70$ (۴) $6/13$ (سراسری ۷۶)

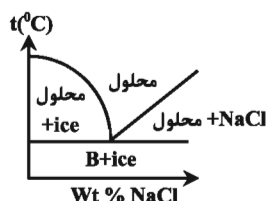
کله ۳- تعداد راه‌های توزیع N ذره تمیزناپذیر در M تراز کدام است؟

(۱) $\frac{N!}{M!}$ (۲) $\frac{M!}{N!(M-N)!}$ (۳) N^M (۴) M^N (سراسری ۷۶)

کله ۴- مایع A با نقطه جوش 108°C و مایع B با نقطه جوش 98°C تشکیل مخلوط آزنوتروپ با نقطه جوش 95°C می‌دهند. از طریق تقطیر جزء به جزء کدام را می‌توان به طور خالص تهیه کرد؟

(۱) صفر (۲) B (۳) قابل خالص‌سازی نیست. (۴) هر دو جزء (سراسری ۷۶)

کله ۵- در شکل زیر ماده B معرف چیست؟

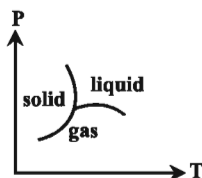


(۱) آب
 (۲) محلول
 (۳) NaCl
 (۴) یخ

کله ۶- اگر یک قطره آب با بخارش در تعادل باشد، آن‌گاه فشار داخل قطره آب نسبت به فشار بخار آن مطابق کدام گزینه است؟
 (۱) بزرگتر (۲) کوچکتر (۳) مساوی (۴) به اندازه قطره بستگی دارد. (سراسری ۷۷)

کله ۷- در یک سیستم سه جزئی در درجه حرارت ثابت، حداکثر چند فاز می‌توانند با هم در حالت تعادل وجود داشته باشند؟
 (۱) یک (۲) دو (۳) سه (۴) چهار (سراسری ۷۷)

کله ۸- دیاگرام فاز مقابل برای سیستم یک جزئی نمی‌تواند واقعیت داشته باشد، زیرا:
 (۱) در سیستم یک جزئی نمی‌توانند سه فاز با هم در حال تعادل باشند.



(۲) آنتالپی مولی تبخیر نمی‌تواند منفی باشد.
 (۳) فرآیند تصعید نمی‌تواند گرمازا باشد.
 (۴) فرآیند ذوب با جذب گرما توأم است.

کله ۹- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ دارای:

(۱) دو سازنده مستقل + سه فاز + یک درجه آزادی است.
 (۲) دو سازنده مستقل + دو فاز + یک درجه آزادی است.
 (۳) سه سازنده مستقل + دو فاز + سه درجه آزادی است.
 (۴) سه سازنده مستقل + سه فاز + صفر درجه آزادی است. (سراسری ۷۷)



- ۱۰- هلیوم در دمای حرارتی $^{\circ}\text{K}$ و فشارهای معمولی به صورت مایع وجود دارد، زیرا:
- (۱) مایع یک ابرسیال است، لذا به راحتی جابجا می‌شود.
 - (۲) برای ذوب $\text{He}(s)$ ، ΔG_m مثبت است.
 - (۳) برای ذوب $\text{He}(s)$ ، ΔH_m مثبت است.
 - (۴) انرژی چسبندگی مولکول‌ها در شبکه آن قدر ضعیف است که انرژی حرارتی بر آن غلبه می‌کند و آن را مذاب می‌سازد.
- (سراسری ۷۷)
- ۱۱- در دیاگرام‌های تبدیلات فازی درجه آزادی در نقاط سه‌گانه، اتکتیک و بحرانی به ترتیب از راست به چپ عبارتست از:
- (۱) ۱, ۰, ۱
 - (۲) ۱, ۱, ۱
 - (۳) ۰, ۱, ۱
 - (۴) ۱, ۰, ۰
- (سراسری ۷۸)
- ۱۲- حداقل متغیرهای شدتی لازم برای توصیف سیستمی که از C سازنده و P فاز تشکیل شده و هیچ تعادلی بین فازها وجود ندارد، چند است؟
- (۱) $2 + CP - C$
 - (۲) $2 + P(C - 1)$
 - (۳) $2 + C - P$
 - (۴) $2 + P - C$
- (سراسری ۷۸)
- ۱۳- در یک سیستم دوتایی دو جسم مرکب داخلی با نقطه ذوب عادی تشکیل می‌شود. در دیاگرام فازی جامد - مایع آن چند اتکتیک وجود دارد؟
- (۱) ۱
 - (۲) ۲
 - (۳) ۳
 - (۴) صفر
- (سراسری ۷۸)
- ۱۴- دو مایع A و B در دما و فشار ثابت T, P در یکدیگر کاملاً نامحلولند. درجه آزادی سیستم به ازای هر مخلوطی از A و B برابر است با:
- (۱) ۳
 - (۲) ۲
 - (۳) ۱
 - (۴) صفر
- (سراسری ۷۹)
- ۱۵- گوگرد در شرایط معمولی دارای دو نوع بلور می‌باشد. تعداد نقاط سه‌گانه پایدار در نمودار فازی آن چند است؟
- (۱) ۱
 - (۲) ۲
 - (۳) ۳
 - (۴) ۴
- (سراسری ۸۰)
- ۱۶- در یک روز خشک و آفتابی درجه حرارت برابر 5°C - است و لایه یخ نازکی سطح زمین را پوشانیده است. اگر درجه حرارت ثابت بماند، سرنوشت این لایه چه خواهد بود؟
- (۱) تغییر نخواهد کرد.
 - (۲) تصعید می‌شود.
 - (۳) ذوب می‌شود.
 - (۴) ضخیم‌تر می‌شود.
- (سراسری ۸۰)
- ۱۷- شیب پتانسیل شیمیایی یک ماده نسبت به دما در فشار ثابت چگونه است؟
- (۱) صفر
 - (۲) منفی
 - (۳) مثبت
 - (۴) گاهی مثبت و گاهی منفی
- (سراسری ۸۱)
- ۱۸- معادله کلازیوس - کلاپیرون بیانگر:
- (۱) تغییرات آنتالپی نسبت به دما می‌باشد.
 - (۲) تغییرات فشار بخار نسبت به دما می‌باشد.
 - (۳) تغییرات دما نسبت به آنتالپی می‌باشد.
 - (۴) تغییرات دما نسبت به فشار می‌باشد.
- (آزاد ۸۱)
- ۱۹- در یک سیستم سه‌جزئی در حال تعادل تعداد فازهایی که می‌تواند وجود داشته باشد برابر است با:
- (۱) ۵
 - (۲) ۱
 - (۳) ۳
 - (۴) ۲
- (آزاد ۸۱)
- ۲۰- چنانچه به یک کپسول شیشه‌ای بسته و حاوی یک مایع و بخار آن حرارت داده شود، آنگاه چگالی مایع و چگالی بخار می‌یابد.
- (۱) افزایش، افزایش
 - (۲) افزایش، کاهش
 - (۳) کاهش، افزایش
 - (۴) کاهش، کاهش
- (سراسری ۸۲)
- ۲۱- نقطه سه‌گانه در یک ترکیب خالص به چه عواملی بستگی دارد؟
- (۱) P
 - (۲) T
 - (۳) P و T
 - (۴) مستقل از P و T است.
- (سراسری ۸۲)
- ۲۲- در مورد یک سیستم دوتایی مرکب از دو جسم جامد A و B، در چه صورتی دیاگرام فاز سیستم دوتایی، فاقد یک سیستم با درجه آزادی صفر می‌باشد؟
- (۱) هرگاه اجسام A و B به حالت جامد در یکدیگر انحلال کامل داشته باشند.
 - (۲) هرگاه اجسام A و B به حالت جامد انحلال ناقص داشته باشند.
 - (۳) هرگاه اجسام A و B به حالت جامد در یکدیگر قابل حل نباشند.
 - (۴) هرگاه اجسام A و B بتوانند یک ترکیب جدید ناپایدار تولید کنند.
- (آزاد ۸۲)

(آزاد ۸۲)

۲۳- در کدام تعادل غیر یکنواخت زیر درجه آزادی برابر صفر می‌باشد؟

- (۱) تعادل مربوط به انحلال یک گاز در یک حلال
 (۲) تعادل مربوط به انحلال یک جسم جامد در یک حلال
 (۳) تعادل مربوط به ذوب یک جسم جامد خالص
 (۴) نقطه پریتریتیک

(آزاد ۸۲)

۲۴- در کدام تعادل غیر یکنواخت، فازهای در حال تعادل دارای ترکیب یکسان نمی‌باشند؟

- (۱) نقطه سه فازی مربوط به یک جسم خالص
 (۲) نقطه عبور مربوط به تعادل آلوتروپی یک جسم خالص
 (۳) محلول اشباع از یک جسم خالص در یک حلال معین
 (۴) تعادل آزنوتروپ مربوط به فازهای مایع و بخار در حال تعادل مرکب از دو مایع فرار

(آزاد ۸۲)

۲۵- در کدام یک از تعادل‌های غیر یکنواخت زیر فاز بخار شرکت دارد؟

- (۱) نقطه اتکتیک
 (۲) نقطه اتکتوئید
 (۳) نقطه ذوب
 (۴) نقطه ۳ فازی

(سراسری ۸۳)

۲۶- ترتیب ازدیاد ظرفیت حرارتی در دمای 400K برای سه جسم آهن، سرب و الماس چگونه است؟

- (۱) $C_{\text{آهن}} > C_{\text{سرب}} > C_{\text{الماس}}$
 (۲) $C_{\text{الماس}} > C_{\text{سرب}} > C_{\text{آهن}}$
 (۳) $C_{\text{سرب}} > C_{\text{آهن}} > C_{\text{الماس}}$
 (۴) $C_{\text{الماس}} > C_{\text{آهن}} > C_{\text{سرب}}$

(سراسری ۸۳)

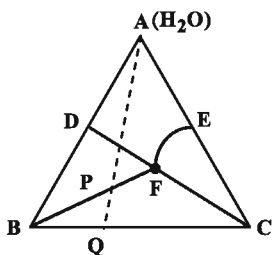
۲۷- مایعی در ظرف دربسته‌ای را دائماً گرم می‌کنیم. کدام گزینه برای آن صادق است؟

- (۱) همواره سیستم دو فازی مایع - بخار خواهیم داشت.
 (۲) در دمایی که فشار بخار مایع و فشار فاز گازی برابر شوند مایع خواهد جوشید.
 (۳) دمای مایع در دمای جوش ثابت می‌ماند تا تبدیل مایع به گاز کامل شود.
 (۴) هرگز مایع نخواهد جوشید و دمای آن همواره افزایش می‌یابد و در دمای بحرانی سطح مشترک دوفاز محو می‌شود.

۲۸- با توجه به دیاگرام فاز سیستم سه جزئی زیر، چنانچه به دستگاه با ترکیب درصد Q، به تدریج از حلال A (آب) اضافه کنیم تا مکان سیستم به

(آزاد ۸۳)

نقطه P برسد، در این موقع نسبت وزن فاز جامد موجود در دستگاه / وزن فاز مایع موجود در دستگاه برابر است با:



$$\frac{PQ}{PA} \quad (۲) \quad \frac{PA}{PQ} \quad (۱)$$

$$\frac{PF}{PB} \quad (۴) \quad \frac{PB}{PF} \quad (۳)$$

(آزاد ۸۳)

۲۹- در سیستم‌های درجه ۲ (دو جزئی) غیر متراکم، ماکزیمم درجه آزادی دستگاه چند است؟

- (۱) یکی
 (۲) دو تا
 (۳) سه تا
 (۴) چهار تا

۳۰- در دستگاهی که از n جزء و تعداد φ فاز در حال تعادل تشکیل شده است از نظر ترمودینامیک، تعداد کل عوامل وابسته موجود در دستگاه

(آزاد ۸۳)

برابر است با: (P = تعداد کل عوامل فیزیکی)

- (۱) $\varphi(n-1)$
 (۲) $p.\varphi$
 (۳) $n(\varphi-1)$
 (۴) $n.\varphi$

۳۱- با فرض آن که چگالی مولی یک مایع تراکم‌ناپذیر ρ باشد، تغییر پتانسیل شیمیایی آن طی یک تراکم همدم از فشار P_1 به P_2 برابر است با: (سراسری ۸۷)

- (۱) $\rho(P_2 - P_1)$
 (۲) $\rho(P_1 - P_2)$
 (۳) $\frac{P_2 - P_1}{\rho}$
 (۴) $\frac{P_1 - P_2}{\rho}$

۳۲- افزایش حجم در موقع ذوب ۱ مول A(s) در دمای ذوب نرمال آن، 350K ، برابر با $10\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ می‌باشد. دمای ذوب A(s) در موقعی که

(آزاد ۸۸)

فشار روی آن برابر با ۱۱atm است بر حسب دمای کلونین کدام است؟ می‌دانیم که $10\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = \Delta S_{\text{ذوب}}$ (۱atm = 101325pa)

- (۱) ۳۴۹
 (۲) ۳۵۲
 (۳) ۳۵۱
 (۴) ۳۴۸

(سراسری ۸۹)

۳۳- واکنش $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ در نظر است. در دماهای بسیار بالا کدام گزینه برای K_P صحیح است؟

- (۱) $K_P = 0$
 (۲) $K_P < 1$
 (۳) $K_P = 1$
 (۴) $K_P > 1$



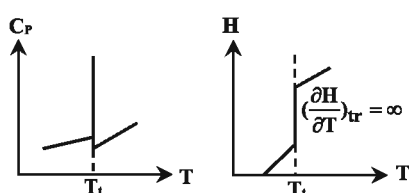
- ۳۴- حجم مولی آب در فشار یک اتمسفر به مقدار حداقل خود در دمای $3/98^{\circ}\text{C}$ می‌رسد، در این صورت:
- (۱) هم ضریب انبساط گرمایی و هم ضریب تراکم‌پذیری صفر خواهند بود.
 - (۲) ضرایب انبساط گرمایی و تراکم‌پذیری صفر و $C_p = C_v$ خواهد بود.
 - (۳) ضریب تراکم‌پذیری آب در این شرایط صفر و $C_p = C_v$ خواهد بود.
 - (۴) ضریب انبساط گرمایی آب در این شرایط صفر و $C_p = C_v$ خواهد بود.

۳۵- در یک اتمسفر، آب کم‌ترین حجم را در دمای $3/98^{\circ}\text{C}$ دارد. در این دما چه رابطه‌ای بین ظرفیت گرمایی در فشار ثابت و ظرفیت گرمایی در حجم ثابت آب وجود دارد؟

(سراسری ۹۰)

$$C_p > C_v \quad (۱) \quad C_p < C_v \quad (۲) \quad C_p = C_v \quad (۳) \quad C_p > C_v, C_p < C_v \quad (۴)$$

پاسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل چهارم



۱- گزینه «۲» نمودار مربوط به آنتالپی و ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت نسبت به دما برای تبدیلات فازی مرتبه اول به صورت مقابل است. در تبدیل فاز مرتبه اول به ازای تغییر کوچکی در دما، تغییرات آنتالپی بسیار کوچک خواهد بود، یعنی سیستم کل گرمایی که دریافت می‌کند را صرف تبدیل فاز کرده و دما تغییری نمی‌کند. بنابراین ΔH محدود اما شیب آن نسبت به دما یعنی C_p نامحدود است.

۲- گزینه «۱» معادله کلازیوس - کلاپیرون به صورت زیر می‌باشد:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{و} \quad \text{ذوب } \Delta H = \Delta H_{\text{تبخیر}} + \Delta H_{\text{تصدید}}$$

$$\frac{d \ln P}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-\Delta H}{R} \Rightarrow \frac{d \ln P}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-\Delta H_{\text{sub}}}{R} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{fus}}}{R} = \frac{-(6 + 45)}{8/314} = -6/13$$

۳- گزینه «۲» اگر N ذره با M تراز موجود باشد، ذره اول، M حق انتخاب دارد. ذره دوم، $M-1$ و ذره N ام، $M-N$ حق انتخاب دارد. یعنی در کل داریم:

اگر $M = N$ باشد رابطه بالا برقرار خواهد بود. اما اگر $M > N$ باشد رابطه فوق برابر $\frac{M!}{(M-N)!}$ خواهد بود. این رابطه در صورتی که ذرات تمیزپذیر

باشند. برقرار است. اما اگر ذرات تمیزناپذیر باشند، حق انتخاب هر ذره $\frac{1}{N}$ می‌شود. بنابراین برای ذره اول، $\frac{M}{N}$ حق انتخاب و برای دومین ذره،

$$\frac{M-1}{N-1} \text{ حق انتخاب وجود دارد و برای ذره } N \text{ ام، } \frac{M-N}{N-(N-1)} = \frac{M-N}{1} \text{ حق انتخاب وجود دارد. بنابراین:}$$

$$\frac{M(M-1)(M-2)\dots(M-N)}{N(N-1)(N-2)\dots(1)} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$$

۴- گزینه «۳» سیستم ترکیب آزنوتروپ با نقطه جوش پایین تشکیل داده است. سیستم‌هایی که تشکیل آزنوتروپ می‌دهند، یعنی در سیستم‌هایی که تبخیر شدن بدون تغییر در ترکیب اتفاق می‌افتد، تقطیر قادر نیست دو مایع را از هم جدا کند.

۵- گزینه «۳» در زیر خط اتکتیک سیستم دو جزئی، دو فاز جامد دو جزء تشکیل‌دهنده سیستم ته‌نشین می‌شوند. جامدی با ترکیب اتکتیک، بدون تغییر ترکیب؛ در کمترین دمای هر مخلوط، ذوب می‌شود. وقتی محلول‌هایی با ترکیب سمت راست نقطه اتکتیک (محل تلاقی منحنی و خط افقی) سرد شوند، ته‌نشین می‌شود که همان NaCl است و در سرد کردن محلول‌های سمت چپ نقطه اتکتیک یخ ته‌نشین می‌شود. بنابراین گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$P_{in} = P_{out} + \frac{\gamma}{r}$$

ع- گزینه «۴» معادله لاپلاس که رابطه بین فشار داخلی و فشار خارجی قطره آب را بیان می‌کند، به صورت مقابل است:

که شعاع قطره می‌باشد. با استفاده از این رابطه می‌توان دریافت که فشار داخلی سطوح انحنادار مثل قطرات مایع از فشار خارجی آن بزرگتر است و این اختلاف فشار به شعاع قطره بستگی دارد. اما فشار بخار یک مایع بستگی به فشار اعمال شده بر مایع دارد. بنابراین وقتی یک قطره آب با بخارش در تعادل باشد، فشار داخل قطره آب نسبت به فشار بخار آن به اندازه قطره بستگی دارد.

$$F = C - P + 2$$

۷- گزینه «۴» بنا به قانون فازها، تعداد درجات آزادی برابر است با:

$$F = C - P + 1$$

در دمای ثابت، ۱ درجه آزادی کم خواهد شد و رابطه به صورت روبه‌رو در می‌آید:

$$F = 3 - P + 1 = 4 - P$$

چون سیستم سه‌جزئی است، خواهیم داشت:

برای یافتن حداکثر تعداد فازهایی که می‌توانند با هم در تعادل باشند، درجه آزادی را مساوی صفر قرار می‌دهیم:

$$F = 4 - P = 0 \rightarrow P = 4$$

بنابراین حداکثر ۴ فاز می‌توانند با هم در تعادل وجود داشته باشند.

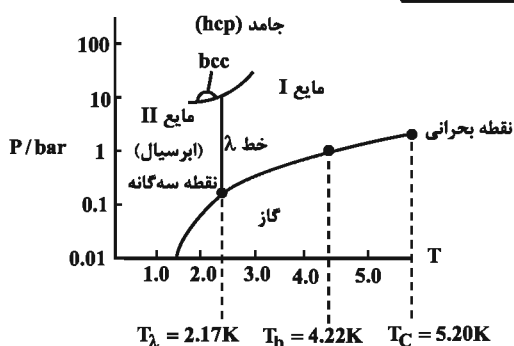
۸- گزینه «۲» این دیاگرام نشان می‌دهد که شیب منحنی تعادل گاز - مایع منفی است. براساس معادله کلاپیرون، $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{T\Delta V_{vap}}$ نیز باید منفی باشد.

از آنجا که $\Delta V_{vap} = V_g - V_l > 0$ مثبت می‌باشد، برای منفی شدن این شیب، ΔH_{vap} باید منفی باشد و چون تبخیر فرآیندی گرماگیر است و $\Delta H_{vap} > 0$ می‌باشد، بنابراین ΔH_{vap} نمی‌تواند منفی باشد و گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$C = 3 - 1 = 2$$

۹- گزینه «۱» تعداد روابط تعادلی - تعداد گونه‌ها = تعداد سازنده مستقل

به علت وجود دو جامد با دو شبکه بلوری مختلف و یک گاز (کربنات کلسیم جامد، اکسید کلسیم جامد، دی‌اکسید کربن گازی سه فاز خواهیم داشت. ($P = 3$)
تعداد درجات آزادی $F = C - P + 2 = 2 - 3 + 2$ ($F = 1$)



۱۰- گزینه «۱» در نمودار فازی هلیوم (He) خط λ شرایطی را نشان می‌دهد که در آن شرایط دو فاز مایع می‌توانند با یکدیگر در تعادل باشند. $He - II$ فاز ابرسیال است.

۱۱- گزینه «۴» در نقطه سه‌گانه در دیاگرام‌های تبدیلات فازی، ۱ جزء و ۳ فاز وجود دارد. مطابق با فرمول زیر، درجه آزادی در نقطه سه‌گانه برابر صفر خواهد بود.

$$F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

تنها در گزینه ۴ درجه آزادی نقطه سه‌گانه، صفر گزارش شده است.

۱۲- گزینه «۲» حداقل متغیرهای مستقل یک سیستم را که برای توصیف رفتار ترمودینامیکی و حالت تعادل آن لازم است، درجه آزادی آن سیستم می‌گویند. با شمردن تعداد کل متغیرهای شدتی (خواص که بستگی به اندازه سیستم ندارد) آغاز می‌کنیم. فشار (P) و دما (T) به عنوان دو متغیر هستند. می‌توانیم ترکیب یک فاز را با کسر مولی $C-1$ جزء مشخص کنیم. لازم است $C-1$ کسر مولی مشخص شود، نه همه C کسر مولی، زیرا $X_1 + X_2 + \dots + X_C = 1$ بوده و همه کسرهای مولی معلوم می‌باشند اگر که همه آنها به جز یکی معلوم باشند. چون P فاز وجود دارد، تعداد کل متغیرهای ترکیب $P(C-1)$ می‌باشد. در این مرحله، تعداد کل متغیرهای شدتی $2 + P(C-1)$ می‌باشد.

در حالت تعادل، پتانسیل شیمیایی جزء J باید در هر فاز یکسان باشد: برای P فاز $\mu_{j,\alpha} = \mu_{j,\beta} = \dots$ یعنی، $P-1$ معادله از این نوع برای هر جزء J وجود دارد. چون C جزء وجود دارد تعداد کل معادلات $P(C-1)$ می‌باشد. هر معادله یکی از درجات آزادی شامل $2 + P(C-1)$ متغیر شدتی را کاهش می‌دهد. بنابراین تعداد کل درجات آزادی عبارت است از:

$$F = P(C-1) + 2 - C(P-1) = C - P + 2$$

در این مسأله حداقل متغیرهای شدتی لازم خواسته شده، بنابراین گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



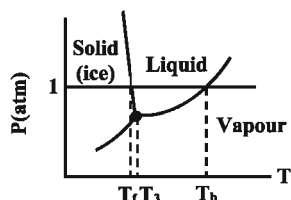
۱۳- گزینه «۳» تعداد نقاط اتکتیک از تعداد ترکیبات تشکیل شده، یکی بیشتر خواهد بود. در واقع به ازای تشکیل n جسم مرکب، $n+1$ نقطه اتکتیک خواهیم داشت. در این سؤال ۲ جسم مرکب تشکیل شده، بنابراین در دیاگرام جامد - مایع آن ۳ نقطه اتکتیک وجود دارد.

۱۴- گزینه «۴» با توجه به اینکه دو مایع A و B در سیستم موجود است، سیستم دوجزئی ($C=2$) است و به دلیل نامحلول بودن A و B در یکدیگر سیستم دو فازی است ($P=2$). با توجه به ثابت بودن دما و فشار، درجه آزادی سیستم را بصورت زیر می‌توان نوشت:

$$F = C - P = 2 - 2 = 0 \quad (\text{دما و فشار ثابت})$$

۱۵- گزینه «۲» در نقطه سه‌گانه جامد، مایع، بخار در حال تعادل هستند. چون گوگرد دارای دو فاز جامد است (دو نوع بلور) دو نقطه سه‌گانه در نمودار فازی وجود خواهد داشت که در آن فاز مایع و بخار هر بار با یکی از فازهای جامد (بلوری) در حال تعادل هستند. در واقع می‌توان گفت چون گوگرد دارای دو فاز جامد است، پس به طور کلی چهار فاز وجود دارد و بنابراین دو نقطه سه‌گانه وجود دارد (همانطور که وقتی سه فاز وجود داشته باشد (در نمودار فازی)، یک نقطه سه‌گانه وجود دارد).

۱۶- گزینه «۲» اگر به نمودار فازی آب توجه کنیم چون هوا خشک است و دما پایین‌تر از نقطه ذوب یخ می‌باشد پس در فشار بخار و دمای پایین‌تر از نقطه سه‌گانه به سر می‌بریم و لایه یخی پایین‌تر از نقطه سه‌گانه قرار دارد و در این شرایط، دادن انرژی به یخ موجب تصعید یخ خواهد شد. نمودار فاز آب، به صورت ساده شده در شکل مقابل نشان داده شده است:



T_3 نقطه جوش سه‌گانه

T_b نقطه جوش نرمال

T_f نقطه انجماد نرمال

۱۷- گزینه «۲» با توجه به رابطه $dG = VdP - SdT$ داریم: $(\frac{\partial G}{\partial T})_P = -S$. از آنجا که پتانسیل شیمیایی یک ماده خالص به صورت $(\frac{\partial G}{\partial n})_{P,T} = \mu$

تعریف می‌شود، بنابراین داریم: $(\frac{\partial \mu}{\partial T})_P = -S_m$. از آنجا که با توجه به قانون سوم ترمودینامیک مقدار مطلق آنترپی برای هر جسم مثبت است ($S_m > 0$)، بنابراین شیب پتانسیل شیمیایی یک ماده نسبت به دما در فشار ثابت که همان مشتق پتانسیل شیمیایی نسبت به دماست، منفی می‌باشد.

۱۸- گزینه «۲» معادله کلازیوس - کلاپیرون تغییرات فشار بخار را نسبت به دما بیان می‌کند.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{یا} \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

۱۹- گزینه «۱» براساس قانون فازها، $F = C - P + 2$ ، حداکثر تعداد فازهایی که می‌تواند وجود داشته باشد زمانی است که درجه آزادی صفر باشد. بنابراین در سیستم سه‌جزئی که $C = 3$ می‌باشد، ۵ فاز می‌تواند وجود داشته باشد:

$$F = C - P + 2 \Rightarrow 0 = 3 - P + 2 = 5 - P \Rightarrow P = 5$$

۲۰- گزینه «۳» در اثر گرم کردن یک مایع، حجم آن افزایش می‌یابد و چگالی آن کاهش می‌یابد. از طرف دیگر گرم کردن مایع باعث افزایش فشار بخار مایع می‌شود و میزان تبخیر مایع افزایش می‌یابد و چون کپسول بسته است، چگالی بخار افزایش می‌یابد.

۲۱- گزینه «۴» ترکیب خالص است پس $C = 1$. در نقطه سه‌گانه تعداد فازهای در حال تعادل $P = 3$ می‌باشد. تعداد درجه آزادی نیز در نقطه سه‌گانه برابر صفر است. یعنی در نقطه سه‌گانه $F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$ مستقل از دما و فشار است.

۲۲- گزینه «۱» در مورد یک سیستم دوتایی مرکب از دو جسم جامد A و B ، زمانی که اجسام جامد انحلال ناقصی داشته باشند یا در یکدیگر قابل حل نباشند و یا تشکیل ترکیب دهند، در نمودار فازی آن‌ها، نقطه اتکتیک مشاهده می‌شود که درجه آزادی این نقطه برابر صفر می‌باشد. بنابراین گزینه (۱) پاسخ صحیح می‌باشد.

۲۳- گزینه «۴» درجه آزادی در نقطه پریکتیک برابر صفر می‌باشد.

۲۴- گزینه «۳» در محلول اشباع از یک جسم خالص در یک حلال معین، فازهای در حال تعادل دارای ترکیب یکسان نمی‌باشند.

۲۵- گزینه «۴» نقطه سه‌فازی، نقطه‌ای است که سه فاز جامد - مایع - بخار با هم در تعادل هستند.

۲۶- گزینه «۴» ظرفیت گرمایی گونه‌ها با قدرت پیوند نسبت معکوس و با دانسیته گونه‌ها نسبت مستقیم دارد. به دلیل قدرت زیاد پیوندهای الماس نسبت به آهن و سرب، ظرفیت گرمایی الماس از همه گونه‌ها کمتر است و به دلیل دانسیته بالای سرب نسبت به آهن، ظرفیت گرمایی سرب از آهن بیشتر است.

۲۷- گزینه «۴» اگر مایعی در یک ظرف در بسته گرم شود، جوشیدن صورت نمی‌گیرد. در عوض، همچنانکه دما افزایش می‌یابد فشار بخار و در نتیجه دانسیته بخار نیز بطور مداوم زیاد می‌شود. در همین زمان، دانسیته مایع در اثر انبساط آن اندکی کاهش می‌یابد. لحظه‌ای فرا می‌رسد که دانسیته بخار برابر با مایع باقی‌مانده گردیده و سطح بین دو فاز ناپدید می‌گردد. دمایی که این سطح ناپدید می‌گردد، دمای بحرانی نامیده می‌شود.

۲۸- گزینه «۱» با توجه به قاعده اهرم، $n_\alpha L_\alpha = n_\beta L_\beta$ ، مقادیر نسبی دو فاز جامد و مایع تعیین می‌شود. در هر نقطه داخل دیاگرام که باشیم وقتی که یکی از اجزاء (A) را به سیستم اضافه کنیم ترکیب محلول بر روی خط راستی به سمت رأس مورد نظر (A) حرکت می‌کند. بنابراین براساس قاعده اهرم:

$$\frac{\text{وزن فاز جامد}}{\text{وزن فاز مایع}} = \frac{PA}{PQ}$$

۲۹- گزینه «۳» حداکثر تعداد درجات آزادی دستگاه زمانی است که حداقل ۱ فاز در حال تعادل ($P=1$) وجود داشته باشد، بنابراین، براساس قاعده فاز $F = C - P + 2$ و در یک سیستم دو جزئی ($C=2$) ماکزیمم درجه آزادی سیستم برابر ۳ می‌باشد $F = 4 - 1 = 3$ $\xrightarrow{P=1} F = 4 - P + 2 = 4 - 1 = 3$

۳۰- گزینه «۳» در سیستمی با n جزء و ϕ فاز، تعداد کل معادلات $n(\phi-1)$ می‌باشد.

۳۱- گزینه «۳» پتانسیل شیمیایی همان تابع گیبس مولی می‌باشد. بنابراین با استفاده از معادله $dG = -SdT + VdP$ خواهیم داشت:

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

$$d\mu = V_m dP$$

در تراکم هم‌دما $dT = 0$ می‌باشد. بنابراین:

$$d\mu = \frac{1}{\rho} dP \Rightarrow \mu_2 - \mu_1 = \frac{P_2 - P_1}{\rho}$$

تعریف چگالی مولی هم به صورت $\rho = \frac{1}{V_m}$ می‌باشد. در نتیجه:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

۳۲- گزینه «۳» واکنش ذکر شده واکنش تغییر فاز می‌باشد که در آن $A(s)$ ذوب می‌شود. براساس رابطه کلاپیرون داریم:

$$\frac{(11-1)\text{atm}}{T-350} = \frac{10 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

چون در حالت نرمال فشار 1 atm است، خواهیم داشت:

با تبدیل واحد atm به pa و cm^3 به m^3 خواهیم داشت:

$$\frac{10 \times 10^5 \text{ pa}}{T-350} = \frac{10}{10 \times 10^{-6} \text{ m}^3} \Rightarrow \frac{10 \times 10^5 \text{ pa}}{T-350} = 10^6 \Rightarrow T-350 = 10^5 \text{ pa} \Rightarrow T = 350 \text{ K}$$

۳۳- گزینه «۲» واکنش سنتز آمونیاک $\Delta H \approx -37 \text{ kJ}$ $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ گرمازا می‌باشد. در واکنش گرمازا هنگامی که دما بالا رود، طبق اصل لوشاتلیه واکنش به سمت اولیه جابجا می‌شود و بنابراین $K_p < 1$ خواهد شد.

۳۴- گزینه «۴» وقتی حجم مولی آب در فشار ثابت 1 اتمسفر به مقدار حداقل خود در دمای $3/98^\circ \text{C}$ می‌رسد، طبق تعریف ضریب انبساط گرمایی،

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0$$

ضریب انبساط گرمایی آب در این شرایط صفر خواهد بود:

و نیز بر اساس رابطه زیر، مقدار C_p با C_v برابر خواهد شد:

$$\bar{C}_P - \bar{C}_V = T\bar{V} \frac{\alpha^2}{\beta} \Rightarrow \bar{C}_P - \bar{C}_V = T\bar{V} \alpha \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \xrightarrow{\alpha=0} \bar{C}_P - \bar{C}_V = 0 \Rightarrow \bar{C}_P = \bar{C}_V \Rightarrow C_P = C_V$$

۳۵- گزینه «۳» وقتی جسم آب در فشار ثابت 1 اتمسفر به حداقل مقدار خود در دمای $3/98^\circ \text{C}$ می‌رسد، یعنی طبق تعریف ضریب انبساط گرمایی در

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0$$

این شرایط صفر می‌باشد:

و نیز براساس رابطه‌ی کلی که بین C_p و C_v برقرار است، خواهیم داشت:

$$C_P - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\beta} = T.V.\alpha \cdot \frac{\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = T.V.\alpha \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \xrightarrow{\alpha=0} C_P - C_V = 0 \Rightarrow C_P = C_V$$

بنابراین ظرفیت گرمایی در فشار ثابت و ظرفیت گرمایی در حجم ثابت در این شرایط با هم برابرند.



فصل پنجم

«الکتروشیمی»

تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل پنجم

کله ۱- با استفاده از داده‌های $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu(s)} E^\circ = 0/34V$ و $\text{Cu}^+ + e \rightarrow \text{Cu(s)} E^\circ = 0/52V$ ، کمیت E° برای واکنش $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$ بر حسب ولت برابر است با:

(سراسری ۷۵)

$$-0/32 \text{ (۲)} \quad 0/16 \text{ (۳)} \quad 0/18 \text{ (۴)}$$

کله ۲- بیان‌کننده پتانسیل الکتروشیمیایی، کدام است؟

(سراسری ۷۵)

$$\bar{\mu} = \mu_i + zF\phi \text{ (۱)} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} \text{ (۲)} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_{j \neq i}} \text{ (۳)} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j \neq i}} \text{ (۴)}$$

کله ۳- قدرت یونی محلول $0/02m$ از NaCl و $0/01m$ از CaCl_2 برابر است با: (m مولالیت = mol/kg)

(سراسری ۷۵)

$$0/05m \text{ (۱)} \quad 0/1m \text{ (۲)} \quad 0/2m \text{ (۳)} \quad 0/15m \text{ (۴)}$$

کله ۴- پتانسیل استاندارد یک پیل در ۲۵ درجه سانتی‌گراد برابر $0/59$ ولت است. ثابت تعادل آن به ازای $n = 1$ در همین دما چقدر است؟ (سراسری ۷۵)

$$10^{59} \text{ (۱)} \quad 10^{10} \text{ (۲)} \quad 10^{-10} \text{ (۳)} \quad 10^{-59} \text{ (۴)}$$

کله ۵- تغییر آنترپی واکنش یک پیل الکتروشیمیایی مطابق کدام است؟

(سراسری ۷۶)

$$nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \text{ (۱)} \quad \frac{nF}{RT}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \text{ (۲)} \quad -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \text{ (۳)} \quad -\frac{nF}{RT}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \text{ (۴)}$$

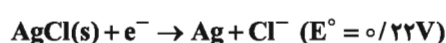
کله ۶- در ظرف هیتورف، محلول هریک از نواحی دارای 10 میلی‌اکی‌والان HCl است. اگر 5 میلی‌اکی‌والان الکتروسیته از ظرف عبور کند، تعداد

(سراسری ۷۶)

میلی‌اکی‌والان HCl در نواحی کاتدی - میانی - آندی به ترتیب از راست به چپ کدام است؟ ($t_+ = 0/8$)

$$4, 10, 1 \text{ (۱)} \quad 1, 10, 4 \text{ (۲)} \quad 9, 10, 6 \text{ (۳)} \quad 6, 10, 9 \text{ (۴)}$$

کله ۷- چنانچه داشته باشیم:



پیل $\text{Cu} | \text{Cd(s)} | \text{CdCl}_2(\text{aq}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)} | \text{Cu}$ چند ولت است؟

(سراسری ۷۶)

$$-0/624 \text{ (۱)} \quad -0/180 \text{ (۲)} \quad 0/624 \text{ (۳)} \quad 0/180 \text{ (۴)}$$

کله ۸- فعالیت یک الکترولیت قوی به فرمول $M_{v^+} X_{v^-}$ از کدام یک از عبارات زیر پیروی می‌کند؟

(سراسری ۷۷)

$$a_{M_{v^+} X_{v^-}} = m(\gamma_+^{v^+} \gamma_-^{v^-}) \text{ (۱)} \quad a_{M_{v^+} X_{v^-}} = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{v^+ + v^-} \text{ (۲)}$$

$$a_{M_{v^+} X_{v^-}} = m(\gamma_+^{v^+} \gamma_-^{v^-})^{v^+ + v^-} \text{ (۳)} \quad a_{M_{v^+} X_{v^-}} = (\gamma_+^{v^+} \gamma_-^{v^-})^{\frac{1}{v^+ + v^-}} \text{ (۴)}$$

کله ۹- اگر قانون حدی دبی-هوکل به صورت $\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{\frac{1}{2}}$ نوشته شود، کدام یک از واحدهای زیر برای ثابت A صادق است؟

(سراسری ۷۷)

$$(\text{mol kg}^{-1}) \text{ (۱)} \quad (\text{kg mol}^{-1}) \text{ (۲)} \quad (\text{mol kg}^{-1})^{\frac{1}{2}} \text{ (۳)} \quad (\text{kg mol}^{-1})^{\frac{1}{2}} \text{ (۴)}$$

(سراسری ۷۷)

ک ۱۰- در محیط آبی، کدام یک از موارد زیر صحیح است؟

- (۱) تحرک یونی OH^- از Cl^- کم‌تر است، زیرا یون OH^- آب پوشیده می‌شود.
 (۲) تحرک یونی H^+ از Li^+ بیشتر است، زیرا یون H^+ از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب جابجا می‌شود.
 (۳) تحرک یونی H^+ از Li^+ کم‌تر است، زیرا یون H^+ در محیط آبی به صورت یون هیدرونیوم در می‌آید.
 (۴) تحرک یونی SO_4^{2-} از OH^- بیشتر است، زیرا اندازه آن از یون OH^- بزرگتر است.

(سراسری ۷۷)

ک ۱۱- اثر الکتروفور تیک (electrophoretic) باعث کدام یک از پدیده‌های زیر می‌شود؟

- (۱) افزایش هدایت یون‌ها
 (۲) تغییری در هدایت یون‌ها نمی‌دهد.
 (۳) کاهش هدایت یون‌ها
 (۴) ویسکوزیته محلول را افزایش می‌دهد.

ک ۱۲- دمای انجماد در یک محلول 0.1m اسید کلریدریک 0.25°C - سانتی‌گراد می‌باشد. مقدار K_f برای آب $1/86$ کلوین بر مولال می‌باشد، می‌توان گفت که:

(سراسری ۷۸)

- (۱) با این داده‌ها نمی‌توان درجه تفکیک HCl را محاسبه کرد.
 (۲) HCl در این محلول به اندازه 34% تفکیک شده است.
 (۳) HCl در این غلظت به اندازه 66% تفکیک شده است.
 (۴) HCl در آب صددرصد تفکیک می‌شود.

(سراسری ۷۸)

ک ۱۳- قانون حدی دبی - هوکل برای توصیف کدام یک از پدیده‌های زیر است؟

- (۱) برهم‌کنش یون - حلال
 (۲) برهم‌کنش یون - یون
 (۳) ضریب اکتیویته یون
 (۴) ضریب دی‌الکتریک محلول

(سراسری ۷۸)

ک ۱۴- هدایت اکی‌والان محلول‌ها با افزایش غلظت الکترولیت قوی کاهش می‌یابد، زیرا:

- (۱) تعداد یون‌های بین دو الکتروود افزایش می‌یابد.
 (۲) تعداد یون‌های بین دو الکتروود کاهش می‌یابد.
 (۳) با افزایش غلظت اثرات جاذبه بین یونی افزایش می‌یابد.
 (۴) میزان تفکیک افزایش می‌یابد.

(سراسری ۷۸)

ک ۱۵- هدایت مولار پروتون بسیار زیاد است. کدام یک از گزینه‌های زیر علت اصلی این امر است؟

- (۱) جهش پروتون
 (۲) سرعت زیاد پروتون
 (۳) شعاع کوچک پروتون
 (۴) عدد انتقال بالای پروتون

(سراسری ۷۹)

ک ۱۶- افزایش KNO_3 حلالیت AgCl را چگونه تغییر می‌دهد؟

- (۱) افزایش زیاد حلالیت
 (۲) افزایش جزئی حلالیت
 (۳) بدون تغییر در حلالیت
 (۴) کاهش حلالیت

(سراسری ۷۹)

ک ۱۷- ترکیب A_3B_3 یک الکترولیت قوی است. ارتباط میان مولالیته m و قدرت یونی I در محلول کدام است؟

- (۱) $I = 6m$
 (۲) $I = 15m$
 (۳) $I = m$
 (۴) $I = 12m$

(سراسری ۷۹)

ک ۱۸- ΔC_p واکنش یک پیل متناسب است با پیل نسبت به دما.

- (۱) مشتق اول انرژی آزاد
 (۲) مشتق اول نیروی محرکه
 (۳) مشتق دوم نیروی محرکه
 (۴) مشتق اول آنتروپی واکنش

(سراسری ۷۹)

ک ۱۹- چرا تحرک یون H^+ در آب خیلی بیشتر از کاتیون‌های دیگر است؟

- (۱) تشکیل و شکست پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب
 (۲) کوچک بودن یون‌های H^+
 (۳) قدرت قطبش بسیار زیاد H^+
 (۴) تشکیل هیدرات‌های مختلف به وسیله H^+

(سراسری ۷۹)

ک ۲۰- کدام گزینه از خصوصیات یک پیل استاندارد است؟

- (۱) وجود مرز انتقال در پیل
 (۲) خودبه‌خود بودن واکنش پیل
 (۳) برگشت‌پذیر بودن پیل
 (۴) پیل غلظتی

(سراسری ۷۹)

ک ۲۱- برای محلول آبی m مولال ZnCl_2 رابطه بین مولالیته متوسط m_{\pm} چگونه است؟

- (۱) $m_{\pm} = 4^{1/3} m$
 (۲) $m_{\pm} = 4m^{1/3}$
 (۳) $m_{\pm} = m^{1/3}$
 (۴) $m_{\pm} = 3m$



۲۲- طبق فرضیه دبی - هوکل برای محلول‌های الکترولیتی، علت انحراف از حالت ایده‌آل ناشی از: (سراسری ۷۹)

(۱) اختلاف اثر قطبی حلال توسط آنیون‌ها و کاتیون‌ها می‌باشد. (۲) اختلاف بین تعداد مولکول‌های حلال همراه آنیون‌ها و کاتیون‌هاست.

(۳) وجود اختلاف شعاع آنیون‌ها و کاتیون‌هاست. (۴) نیروهای الکترواستاتیکی بین یون‌های حل‌شونده است.

۲۳- پتانسیل الکتریکی پیل: $\text{Cd} | \text{CdSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} | \text{Cd}^{++} | \text{SO}_4^{--} | \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}$ به کدام یک از موارد بستگی دارد؟ (سراسری ۸۰)

(۱) دما و غلظت یون سولفات (۲) فقط غلظت یون سولفات (۳) فقط دما (۴) مقدار سولفات کادمیم

۲۴- با فرض اینکه کاهش دمای انجماد محلول آبی ۰/۱۰۰ مولار باریم کلرید ۲/۵ برابر کاهش دمای انجماد محلول آبی ۰/۱۰۰ مولار شکر باشد، آنگاه فشار اسمزی محلول نخست در دمای ۲۷°C بر حسب تور کدام است؟ (آزاد ۸۰)

(۱) ۴۶۷۶ (۲) ۱۸۷۰ (۳) ۵۶۱۲ (۴) ۲۴۹

۲۵- کدام گزینه در ارتباط با رسانایی هم‌ارز، Λ ، یک محلول الکترولیت نادرست است؟ α, Λ, N, K به ترتیب رسانایی ویژه، نرمالیت، رسانایی هم‌ارز حد و درجه یونش را می‌رساند و حجم هم‌ارز V_{eq} (آزاد ۸۰)

$$\Lambda = kV_{eq} \quad (۲) \quad \Lambda = \frac{k}{1000N} \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{eq}^{-1} \quad (۱)$$

$$\Lambda = \alpha \Lambda_0 \quad (۳) \quad \Lambda = \frac{1000k}{N} \Omega^{-1} \text{Cm}^2 \text{eq}^{-1} \quad (۴)$$

۲۶- pH_a, pH_c به ترتیب PH یک محلول را بر حسب غلظت یون H^+ و فعالیت یون H^+ می‌رساند. ارتباط میان آن دو کدام است؟ « γ ضریب فعالیت یون موردنظر را می‌رساند» (آزاد ۸۰)

$$\text{pH}_a = \text{pH}_c - \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (۲) \quad \text{pH}_a = \text{pH}_c - 2/3 \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (۱)$$

$$\text{pH}_a = \text{pH}_c - \ln \gamma_{\text{H}^+} \quad (۴) \quad \text{pH}_a = \text{pH}_c + 2/3 \log \gamma_{\text{H}^+} \quad (۳)$$

۲۷- کدام گزینه، الکتروود استاندارد را بهتر توصیف می‌کند؟ (آزاد ۸۰)

(۱) استاندارد بودن دما و فشار و دستگاه‌های اندازه‌گیری

(۲) خالص بودن مواد در ارتباط با الکتروود مورد مطالعه

(۳) ثابت بودن دما، فشار و غلظت‌های شرکت‌کننده

(۴) استاندارد بودن گونه‌های شرکت‌کننده در نیم واکنش مورد نظر

۲۸- برای یک پیل ولتایی داریم: ولت $E^\circ = (1/0.3 - 1/000 \times 10^{-4} \text{ T})$ با توجه به آن، ΔH° واکنش این پیل که با مبادله ۲ مول الکترون همراه است، بر حسب ژول کدام است؟ «دما را ۳۰۰K در نظر بگیرید» (آزاد ۸۰)

(۱) -۱۹۲۹۸۰/۷ (۲) -۱۹۳۰۰۰۰ (۳) -۱۹۸۷۹۰/۰ (۴) -۱۹۳۹۷۰/۵

۲۹- ثابت تعادل واکنش میان گاز کلر و محلول دارای یون‌های برمید در دمای ۲۹۸K کدام است؟ می‌دانیم که: ولت $E^\circ_{\text{Cl}_2, \text{Cl}^-} = 1/3595$ و ولت $E^\circ_{\text{Br}_2, \text{Br}^-} = 1/065$ (آزاد ۸۰)

$F = 96500 \text{ Cmol}^{-1}, R = 8/314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$1/055 \times 10^{12} \quad (۴) \quad 9/188 \times 10^9 \quad (۳) \quad 9/188 \times 10^{-9} \quad (۲) \quad 9/586 \times 10^4 \quad (۱)$$

۳۰- پتانسیل یک تیغه فلز روی در محلول اسید کلریدریک، از چه نوع است؟ (آزاد ۸۲)

(۱) مختلط (۲) تعادل (۳) شیمیایی (۴) نرمال

۳۱- در مورد کدام الکتروود، مقدار $\frac{dE}{dpH} = -0/18$ ولت است؟ (آزاد ۸۲)



۳۲- سلول: $\text{Pt} | \text{O}_2(\text{g}) | \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{Pt}$ ، جزء کدام دسته از پیل‌ها قرار دارد؟ (آزاد ۸۲)

(۱) غلظتی گازی (۲) سوختی (۳) انتقالی (۴) ملقمه‌ای

(آزاد ۸۲)

ک ۳۳- در دمای 25°C و محیط آبی، هدایت اکی‌والان حد کدام یون، کم‌ترین مقدار را دارد؟

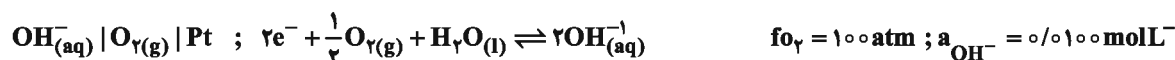
(آزاد ۸۲)

ک ۳۴- در مقدار نیروی الکتروموتوری استاندارد یک پیل، کدام کمیت تأثیر مستقیم دارد؟

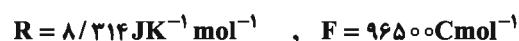


(آزاد ۸۲)

ک ۳۵- پتانسیل کاهش تعادل کدام الکتروود منفی‌تر است؟

ک ۳۶- معلومات به شرح زیر برای الکتروود اکسیژن در دمای 298K در دست است:

(آزاد ۸۴)

تفاوت $E^{\circ} - E$ برای الکتروود مذکور در مبنای کاهشی در دمای 298K بر حسب ولت کدام است؟ک ۳۷- بستگی ولتاژ استاندارد (E°) در یک سلول ولتایی با دمای کلونین (T) عبارت است از: ولت $E^{\circ} = (1/100 + 1/1000 \times 10^{-3} T)$. هرگاه واکنشموازنه شده سلول با مبادله ۲ مول الکترون همراه باشد، ΔH° و ΔS° واکنش سلول در دمای 300K به ترتیب از راست به چپ بر حسب kJ JK^{-1} ، کدام

(آزاد ۸۴)

است؟ ($F = 96500\text{Cmol}^{-1}$)ک ۳۸- افزایش دمای جوش نرمال محلول اسید H_2A دو برابر افزایش دمای جوش نرمال محلول شکر در غلظت‌های مولاری یکسان است. عدد

(آزاد ۸۴)

وانت‌هوف (i) و درجه یونش (α) برای اسید H_2A در محلول، به ترتیب از راست به چپ کدام است؟ک ۳۹- رسانایی الکتریکی مولی λ_m^{∞} یون‌های $\text{H}^+(\text{aq})$ ، $\text{K}^+(\text{aq})$ و $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ در محلولی بی‌نهایت رقیق و در دمای 25°C بر حسبواحدهای $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ به ترتیب برابر 350 ، $73/5$ و 166 می‌باشد. نسبت رسانای مولی H_2SO_4 به رسانای مولی K_2SO_4 در محلول بی‌نهایت

(آزاد ۸۵)

رقیق و در دمای 25°C با رعایت همان واحدهای ذکر شده کدام است؟

(آزاد ۸۵)

ک ۴۰- کدام گزینه نمودار سلولی را نشان می‌دهد که واکنش آن به صورت $\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}(\text{aq}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ می‌باشد؟ک ۴۱- ΔH° و ΔS° یک واکنش موازنه شده اکسایش - کاهش که با مبادله ۲ مول الکترون همراه است در دمای 298K به ترتیب برابر

(آزاد ۸۵)

با -282.05kJ ، 25JK^{-1} می‌باشد، ولتاژ سلول نظیر این واکنش بر حسب ولت در شرایط داده شده کدام است؟ ($F = 96500\text{Cmol}^{-1}$)

(آزاد ۸۶)

ک ۴۲- $\log \gamma_{\pm}$ محلول 0.1 مولال سولفات مس چند برابر $\log \gamma_{\pm}$ محلول 0.1 مولال کلرید سدیم در دمای یکسان است؟ک ۴۳- ولتاژ سلول استاندارد حاصل از الکتروود A و الکتروود کالومل استاندارد در دمای T برابر $1/2$ ولت است. از سویی، ولتاژ سلول استاندارد حاصل ازالکتروود B و الکتروود کالومل استاندارد در همان T برابر 0.5 ولت می‌شود. الکتروود کالومل در سلول نخست کاتد و در سلول دوم آنود واقع می‌شود. ولتاژ

(آزاد ۸۶)

سلول استاندارد حاصل از الکتروود A و الکتروود B بر حسب ولت کدام است؟





۴۴- بستگی ولتاژی یک سلول بر حسب ولت با دمای کلین، T ، در گستره دمایی $273K$ الی $373K$ به صورت $E = 1/11 + 4/5 \times 10^{-4} T + 2/1 \times 10^{-6} T^2$ فرض می‌شود. ΔS و ΔG واکنش موازنه شده سلول که با مبادله در مول الکترون همراه است به ترتیب بر حسب J و JK^{-1} در دمای $300K$ از راست به چپ کدام است؟ $F = 96500 \text{ mol}^{-1}$ (آزاد ۸۶)

$$+330, +276762 \quad (4) \quad -330, +276762 \quad (3) \quad +165, -13838 \quad (2) \quad +330, -276762 \quad (1)$$

۴۵- کدام نتیجه گیری با در نظر گرفتن $\Lambda_0(\text{KCl}) = 0.014986 \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ eq}^{-1}$, $\Lambda_0(\text{NaCl}) = 0.012645 \Omega^{-1} \text{ m}^2 \text{ eq}^{-1}$ در دمای یکسان درست است؟ (آزاد ۸۷)

(۱) تحرک یونی $\text{K}^+(\text{aq})$ از $\text{Na}^+(\text{aq})$ بزرگ‌تر است. (۲) تحرک یونی $\text{K}^+(\text{aq})$ با $\text{Na}^+(\text{aq})$ مساوی است.

(۳) $\lambda_0^{\text{K}^+(\text{aq})}$ با $\lambda_0^{\text{Na}^+(\text{aq})}$ مساوی است. (۴) عدد انتقالی یون $\text{Na}^+(\text{aq})$ از $\text{K}^+(\text{aq})$ بزرگ‌تر است.

۴۶- کدام گزینه نادرست است؟ (آزاد ۸۷)

(۱) $\text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{AgCl} | \text{Ag}$ یک الکتروود نوع دوم است.

(۲) $\text{Pt} | \text{Ti}^3+, \text{Ti}^+$ یک الکتروود اکسایش کاهش است.

(۳) طی فرآیند الکترولیز، انرژی الکتریکی به انرژی شیمیایی تبدیل می‌شود.

(۴) $\text{Pt} | \text{H}^+(\text{aq}), \text{MnO}_4^-(\text{aq}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ یک الکتروود نوع سوم است.

۴۷- ثابت تعادل (K_R) یک واکنش اکسایش - کاهش با ولتاژ $E^\circ = 0.11117$ در دمای 298 کلین برابر با کدام گزینه است؟ واکنش موازنه شده مورد سؤال با مبادله 2 مول الکترون همراه است. (آزاد ۸۷)

$$F = 96486 \text{ C mol}^{-1}, \ln 5729 = 8/6523, \ln 10719/6 = 9/2798, \ln 15520/5 = 9/4699, \ln 24060/7 = 10/0882$$

$$5729/0 \quad (4) \quad 24060/7 \quad (3) \quad 15520/5 \quad (2) \quad 10719/6 \quad (1)$$

۴۸- سرعت حرکت (u) یک یون (z) در محلول تحت تأثیر میدان الکتریکی E کدام است؟ (سراسری ۸۸)

$$u = zeE \quad (4) \quad u = \frac{1}{(ze)^2} E \quad (3) \quad u = \frac{eE}{z} \quad (2) \quad u = \frac{ze}{E} \quad (1)$$

۴۹- محلول رقیقی از سولفوریک اسید در آب برای مدت 20 دقیقه با یک جریان الکتریکی ثابت 0.28243 آمپری الکترولیز می‌شود. حجم گاز حاصل در کاتد وقتی به دمای $300K$ و فشار 1 اتمسفر برده شود چند سانتی‌متر مکعب خواهد بود؟ از حل شدن گاز در محلول صرف‌نظر شود و گاز ایده‌آل را در نظر بگیرید. (آزاد ۸۸)

$$R = 0.082 \text{ LatmK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, F = 96486 \text{ C mol}^{-1}$$

$$134/4 \quad (4) \quad 147/6 \quad (3) \quad 73/8 \quad (2) \quad 67/2 \quad (1)$$

۵۰- کدام گزینه در مورد کار الکتریکی برگشت پذیر (w^*) حاصل از انجام یک واکنش اکسایش - کاهش انرژی ده در یک سلول ولتایی در دما و فشار ثابت درست است؟ (آزاد ۹۰)

$$w^* = \Delta G \quad (2) \quad w^* = \Delta U \quad (1) \quad w^* = (\Delta G - \Delta A) \quad (4) \quad w^* = \Delta H \quad (3)$$

۵۱- با در نظر گرفتن مقابله: $\text{M}^+(\text{aq}) + 2e^- \Rightarrow \text{M}(s) : E^\circ = +0.5V$; $\text{Cu}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(s) : E^\circ = 0.34V$ کدام یک از واکنش‌های داده شده در شرایط استاندارد در جهت مستقیم خود به خود انجام پذیر است؟ (M یک فلز دو ظرفیتی است) (آزاد ۹۰)



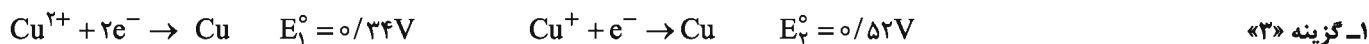
۵۲- حاصل ضرب حلالیت ترمودینامیکی، (K_{sp}) ، یدید نقره (AgI) در دمای $298K$ با در نظر گرفتن مقابله زیر کدام است؟ (آزاد ۹۰)



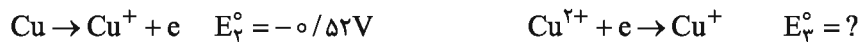
$$\frac{E}{RT} = 38/95 \text{ C J}^{-1} \quad \text{و} \quad F = \text{ثابت فارادی} \quad R = \text{ثابت گازها}$$

$$e^{-35} = 6/3 \times 10^{-16}, e^{-37} = 8/5 \times 10^{-17}, e^{-38/95} = 1/51 \times 10^{-17}, e^{-40} = 4/25 \times 10^{-18}$$

$$4/25 \times 10^{-18} \quad (4) \quad 8/5 \times 10^{-17} \quad (3) \quad 6/3 \times 10^{-16} \quad (2) \quad 1/21 \times 10^{-17} \quad (1)$$



با توجه به اینکه E° واکنش $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$ خواسته شده، ۲ واکنش بالا را به صورت زیر می‌نویسیم تا جمع واکنش‌ها، واکنش مورد نظر مسأله شود:



از آنجا که ΔG تابع حالت می‌باشد، خواهیم داشت:

$$-\text{nFE}_3^\circ = (-\text{nFE}_1^\circ) + (-\text{nFE}_2^\circ) \quad -\text{FE}_3^\circ = (-2\text{F})(0/34) + (-1\text{F})(-0/52) \Rightarrow E_3^\circ = \frac{\text{F}(-0/68 + 0/52)}{-\text{F}} \Rightarrow E_3^\circ = 0/16$$

۲- گزینه «۱» گزینه‌های ۲، ۳، ۴ تعاریفی از پتانسیل شیمیایی می‌باشند. اما گزینه ۱ طبق تعریف پتانسیل الکتروشیمیایی $\bar{\mu} = \mu_i + zF\phi$ صحیح می‌باشد.

۳- گزینه «۱» با توجه به رابطه بین قدرت یونی محلول، غلظت‌ها و بار یون‌ها خواهیم داشت: $I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i$ در محلول ۰/۰۲m از NaCl، غلظت

$\text{Na}^+ = 0/02$ و غلظت $\text{Cl}^- = 0/02$ می‌باشد. در محلول ۰/۰۱m از CaCl_2 ، غلظت $\text{Ca}^{2+} = 0/01$ و غلظت $\text{Cl}^- = 0/02$ می‌باشد.

$$I = \frac{1}{2} [(+1)^2 (0/02) + (-1)^2 (0/02) + (+2)^2 (0/01) + (-1)^2 (0/02)] \quad I = \frac{1}{2} [0/02 + 0/02 + 0/04 + 0/02] = 0/05\text{m}$$

۴- گزینه «۲» با تساوی دو رابطه روبه‌رو داریم:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow K = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = e^{\frac{\text{nFE}^\circ}{RT}} = e^{\frac{1 \times 96500 \times 0/59}{8/314 \times 298}} = 10^{+10}$$

$$\Delta G^\circ = -\text{nFE}^\circ$$

۵- گزینه «۱» در یک پیل الکتروشیمیایی رابطه روبه‌رو که تغییرات انرژی گیبس را بر حسب پتانسیل الکتریکی E بیان می‌کند برقرار است:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \text{nF}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

برای آنتروپی داریم:

۶- گزینه «۴» در اثر عبور ۱ فارادی الکتریسیته در کاتد به اندازه t_- HCl خارج می‌شود. عدد انتقال مثبت (t_+) برابر ۰/۸ است، لذا:

$$t_+ + t_- = 1 \rightarrow t_- = 1 - t_+ \rightarrow t_- = 1 - 0/8 = 0/2$$

$$t_- \times 5 = 0/2 \times 5 = 1 \text{ eq}$$

لذا ۹-۱=۸ کی والان در ناحیه کاتدی باقی می‌ماند. اگر ۱ کی والان الکتریسیته از محلول عبور کند، به اندازه t_+ کی والان HCl از آن خارج می‌شود.

در صورتی که ۵ کی والان عبور کند، مقدار HCl خارج شده برابر است با: $t_- \times 5 = 0/8 \times 5 = 4 \text{ eq}$ و $10 - 4 = 6$ کی والان در ناحیه آندی باقی می‌ماند. در

قسمت میانی HCl تغییری نمی‌کند. بنابراین ترتیب HCl های باقی‌مانده در نواحی کاتدی - میانی و آندی برابر ۶، ۱۰، ۹ می‌باشد.

۷- گزینه «۳» با توجه به شمای پیل آند در طرف چپ دی‌اگرام و کاتد در طرف راست قرار می‌گیرد که در آند عمل اکسایش و در کاتد عمل کاهش صورت



$$E^\circ_{\text{پیل}} = E^\circ_{\text{کاتد}} - E^\circ_{\text{آند}} = 0/222 - (-0/402) = 0/624$$

۸- گزینه «۲» $a_{\pm}^v = a_+^{v+} a_-^{v-} = m_+^{v+} \gamma_+^{v+} m_-^{v-} \gamma_-^{v-} = m_{\pm}^v \gamma_{\pm}^v = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{v+ + v-} \quad (v = v_+ + v_-)$

روابط مقابل را برای m_{\pm} و γ_{\pm} داریم:

$$m_{\pm} = (m_+^{v+} m_-^{v-})^{\frac{1}{v}} \quad ; \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v+} \gamma_-^{v-})^{\frac{1}{v}}$$



۹- گزینه «۳» واحد A باید برابر با واحد $I^{-\frac{1}{2}}$ باشد تا عددی بدون بعد به دست آید. واحد I با واحد مولالیت mol.kg^{-1} برابر است. بنابراین واحد A برابر خواهد بود با:

$$(\text{mol.kg}^{-1})^{-\frac{1}{2}}$$

۱۰- گزینه «۲» در محیط آبی تحرک یونی H^+ و OH^- از سایر یونها بیشتر است. تحرک بالای یون هیدروژنی در حلالی مانند آب به این دلیل است که یون هیدروژن در آن به شدت سولواته می‌شود. تحرک بالای یون هیدروکسیل در آب نیز به علت انتقال هیدروژن بین یون‌های هیدروکسیل و مولکول‌های آب است.

۱۱- گزینه «۳» اثر الکتروفوریتیک به علت حرکت در جهت مخالف یونها ایجاد می‌گردد و باعث کاهش هدایت یونها می‌شود.

۱۲- گزینه «۲» برای الکترولیت‌ها، معادله مربوط به یکی از خاصیت‌های کولیگاتیو، کاهش نقطه انجماد، با اعمال ضریب وانتهوف i به صورت زیر می‌باشد:

$$\Delta T_f = iK_f m$$

i ضریب وانتهوف و $i m$ غلظت مولار کل ذرات موجود در محلول الکترولیت می‌باشد. مقدار α ، درجه تفکیک هم از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\alpha = \frac{i-1}{v-1} \quad (v = v_+ + v_-) \quad -0.25 = -i \times 1/86 \times 0/1 \Rightarrow i = \frac{0.25}{1/86 \times 0/1} = 1/34$$

اگر HCl تفکیک شود $v = 2$ خواهد بود.

$$\alpha = \frac{1/34 - 1}{2 - 1} = 0.34$$

بنابراین HCl در این محلول به اندازه ۳۴٪ تفکیک شده است.

۱۳- گزینه «۳» دبی و هوکل از مکانیک آماری برای به دست آوردن ضرایب فعالیت استفاده کردند. قانون حدی دبی و هوکل به صورت زیر تعریف می‌شود که برای غلظت‌های کمتر از ۰/۰۱ نرمال به کار می‌رود:

$$\log \gamma_{\pm} = -0.501 |z_+ z_-| (I_m)^{\frac{1}{2}} \quad I \text{ قدرت یونی محلول است و } \gamma_{\pm} \text{ ضریب فعالیت می‌باشد.}$$

۱۴- گزینه «۳» اثر غلظت به علت دو اثر الکتروفوریتیک (electrophoretic) و نامتقارن (asymmetry) باعث کاهش هدایت اکی‌والان محلول می‌شود. اثر الکتروفوریتیک به علت حرکت در جهت مخالف یونها ایجاد می‌گردد و اثر نامتقارن به علت جاذبه بین یون‌های دارای بار مخالف ایجاد می‌گردد و باعث کاهش هدایت اکی‌والان محلول‌ها می‌شود.

۱۵- گزینه «۴» هدایت کل محلول برابر مجموع هدایت‌های یون‌های مثبت و منفی است. عدد انتقال هر یون کسری از جریان کل است که توسط یون مورد نظر در محلول منتقل می‌گردد. رابطه‌ای که بین هدایت مولی محلول در رقت بی‌نهایت Λ° ، هدایت مولی کاتیون λ_+° ، عدد انتقال مثبت t_+ و سرعت کاتیون (V_+°) وجود دارد به صورت مقابل است:

$$V_+^\circ \lambda_+^\circ = t_+ \Lambda^\circ$$

$$\lambda_+^\circ = \frac{t_+ \Lambda^\circ}{V_+^\circ}$$

بنابراین علت اصلی هدایت مولی بسیار زیاد پرتون (H^+) ، عدد انتقال بالای پروتون می‌باشد.

۱۶- گزینه «۲» افزایش یک الکترولیت قوی (مانند KNO_3) باعث افزایش قدرت یونی (I) محلول می‌شود، بنابراین مطابق با رابطه $\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| I^{\frac{1}{2}}$ ضریب فعالیت افزایش می‌یابد و با افزایش ضریب فعالیت (γ_{\pm}) ، طبق رابطه $a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm}$ ، فعالیت نیز افزایش می‌یابد و بنابراین حلالیت به طور جزئی افزایش می‌یابد.

۱۷- گزینه «۲» چون A_3B_3 یک الکترولیت قوی است، به صورت مقابل تفکیک می‌شود: $A_3B_3 \rightarrow 3A^{3+} + 3B^{3-}$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$$

رابطه بین قدرت یونی I و مولالیت به صورت روبه‌رو می‌باشد:

$$I = \frac{1}{2} [3m(+3)^2 + 3m(-3)^2] = \frac{1}{2} [18m + 18m] = 3m = 15m$$

با قرار دادن مولالیت و بار یونها، به رابطه مقابل می‌رسیم:

$$\Delta C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$$

۱۸- گزینه «۳» با توجه به رابطه $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ ، داریم:

برای یافتن ΔH پیل براساس رابطه $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ لازم است که ΔG و ΔS را در معادله قرار دهیم:

$$\Delta G = -nFE \quad \Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

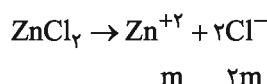
$$\Delta H = -nFE + TnF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \Delta C_p = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p + nFT\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_p = nFT\left(\frac{\partial^2 E}{\partial T^2}\right)_p$$

بنابراین ΔC_p واکنش یک پیل متناسب است با مشتق دوم نیروی محرکه پیل نسبت به دما.

۱۹- گزینه «۱» تحرک بالای یون هیدروژن (H^+) فقط در حلال‌هایی مانند آب و الکل مشاهده می‌شود. به علت مکانیسم تشکیل و شکست پیوند هیدروژنی با مولکول‌های آب در حلال آب، یون H^+ دارای تحرک بالایی است.

۲۰- گزینه «۳» برگشت پذیر بودن پیل از خصوصیات پیل استاندارد می‌باشد. زیرا در شرایط برگشت پذیر:

$$\Delta G = 0 \Rightarrow \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$



۲۱- گزینه «۱» برای محلول آبی m مولال $ZnCl_4$ داریم:

رابطه‌های ضریب فعالیت میانگین، فعالیت میانگین و مولالیت میانگین به صورت زیر می‌باشد:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v+} \gamma_-^{v-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \quad \text{و} \quad a_{\pm} = (a_+^{v+} a_-^{v-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}}$$

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} \Rightarrow m_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{\gamma_{\pm}} = \left[\left(\frac{a_+}{\gamma_+} \right)^{v_+} \left(\frac{a_-}{\gamma_-} \right)^{v_-} \right]^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \Rightarrow m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = (m^1 (2m)^2)^{\frac{1}{1+2}} = (4m^3)^{\frac{1}{3}} = 4^{\frac{1}{3}} m$$

۲۲- گزینه «۴» طبق فرضیه دبای - هوکل، همواره در محلول‌های الکترولیت بین ذرات تشکیل دهنده محلول برهمکنش وجود دارد که این برهمکنش‌ها عبارتند از: یون - یون، یون - حلال و حلال - حلال. این برهمکنش‌ها موجب رفتار غیر ایده‌آل محلول‌های الکترولیت می‌شود. بنابراین باید در روابط ترمودینامیکی به جای غلظت از فعالیت استفاده نمود:

$$a_i = \gamma_i c_i$$

در مدل دبای - هوکل محلول‌های الکترولیت متشکل از جوش یا اتمسفرهای یونی در نظر گرفته شدند. یعنی هر یون به وسیله یون‌هایی با بار مخالف احاطه می‌شود و بدین صورت یک جو یونی تشکیل می‌دهند. با توجه به توضیحات، گزینه ۴ پاسخ صحیح می‌باشد.

۲۳- گزینه «۱» برای محاسبه پتانسیل الکتریکی پیل از معادله نرنست استفاده می‌شود:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

$$Q = \frac{\text{فعالیت محصولات}}{\text{فعالیت مواد اولیه}}$$

براساس رابطه نرنست، پتانسیل یک پیل به فعالیت گونه و دما بستگی دارد و از آنجا که فعالیت گونه به غلظت آن گونه بستگی دارد ($a_i = \gamma_i C_i$)، بنابراین پتانسیل به دما و غلظت یون سولفات بستگی دارد.

۲۴- گزینه «۱» با توجه به رابطه $\Delta T_f = -iK_f m$ و براساس صورت مسئله که کاهش دمای انجماد محلول الکترولیت باریم کلرید، ۲/۵ برابر محلول غیرالکترولیت شکر می‌باشد، پس $i = 2/5$ ضریب وانت‌هوف است. رابطه فشار اسمزی به صورت زیر می‌باشد:

$$\pi = iCRT \Rightarrow \pi = 2/5 \times (0/1) \times 0/082 \times 300 = 6/15 \text{ atm} \times \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}} = 4676 \text{ torr}$$

۲۵- گزینه «۳» رابطه بین رسانای هم‌ارز Λ ، رسانای حدی Λ_0 و درجه یونش به صورت مقابل می‌باشد:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \Rightarrow \Lambda = \alpha \Lambda_0$$



$$a_{H^+} = [H^+] \gamma_{H^+}$$

۲۶- گزینه «۲» رابطه بین فعالیت و غلظت به صورت مقابل می باشد:

با توجه به تعریف $pH = -\log[H^+]$ از طرفین رابطه بالا لگاریتم می گیریم (با علامت منفی):

$$-\log a_{H^+} = -\log[H^+] - \log \gamma_{H^+} \Rightarrow pH_a = pH_c - \log \gamma_{H^+}$$

۲۷- گزینه «۴» در نیم واکنش موردنظر در الکتروود استاندارد، گونه های شرکت کننده استاندارد می باشند.

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad \Delta H^\circ = -nFE^\circ + TnF\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_P \quad \text{گزینه «۳»}$$

$$\Delta H^\circ = -2 \times 96500 \times (1/0.3 - 10^{-4} (300)) + 300 \times 2 \times 96500 (-10^{-4}) = -198790 J$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \Rightarrow RT \ln K = nFE^\circ \Rightarrow \ln K = \frac{nFE^\circ}{RT} \Rightarrow K = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right) \quad \text{گزینه «۳»}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

$$E^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ = E_{Cl_2/Cl}^\circ - E_{Br_2/Br^-}^\circ = 1/3595 - 1/065 = 0/2945 \quad K = \exp\left(\frac{2 \times 96500 \times 0/2945}{8/314 \times 298}\right) = 9/188 \times 10^9$$

۳۰- گزینه «۳» پتانسیل یک تیغه از فلز روی در محلول اسید کلریدریک از نوع پتانسیل شیمیایی است.

۳۱- گزینه «۲» براساس معادله نرنست برای واکنش $Fe(OH)_2 \downarrow + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2OH^-$ داریم:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln [Fe^{2+}] [OH^-]^2 \xrightarrow{(n=1)} E = E^\circ - 0/059 \log [Fe^{2+}] [OH^-]^2$$

$$dE = -0/059 \times 2 d(-\log[H^+]) = -0/118 d(pH) \Rightarrow \frac{dE}{dpH} = -0/118 \quad \text{براساس } [H^+] [OH^-] = 10^{-14} \text{، داریم:}$$

۳۲- گزینه «۲» در پیل های غلظتی گازی و ملقمه ای، محفظه های الکتروود، به جز غلظت های الکتروولیت ها، یکسان می باشند. بنابراین سلول ذکر شده جزء پیل های غلظتی و ملقمه ای نمی باشد و جزء پیل های سوختی است.

۳۳- گزینه «۳» در محیط آبی هرچه اندازه یون کوچک تر باشد تحرک یونی کمتر و در نتیجه هدایت اکی والان حد آن یون کمتر است. در H^+ با آن که

کوچک ترین یون است اما به دلیل تشکیل و شکست پیوند هیدروژنی در محیط آبی بیشترین مقدار هدایت اکی والان را دارد. در میان سه گزینه دیگر، Li^+ از همه کوچک تر است و بنابراین هدایت اکی والان حد آن کم ترین مقدار را دارد.

۳۴- گزینه «۲» با توجه به رابطه $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ ، (E°) با (ΔG°) رابطه مستقیم دارد.

۳۵- گزینه «۱» معادله الکتروود کالومل به صورت مقابل می باشد:

$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^- \quad \text{معادله نرنست برای این واکنش برابر است با:}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}^2$$

وقتی فعالیت یون کلرید a_{Cl^-} کاهش می یابد پتانسیل کاهش مثبت تر می شود. بنابراین پتانسیل کاهش الکتروود کالومل اشباع که a_{Cl^-} در آن بیشتر است، کوچکتر (منفی تر) می باشد.

۳۶- گزینه «۱» براساس معادله نرنست برای واکنش داده شده، داریم:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OH^-}^2}{f_{O_2}^2} \Rightarrow E - E^\circ = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{OH^-}^2}{f_{O_2}^2} \Rightarrow E - E^\circ = -\frac{8/314 \times 298}{2 \times 96500} \ln \frac{(0/01)^2}{100^2} \Rightarrow E - E^\circ = 0/148 \text{ ولت}$$

۳۷- گزینه «۲» براساس روابط بین ΔS° با E° و ΔH° با ΔG° , ΔS° داریم:

$$\Delta S^\circ = nF \left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T} \right)_P \quad E^\circ = 1/1 + 10^{-4} T \Rightarrow \frac{\partial E^\circ}{\partial T} = 10^{-4}, n = 2 \Rightarrow \Delta S^\circ = 2 \times 96500 (10^{-4}) = 19/3 \text{ JK}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = -nFE^\circ + T\Delta S^\circ = -2 \times 96500 (1/1 + 10^{-4} (300)) + 300 \times 19/3 \Rightarrow \Delta H^\circ = -212/3 \text{ kJ}$$

۳۸- گزینه «۴» با توجه به این که افزایش نرمال محلول اسید H_2A دو برابر افزایش دمای جوش نرمال محلول شکر در غلظت‌های یکسان می‌باشد، عدد

وانت‌هوف $i = 2$ می‌باشد. براساس رابطه بین i و درجه یونش α داریم: $(H_2A \rightarrow 2H^+ + A^{2-} \Rightarrow v = 3)$ $\alpha = \frac{i-1}{v-1} = \frac{2-1}{3-1} = \frac{1}{2} = 0/5$

۳۹- گزینه «۱» در محلول‌های رقیق، طبق قانون کراوش هدایت حدی یک محلول الکترولیت مجموع هدایت یون‌های سازنده آن می‌باشد:

$$H_2SO_4 \Rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-} \quad \Lambda_o(H_2SO_4) = 2\lambda_o^{H^+} + \lambda_o^{SO_4^{2-}} = 2 \times 350 + 166 = 866$$

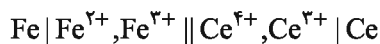
$$K_2SO_4 \Rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-} \quad \Lambda_o(K_2SO_4) = 2\lambda_o^{K^+} + \lambda_o^{SO_4^{2-}} = 2 \times 73/5 + 166 = 313 \Rightarrow \frac{\Lambda_o(H_2SO_4)}{\Lambda_o(K_2SO_4)} = \frac{866}{313} = 2/7668$$

۴۰- گزینه «۱» در واکنش $Ce^{2+}, Ce_{(aq)}^{2+} + Fe_{(aq)}^{2+} \rightleftharpoons Ce_{(aq)}^{3+} + Fe_{(aq)}^{2+}$ اکسایش و کاهش می‌یابد.



در نمودار سلول شیمیایی، خط عمود نشانه جدایی فازها می‌باشد. گونه‌های مختلف هر فاز توسط کاما از هم جدا می‌شوند و دو خط عمود نشان‌دهنده پل

نمکی می‌باشد. آند سمت چپ و کاتد سمت راست قرار می‌گیرد. بنابراین گزینه (۱) صحیح می‌باشد:



در گزینه (۲) و (۳) چون فاز الکترودها مشخص نشده صحیح نیست و در گزینه (۳) ترمینال‌های پلاتین مشخص شده‌اند. در صورتی که نمایش ترمینال‌ها ضروری نیست، اما نشان دادن الکترودها ضروری می‌باشد. در گزینه (۴) هم پل نمکی مشخص نیست.

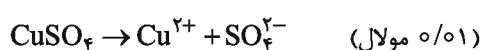
$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \Rightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -282050 - 298 \times 25 = -289500 \text{ J} \quad \text{گزینه «۲»}$$

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \Rightarrow -289500 = -2 \times 96500 E^\circ \Rightarrow E^\circ = \frac{289500}{2 \times 96500} = 1/5 \text{ ولت}$$

۴۲- گزینه «۳» چون غلظت محلول‌ها کم است می‌توان از قانون حدی دبی- هوکل استفاده کرد:

$$\log \gamma_{\pm} = -0/501 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

که I قدرت محلول می‌باشد و از رابطه $I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2$ به دست می‌آید.



$$I = \frac{1}{2} (0/01 \times 2^2 + 0/01 \times (-2)^2) = 0/04$$

با جایگذاری قدرت یونی $CuSO_4$ در رابطه روبه‌رو داریم:

$$\log \gamma_{\pm}(CuSO_4) = -0/501 \times 2 \times |-2| \times \sqrt{0/04} = -0/4008$$



با جایگذاری قدرت یونی $NaCl$ در رابطه روبه‌رو داریم:

$$I = \frac{1}{2} (0/01 \times 1^2 + 0/01 \times (-1)^2) = 0/01$$

$$\log \gamma_{\pm}(NaCl) = -0/501 \times 1 \times |-1| \times \sqrt{0/01} = -0/0501 \Rightarrow \frac{\log \gamma_{\pm}(CuSO_4)}{\log \gamma_{\pm}(NaCl)} = \frac{-0/4008}{-0/0501} = 8$$

۴۳- گزینه «۳» چون الکتروده کالومل در سلول نخست کاتد و در سلول دوم آند می‌باشد پس در سری الکتروشیمیایی بالاتر از B و پایین‌تر از A قرار

گرفته است. بنابراین در سلول حاصل از الکتروده A و الکتروده B ، الکتروده A نقش آند و الکتروده B نقش کاتد دارد. بنابر توضیحات فوق خواهیم داشت:

$$E_1 = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{آند}} = E_{\text{cal}} - E_A = 1/2 \text{ V} \Rightarrow E_A = E_{\text{cal}} - 1/2$$

$$E_2 = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{آند}} = E_B - E_{\text{cal}} = 0/5 \text{ V} \Rightarrow E_B = E_{\text{cal}} + 0/5$$

$$E_{AB} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{آند}} = E_B - E_A = E_{\text{cal}} + 0/5 - (E_{\text{cal}} - 1/2) = 0/5 + 1/2 = 1/7 \text{ V}$$



$$E = 1/11 + 4/5 \times 10^{-4} T + 2/1 \times 10^{-6} T^2 \quad \text{گزینه «۱»}$$

$$\Delta G_{300} = -nFE_{300} \quad \text{از رابطه } \Delta G = -nFE \text{ به دست می‌آید و چون } n = 2 \text{ می‌باشد با محاسبه } E_{300} \text{ داریم:}$$

$$E_{300} = 1/11 + 4/5 \times 10^{-4} (300) + 2/1 \times 10^{-6} (300)^2 = 1/434 \Rightarrow \Delta G_{300} = -2 \times 96500 \times 1/434 = -276762 \text{ J}$$

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad \Delta S \text{ نیز از رابطه مقابل محاسبه می‌شود:}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = 4/5 \times 10^{-4} + 2(2/1 \times 10^{-6})T = 4/5 \times 10^{-4} + 4/2 \times 10^{-6} T$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P(T=300) = 4/5 \times 10^{-4} + 4/2 \times 10^{-6} (300) = 0/00171 \Rightarrow \Delta S = 2 \times 96500 \times 0/00171 = 330 \text{ Jk}^{-1}$$

$$\Lambda_o = a\lambda_o^+ + b\lambda_o^- \quad \text{گزینه «۱» براساس رابطه هدایت در رقت بی‌نهایت خواهیم داشت:}$$

$$\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow \Lambda_o(\text{NaCl}) = \lambda_o^{\text{Na}^+} + \lambda_o^{\text{Cl}^-} = 0/012645$$

$$\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^- \Rightarrow \Lambda_o(\text{KCl}) = \lambda_o^{\text{K}^+} + \lambda_o^{\text{Cl}^-} = 0/014986$$

$$\Rightarrow \lambda_o^{\text{Na}^+} - \lambda_o^{\text{K}^+} = 0/012645 - 0/014986 = -0/002341 \Rightarrow \lambda_o^{\text{Na}^+} < \lambda_o^{\text{K}^+}$$

$$\lambda_o^{\text{Na}^+} = Fu_o^{\text{Na}^+} \Rightarrow \lambda_o^{\text{Na}^+} < \lambda_o^{\text{K}^+} \Rightarrow u_o^{\text{Na}^+} < u_o^{\text{K}^+} \quad \text{براساس رابطه بین هدایت در رقت بی‌نهایت کاتیون و تحرک یونی داریم:}$$

$$\lambda_o^{\text{K}^+} = Fu_o^{\text{K}^+}$$

بنابراین تحرک یونی K^+ از Na^+ بزرگ‌تر است.

$$\text{M} | \text{MX} | \text{NX} | \text{N}^{n+} \quad \text{مثال: Ag} | \text{AgCl} | \text{TlCl} | \text{Ti}^+ \quad \text{گزینه «۴» شمای کلی الکتروود نوع سوم به صورت روبه‌رو می‌باشد:}$$

$$\text{M} | \text{MX} | \text{X}^- \quad \text{شمای کلی الکتروود نوع دوم به صورت روبه‌رو می‌باشد:}$$

$$\text{M} | \text{M}^+ \quad \text{شمای کلی الکتروود نوع اول به صورت روبه‌رو می‌باشد:}$$

الکتروولیز فرآیندی است که طی آن انرژی الکتریکی به شیمیایی تبدیل می‌شود. بنابراین گزینه (۴) صحیح می‌باشد.

$$\text{گزینه «۴» با تلفیق دو رابطه زیر، ثابت تعادل } K_a \text{ یک واکنش اکسایش - کاهش محاسبه می‌شود:}$$

$$\Delta G = -nFE^\circ \Rightarrow -nFE^\circ = -RT \ln K_a \Rightarrow \ln K_a = \frac{nFE^\circ}{RT} \Rightarrow \ln K_a = \frac{2 \times 96486 \times 0/1111}{8/314 \times 298} = 8/652306 \Rightarrow K_a = 5729$$

$$u = zeE \quad \text{گزینه «۴» سرعت حرکت (u) یک یون با بار z در محلول تحت تأثیر میدان الکتریکی E برابر است با:}$$

$$Q = It = 0/48242 \text{ (A)} \times 20 \times 60 \text{ (s)} = 578/916 \text{ C} \quad \text{گزینه «۳»}$$

وقتی ۱ فارادی الکتریسیته از محلول عبور کند واکنش شیمیایی به اندازه ۱ اکی والان پیش می‌رود، بنابراین تعداد مول‌ها برابر است با:

$$n = \frac{578/916 \text{ C}}{96486 \text{ Cmol}^{-1}} = 0/006 \text{ mol}$$

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{0/006 \times 0/082 \times 300}{1} = 0/1476 \text{ L} = 147/6 \text{ cm}^3 \quad \text{براساس رابطه گاز ایده‌آل، حجم گاز حاصل در کاتد برابر است با:}$$

$$W^* = \Delta G \quad \text{گزینه «۲» حداکثر کار الکتریکی که یک سیستم (پیل) می‌تواند انجام دهد توسط مقدار } \Delta G \text{ مشخص می‌شود و داریم:}$$



$$E_{\text{پیل}} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{اند}}$$

$$\Delta G = -nFE$$

۵۱- گزینه «۱»

در صورتی واکنش پیل خود به خودی است که $E_{\text{پیل}}$ مثبت و در نتیجه ΔG منفی باشد.

با توجه به گزینه‌های داده شده:

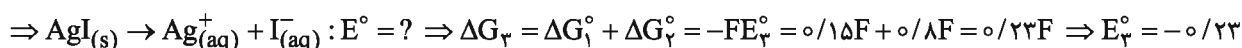
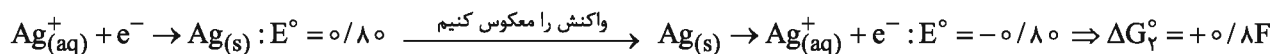
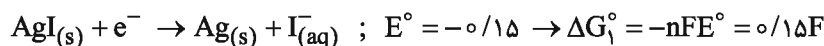
$$۱) E_{\text{پیل}} = E_{\frac{M^{2+}}{M}} - E_{\frac{H^+}{H_2}} = ۰/۵ - ۰ = ۰/۵ \Rightarrow \Delta G < ۰ \quad \checkmark$$

$$۲) E_{\text{پیل}} = E_{\frac{Cu^{2+}}{Cu}} - E_{\frac{M^{2+}}{M}} = ۰/۳۴ - ۰/۵ < ۰ \Rightarrow \Delta G > ۰ \quad \times$$

$$۳) E_{\text{پیل}} = E_{\frac{H^+}{H_2}} - E_{\frac{Cu^{2+}}{Cu}} = ۰ - ۰/۳۴ < ۰ \Rightarrow \Delta G > ۰ \quad \times$$

$$۴) E_{\text{پیل}} = E_{\frac{H^{2+}}{H_2}} - E_{\frac{M^{2+}}{M}} = ۰ - ۰/۵ < ۰ \Rightarrow \Delta G > ۰ \quad \times$$

۵۲- گزینه «۱»



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{sp} \Rightarrow -\frac{nFE_3^\circ}{RT} = \ln K_{sp} \Rightarrow \frac{-E_3^\circ}{RT} = \ln K_{sp} \Rightarrow -۳۸/۹۵ = \ln K_{sp} \Rightarrow K_{sp} = e^{-۳۸/۹۵} = ۱/۲۱ \times ۱۰^{-۱۷}$$



فصل ششم

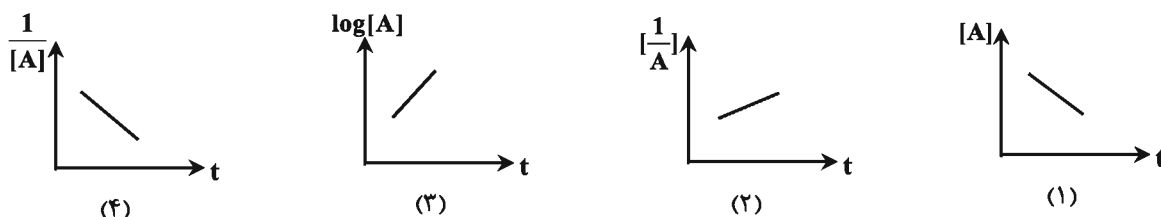
« سینتیک »

تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل ششم

کله ۱- اگر ثابت سرعت واکنش $2A + B \rightarrow C$ برابر با $k = 7/55 \times 10^{-4} \text{ lit / mol.s}$ باشد، درجه آن برابر است با: (سراسری ۷۵)

۰ (۱) ۱ (۲) ۲ (۳) ۳ (۴)

کله ۲- برای واکنش مرتبه دوم $A \rightarrow P$ کدام نمودار صحیح است؟ (سراسری ۷۵)



کله ۳- برای واکنش $H^+ + OH^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} H_2O$ در $25^\circ C$ زمان آسایش شیمیایی برابر $36 \mu s$ است. k_f واکنش در این دما برحسب $dm^3 / mol.s$ چقدر است؟ (سراسری ۷۵)

۰ (۱) 7×10^{11} ۱ (۲) 4×10^{11} ۲ (۳) $2/8 \times 10^{11}$ ۳ (۴) $4/2 \times 10^{11}$

کله ۴- درجه واکنش فروپاشی خودبخودی یک هسته رادیواکتیو برابر است با: (سراسری ۷۵)

۰ (۱) $1/2$ (۲) ۱ (۳) ۲ (۴) ۲

کله ۵- کدام روش می‌تواند برای تعیین ثابت سرعت واکنشی با عبارت سرعت $r = K[A]^a[B]^b$ به کار رود؟ (سراسری ۷۶)

۱) سرعت اولیه ۲) نمودار پاول ۳) نیمه عمر ۴) هر سه روش

کله ۶- اگر دمای اطاق به میزان $10^\circ C$ افزایش پیدا کند، ثابت سرعت واکنشی دو برابر می‌شود. انرژی فعال‌سازی این واکنش تقریباً چند $kJ.mol^{-1}$ است؟ (سراسری ۷۶)

۵ $kJ.mol^{-1}$ (۱) ۵۰ $kJ.mol^{-1}$ (۲) ۲۰ $kJ.mol^{-1}$ (۳) ۱۰۰ $kJ.mol^{-1}$ (۴)

کله ۷- برای یک واکنش درجه یک، نسبت زمان لازم برای پیشرفت واکنش به میزان ۹۹ درصد به زمان لازم برای پیشرفت آن به میزان ۵۰ درصد کدام است؟ (سراسری ۷۶)

۲/۳۲ (۱) ۶/۶۴ (۲) ۹/۹۶ (۳) ۱۳/۲۸ (۴)

کله ۸- اگر تغییرات غلظت واکنشی نسبت به زمان خطی باشد درجه واکنش کدام است؟ (سراسری ۷۶)

۰/۵ (۱) صفر (۲) ۱ (۳) ۲ (۴)

کله ۹- برای یک واکنش در فاز گاز و در حجم ثابت، سرعت واکنش برحسب فشار کل مخلوط (P) کدام است؟ (سراسری ۷۶)

(۱) $-\frac{dP}{dt}$ (۲) $\frac{1}{RT} \frac{dP}{dt}$ (۳) $\frac{dP}{dt}$ (۴) $\frac{RTdP}{dt}$

کله ۱۰- در واکنش $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ ، $[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$ می‌باشد. مدت زمانی که [B] به حداکثر می‌رسد، چند برابر $\ln(\frac{k_1}{k_2})$ است؟ (سراسری ۷۶)

(۱) $\frac{1}{(k_1 + k_2)}$ (۲) $-\frac{1}{(k_1 + k_2)}$ (۳) $\frac{1}{(k_1 - k_2)}$ (۴) $-\frac{1}{(k_1 - k_2)}$

کله ۱۱- ۴۰٪ از یک واکنش درجه اول در پایان ۵۰ دقیقه کامل شده است. ثابت سرعت برحسب عکس‌ثانیه برابر است با: (سراسری ۷۷)

۳/۰۵ $\times 10^{-4}$ (۱) $6/13 \times 10^{-1}$ (۲) $1/7 \times 10^{-4}$ (۳) $1/10$ (۴)

۱۲- ثابت سرعت کلی یک واکنش با مکانیزمی به صورت $k = \frac{k_1}{k_p} k_p$ می‌باشد. انرژی فعال‌سازی کلی واکنش از رابطه به دست می‌آید. (سراسری ۷۷)

$$E_a = E_{a(3)} + E_{a(2)} - E_{a(1)} \quad (2) \quad E_a = E_{a(1)} + E_{a(3)} - E_{a(2)} \quad (1)$$

$$E_a = E_{a(2)} \quad (4) \quad E_a = E_{a(3)} \quad (3)$$

۱۳- در بررسی سینتیکی واکنش $A \rightarrow B$ گزارش شده است که $\ln[A]$ و $\frac{1}{[A]}$ هر دو برحسب زمان خطی‌اند. نتیجه می‌گیریم که: (سراسری ۷۷)

- برای تعیین مرتبه واکنش باید سینتیک واکنش را در محدوده زمانی طولانی‌تری بررسی کنیم.
- واکنش شبیه مرتبه اول است.
- واکنش شبیه مرتبه دوم است.
- واکنش یک مرحله نیست.

۱۴- واکنش $A \rightleftharpoons B$ به روش آسایش مطالعه شده است. معادله زمان آسایش کدام است؟ (سراسری ۷۷)

$$\tau = (k_{-1} + x_e k_1)^{-1} \quad (4) \quad \tau = (k_1 + k_{-1})^{-1} \quad (3) \quad \tau = (k_1 + 2x_e k_{-1})^{-1} \quad (2) \quad \tau = (k_1 + x_e k_{-1})^{-1} \quad (1)$$

۱۵- کدام یک از گزینه‌های زیر در مورد واکنش‌های فتوشیمیایی یا تابش‌های لیزری صحت دارد؟ (سراسری ۷۷)

- بدون جذب فوتون واکنش فتوشیمیایی انجام می‌گردد.
- دو مولکول یک فوتون را جذب می‌کنند.
- یک مولکول امکان دارد چند فوتون را جذب کند.
- یک مولکول فقط یک فوتون را می‌تواند جذب کند.

۱۶- اگر لگاریتم ثابت سرعت واکنشی برحسب $\frac{1}{T}$ رفتار غیرخطی نشان دهد، استنباط می‌کنیم که: (سراسری ۷۷)

- واکنش یک مرحله‌ای نیست.
- ثابت سرعت از رابطه آرنیوس تبعیت نمی‌کند.
- احتمالاً مکانیزم واکنش با دما تغییر می‌کند.
- موارد ۲ و ۳

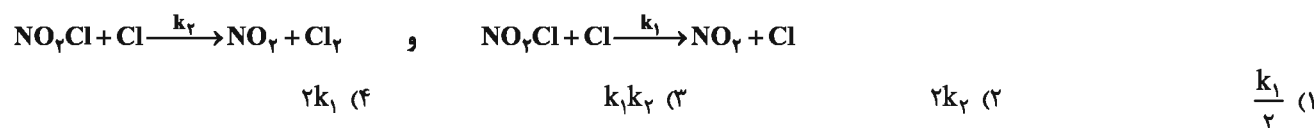
۱۷- درجه واکنش تلاشی هسته‌ای برابر با کدام یک از گزینه‌های زیر است؟ (سراسری ۷۸)

- درجه یک
- درجه دو
- درجه سه
- درجه صفر

۱۸- در واکنش $C \rightleftharpoons C-C=C$ با در نظر گرفتن مکانیسم لیندمان $lindemann$ عبارت ثابت سرعت واکنش در فشارهای بالا به کدام صورت است؟ (سراسری ۷۸)

$$\frac{k_1}{k_2 k_{-1}} \quad (4) \quad \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad (3) \quad k_1 k_2 \quad (2) \quad k_{-1} k_2 \quad (1)$$

۱۹- واکنش $NO_2Cl \rightarrow NO_2 + \frac{1}{2} Cl_2$ از مرتبه اول و دارای مکانیسم زیر است، با توجه به نظریه حالت پایا، ثابت سرعت واکنش عبارتست از: (سراسری ۷۸)



۲۰- واکنش $A(gas) \rightarrow P$ از درجه n بوده و A نیز گاز ایده‌آل است. کدام عبارت از عبارت‌های زیر رابطه بین ثابت سرعت برحسب فشار و ثابت سرعت برحسب غلظت را بیان می‌کند؟ (سراسری ۷۸)

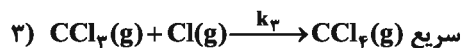
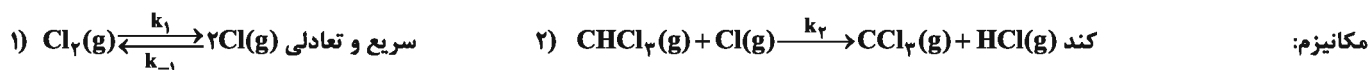
$$k_c = k_p (RT)^{n-1} \quad (4) \quad k_c = k_p \left(\frac{RT}{V}\right)^{n-1} \quad (3) \quad k_c = \frac{1}{V} k_p (RT)^{n-1} \quad (2) \quad k_c = k_p (RT)^{n-1} \quad (1)$$

۲۱- کدام یک از خصوصیات زیر مربوط به خصوصیات جذب فیزیکی نیست؟ (سراسری ۷۹)

- رشد افزایش مقدار جسم جذب‌شونده در سطح با هر افزایش رشد فشار جذب‌شونده افزایش می‌یابد.
- جذب فیزیکی تنها در یک لایه صورت می‌گیرد.
- جذب تنها در دماهای پایین‌تر از نقطه جوش جسم جذب‌شونده به طور قابل توجه صورت می‌گیرد.
- مقدار جذب تابع جسم جذب‌شونده است و کم‌تر تابع جسم جاذب می‌باشد.



۲۲- اگر واکنشی از مکانیزم زیر تبعیت کند سرعت واکنش کلی از کدام رابطه به دست می‌آید؟ (سراسری ۷۹)



$$\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} k_2 [\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} \quad (۲) \quad \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} k_2 [\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2]^{\frac{1}{2}} \quad (۱)$$

$$\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} k_3 [\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2] \quad (۴) \quad \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} k_3 [\text{CHCl}_3][\text{Cl}_2] \quad (۳)$$

۲۳- طبق نظریه برخوردی ضریب پیش‌نمایی ثابت سرعت: (سراسری ۷۹)

(۱) مستقل از دما می‌باشد. (۲) متناسب است با مجذور دما (۳) متناسب است با دما (۴) متناسب است با جذر دما



اگر ΔH واکنش (۱)..... و قدرمطلق آن از E_a واکنش (۲)..... باشد، آنگاه انرژی فعال‌سازی این واکنش منفی است. (سراسری ۷۹)

(۱) منفی، کمتر (۲) مثبت، بیشتر (۳) مثبت، کمتر (۴) منفی، بیشتر

۲۵- مشاهده می‌شود که سرعت اغلب واکنش‌های شیمیایی با افزایش هر ده درجه سانتی‌گراد در حوالی دمای اطاق دو برابر می‌شود. انرژی

فعال‌سازی برای این واکنش‌ها حدوداً چند کیلوکالری است؟ (سراسری ۷۹)

(۱) ۶/۵ (۲) ۱۳۰ (۳) ۱۳ (۴) ۶۵



$$[A]_e = \frac{[A]_0}{1 + k_2 + k_1} \quad (۴) \quad [A]_0 = \frac{[A]_e}{k_1 + k_2} \quad (۳) \quad [A]_e = \frac{[A]_0}{k_1 + k_2} \quad (۲) \quad [A]_e = \frac{k_1}{k_2} \times [A]_0 \quad (۱)$$

۲۷- واکنش باز ترکیب (recombination) دو اتم همیشه چند مولکولی است؟ (سراسری ۸۰)

(۱) صفر (۲) ۱ (۳) ۲ (۴) ۳

۲۸- در نظریه حالت گذار، سرعت واکنشی مانند $A + B - C \rightarrow A - B + C$ متناسب با غلظت حالت گذار در محیط واکنش $[A \ddagger]$ و فرکانس ارتعاش ویژه‌ای از حالت گذار (۷) است به طوری که:

ضریب تناسب برای تبدیل این متناسب بودن به یک تساوی کدام است؟ (آزاد ۸۰)

(۱) kT/h (۲) با واحدهای مناسب (۳) 100 با واحدهای مناسب (۴) kT/hv

۲۹- عبارت سرعت واکنش در دوره پایداری برای واکنش $A + B \rightarrow \dots$ که از راه مکانیزم زیر انجام می‌شود با به کار بردن تقریب تعادلی سریع

کدام است؟ (آزاد ۸۰)



$$R = k_2 k_1 [A][B] \quad (۱) \quad R = k_1 [A][B] - k_{-1} [C] \quad (۲)$$

$$R = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [A][B] \quad (۳) \quad R = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [C] \quad (۴)$$

۳۰- ارتباط میان آنتالپی فعال‌سازی، ΔH^\ddagger و انرژی فعال‌سازی E_a ، در واکنش $A + B \rightleftharpoons A \cdots B$ کدام است؟ (آزاد ۸۰)

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (۱) \quad E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT \quad (۲) \quad E_a = \Delta H^\ddagger - RT \quad (۳) \quad E_a = \Delta H^\ddagger - 2RT \quad (۴)$$

۳۱- نسبت میان زمان آسایش و زمان نیمه عمر در یک واکنش مرتبه اول کدام است؟ (آزاد ۸۰)

(۱) ۱/۴۴۳ (۲) ۱/۶۹۳ (۳) ۱/۲۲۲ (۴) ۰/۷۷۷

۳۲- هرگاه در واکنش $A \rightarrow \dots$ در مدت $3/00$ دقیقه به مقدار $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ از غلظت واکنش دهنده A کم شود، متوسط سرعت واکنش در این مدت زمان بر حسب $\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ کدام است؟ (آزاد ۸۰)

- (۱) $0/100$ (۲) $0/300$ (۳) $5/556 \times 10^{-4}$ (۴) $0/33$

۳۳- نسبت ثابت سرعت دو واکنش که دارای عامل پیش‌نمایی یکسان هستند ولی مقادیر انرژی فعال‌سازی آنها به میزان $2RT$ تفاوت دارد، کدام است؟ (سراسری ۸۱)

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

۳۴- اگر نیمه عمر واکنش بنیادی شامل یک ذره 30 دقیقه باشد بعد از 60 دقیقه غلظت باقی مانده نسبت به غلظت اولیه چقدر است؟ (سراسری ۸۲)

- (۱) $0/25$ (۲) $0/20$ (۳) $0/50$ (۴) $0/75$

۳۵- یک واکنش مرتبه اول و یک واکنش مرتبه دوم با غلظت‌های اولیه یکسان دارای زمان نیمه عمر برابر می‌باشند. در صورتی که ثابت‌های سرعت واکنش‌های مرتبه اول و دوم به ترتیب k_1 و k_2 مشخص شده باشد، کدام گزینه صحیح است؟ (سراسری ۸۲)

- (۱) $k_2 = k_1 a_0 \ln 2$ (۲) $k_1 = k_2 a_0 \ln 2$ (۳) $k_1 k_2 = a_0 \ln 2$ (۴) $k_1 = \frac{k_2 a_0}{\ln 2}$

۳۶- واکنش بنیادی $A(g) \rightarrow 2B(g)$ در فشار ثابت (p) و دمای ثابت صورت می‌گیرد. با فرض ایده‌آل بودن گازها، فشار جزئی گاز B در هر لحظه برابر است با: (سراسری ۸۲)

- (۱) $P_B = \frac{2(e^{kt} - 1)}{2e^{kt} + 1} P^\circ$ (۲) $P_B = \frac{2(e^{kt} - 1)}{2e^{kt} - 1} P^\circ$ (۳) $P_B = \frac{e^{kt} - 1}{2e^{kt} - 1} P^\circ$ (۴) $P_B = \frac{e^{kt} - 1}{2e^{kt} + 1} P^\circ$

۳۷- در ارتباط با جذب سطحی، در دمای ثابت و روابط Freundlich، Langmuir و B.E.T، در کدام رابطه علامت C به معنای غلظت است؟ (آزاد ۸۲)

- (۱) $y = \frac{x}{m} = k.p^n$ (۲) $\frac{p}{y} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}p$ (۳) $y = \frac{x}{m} = k.c^n$ (۴) $\frac{p}{v(p^\circ - p)} = \frac{1}{v_m.c} \cdot \frac{c-1}{v_m.c} \times \frac{p}{p^\circ}$

۳۸- چنانچه حجم لازم برای ایجاد یک پوشش مونومولکولی از گاز A در سطح جسم جامد جاذب B در یک دمای ثابت، برابر 10 میلی‌متر و در فشار تعادل p اتمسفر از گاز A، در همان دمای ثابت، برابر 4 میلی‌لیتر باشد، مقدار $\theta =$ جزئی از واحد سطح جسم جامد B که در فشار تعادل p، توسط گاز A پوشش می‌یابد با کدام عدد برابر است؟ (آزاد ۸۲)

- (۱) $\frac{10}{4}$ (۲) $\frac{4}{10}$ (۳) 40 (۴) 14

۳۹- در مورد یک واکنش درجه دو از نوع $A \rightarrow \dots$ ، زمان تبدیل 90% چند برابر زمان تبدیل 10% است؟ (آزاد ۸۲)

- (۱) 9 (۲) 81 (۳) $\frac{1}{9}$ (۴) $\frac{1}{81}$

۴۰- کدام دیمانسیون، در مورد سینتیک واکنش‌های درجه دو صادق است؟ (آزاد ۸۲)

- (۱) ثانیه^{-۱} (۲) مول.لیتر^{-۱} (۳) مول.لیتر^{-۱}.ثانیه^{-۱} (۴) لیتر^{-۱}.مول.ثانیه^{-۱}

۴۱- از کدام روش، جهت اندازه‌گیری ثابت سرعت واکنش‌های شیمیایی سریع، استفاده می‌کنند؟ (آزاد ۸۲)

- (۱) اختلافی (۲) زمان نیمه تبدیل (۳) آسایش (۴) گرافیک

۴۲- در کدام یک از واکنش‌های زیر، زمان تبدیل 25% مستقل از غلظت اولیه است؟ (آزاد ۸۲)

- (۱) درجه صفر (۲) درجه کسری برابر با $0/25$ (۳) درجه یک (۴) درجه دو

۴۳- کدام روش، با هدف تعیین درجه جزئی یک جسم در یک واکنش شیمیایی، اجرا می‌شود؟ (آزاد ۸۲)

- (۱) گرافیک (رسم نمودار) (۲) isolation (۳) آسایش (۴) جریان سریع



۴۴- در رابطه $k = p.z.e \frac{E_a}{RT}$ کدام دسته از کمیت‌ها، دیمانسیون مشابه دارند؟
 (۱) p, z (۲) p, k (۳) R, E_a (۴) z, T (آزاد: ۸۲)

۴۵- زمان نیمه عمر رادیواکتیو ^{14}C ، 5730 سال است. یک نمونه باستانی که شامل چوب است فقط 72% درصد ^{14}C دارد. سن این نمونه برحسب سال چقدر است؟
 (۱) 1270 (۲) 2715 (۳) 5030 (۴) 10520 (سراسری: ۸۳)

۴۶- در کدام واکنش‌ها زمان کسری از فعل و انفعال به غلظت اولیهی جسم مؤثر بستگی ندارد؟
 (۱) درجه صفر (۲) درجه یک (۳) درجه دو (۴) درجه سه (آزاد: ۸۳)

۴۷- کدام یک از تعاریف زیر نادرست است؟
 (۱) چنانچه در واکنشی یکی از اجسام اولیه فاقد بار باشد، سرعت واکنش مستقل از قدرت یونی محیط خواهد بود.
 (۲) چنانچه در فعل و انفعالات اجسام اولیه دارای بار متحدالعلامه باشند، سرعت واکنش با قدرت یونی محیط رابطه عکس دارد.
 (۳) چنانچه در فعل و انفعالاتی بار ذرات اجسام مؤثر متحدالعلامه باشند، سرعت واکنش با میزان قطبی بودن حلال رابطه عکس دارد.
 (۴) فعل و انفعالات یک مولکولی، فشار با غلظت‌های بالا از درجه یک و در فشار یا غلظت‌های پایین از درجه دو می‌باشند. (آزاد: ۸۳)

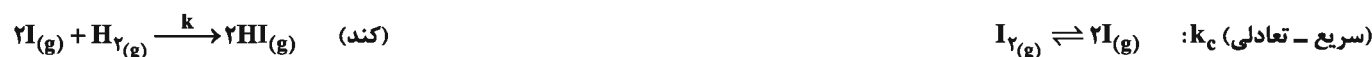
۴۸- در صورتی که در فعل و انفعال $A \rightarrow \dots$ درجه واکنش را به n و غلظت اولیه جسم A را با a نمایش دهیم، کدام یک از روابط زیر صحیح است؟
 عدد ثابت $k =$ (آزاد: ۸۳)

$$(1) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{k}{a^{1-n}} \quad (2) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{k}{a^{n-1}} \quad (3) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{k}{a^{n+1}} \quad (4) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{k}{a^{-n}}$$

۴۹- اگر درجه یا مرتبه فعل و انفعالاتی n باشد، واحد ثابت سرعت یا سرعت مخصوص فعل و انفعال عبارتست از:
 (۱) $Mol^{1-n} L^{n-1} t^{-1}$ (۲) $Mol^{n-1} L^{1-n} t^{-1}$ (۳) $Mol^n L^{-n} t^{-1}$ (۴) $Mol^{-n} L^n t^{-1}$ (آزاد: ۸۳)

۵۰- در چه فعل و انفعالاتی از نظر درجه، افت نسبی غلظت در فواصل زمانی برابر، مساوی است؟
 (۱) درجه صفر (۲) درجه یک (۳) درجه دو (۴) درجه سه (آزاد: ۸۳)

۵۱- یک مکانیسم ساده پیشنهادی برای واکنش کلی $I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightarrow 2HI(g)$ عبارتست از:



در این شرایط ثابت سرعت واکنش کلی (k_{obs}) کدام است؟ (آزاد: ۸۴)

$$(1) \quad k_{obs} = \frac{k_c}{k} \quad (2) \quad k_{obs} = k \quad (3) \quad k_{obs} = k k_c \quad (4) \quad k_{obs} = \frac{k}{k_c}$$

۵۲- فرض کنید $1/204 \times 10^{11}$ شبه مولکول حالت گذار در محیط یک واکنش بنیادی موجود باشد و همه آن‌ها در مدت یک نانوثانیه تجزیه شوند. در این شرایط سرعت تشکیل هر یک از محصولات واکنش بر حسب $mol.s^{-1}$ کدام است؟ (آزاد: ۸۴)

$$(1) \quad 2 \times 10^{-4} \quad (2) \quad 1 \times 10^{-4} \quad (3) \quad 5 \times 10^{-3} \quad (4) \quad 2/5 \times 10^{-3}$$

۵۳- هر یک از دو واکنش: محصولات $A \rightarrow$ و محصولات $2B \rightarrow$ بنیادی (یک مرحله‌ای) و یک طرفه فرض می‌شود. غلظت اولیه B, A هر کدام $1 mol L^{-1}$ می‌باشد. ثابت سرعت هر یک از این دو واکنش برابر با $0/001$ با واحدهای مناسب در نظر بگیرید (برای زمان واحد ثانیه و برای غلظت واحد مولاریته). نسبت غلظت A به غلظت B پس از گذشتن ۵ دقیقه از شروع واکنش کدام است؟ (آزاد: ۸۴)

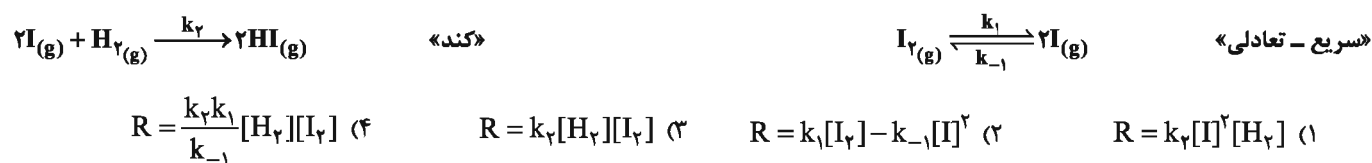
$$(1) \quad 1/185 \quad (2) \quad 1/055 \quad (3) \quad 1/000 \quad (4) \quad 0/925$$

- ۵۴- ثابت هیدرولیز ساکاروز به غلظت حلال (آب) بستگی دارد. در این صورت وابستگی مرتبه واکنش نسبت به H_2O را: (سراسری ۸۵)
- ۱) می‌توان در آب و در حلال بی‌اثر تعیین کرد.
 - ۲) در آب می‌توان تعیین کرد، اما در حلال بی‌اثر نمی‌توان تعیین کرد.
 - ۳) نمی‌توان در آب و در حلال بی‌اثر تعیین کرد.
 - ۴) نمی‌توان در آب تعیین کرد، اما در حلال بی‌اثر می‌توان تعیین کرد.

- ۵۵- اصطلاح مولکولاریته در مورد چه نوع واکنش‌هایی به کار می‌رود؟ (آزاد ۸۵)
- ۱) مرتبه صفر و غیربنیادی
 - ۲) زنجیری و موازی
 - ۳) بنیادی یا یک مرحله‌ای
 - ۴) هر نوع واکنشی که در سینتیک شیمیایی به مطالعه در می‌آید.

- ۵۶- زمان نیمه عمر کدام واکنش به غلظت اولیه واکنش‌دهنده یا واکنش‌دهنده‌ها بستگی ندارد؟ (آزاد ۸۵)
- ۱) مرتبه صفر
 - ۲) مرتبه دوم
 - ۳) مرتبه سوم
 - ۴) مرتبه اول

- ۵۷- اگر واکنش $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ از راه مکانیسم زیر انجام شود. عبارت سرعت آن در دوره پایداری کدام است؟ (آزاد ۸۵)



- ۵۸- اگر عبارت ثابت سرعت واکنشی مانند: محصولات $A(g) + B(g) \rightarrow$ را در نظریه برخوردی سرعت به صورت $k = PBT^2 e^{\frac{1-E_c}{RT}}$ و در نظریه حالت

- گذار به صورت $k = \frac{kT}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$ در نظر بگیریم، آنگاه ارتباط میان $\Delta H_c^\ddagger, E_c$ و $\Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger$ (مستقل از دما فرض می‌شوند) (آزاد ۸۵)

$$E_c = \Delta G^\ddagger \quad (1) \quad E_c = \Delta H^\ddagger + \frac{1}{2} RT \quad (2) \quad E_c = \Delta H^\ddagger + RT \quad (3) \quad E_c = \Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger \quad (4)$$

- ۵۹- کدام گزینه نادرست است؟ (آزاد ۸۶)

- ۱) سرعت واکنش مرتبه صفر مستقل از غلظت واکنش‌دهنده است.
- ۲) زمان نیمه عمر واکنش مرتبه اول مستقل از غلظت اولیه واکنش‌دهنده است.
- ۳) یکاهای ثابت سرعت واکنش مرتبه دو به صورت $\text{lit mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ است.
- ۴) در یک واکنش کلی یا چند مرحله‌ای مرتبه واکنش و مولکولاریته آن با هم مساوی است.

- ۶۰- نمودار معکوس غلظت واکنش‌دهنده بر حسب زمان در واکنش مرتبه چند خطی است؟ (آزاد ۸۶)
- ۱) صفر
 - ۲) ۲
 - ۳) ۱
 - ۴) ۳

- ۶۱- گزینه درست کدام است؟ (آزاد ۸۶)

- ۱) حالت گذار و گونه واسطه‌ای با هم یکی است.
- ۲) در مکانیسم «تعادلی - سریع» بعد از مرحله تعادلی، یک مرحله سریع در کار است.
- ۳) در حالت کلی سرعت واکنش با سرعت از بین رفتن هر یک از واکنش‌دهنده‌ها یکی است.
- ۴) غلظت گونه‌های مساوی در دوره پایداری ثابت است.

- ۶۲- تعداد برخوردهای میان واکنش‌دهنده‌های A و B در واکنش $A(g) + B(g) \rightarrow \dots$ در واحد حجم و واحد زمان و در غلظت‌های مناسب از A, B و دمای 300K برابر با $3 \times 10^{23} / \text{sm}^3$ برخوردار 6.02×10^{23} فرض شود. هرگاه انرژی آستانه واکنش 45kJ mol^{-1} بوده و فاکتور احتمال P برابر ۰/۰۱ باشد، آنگاه سرعت واکنش بر حسب $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ کدام است؟ (آزاد ۸۶)

$$N = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \ln 4/54 \times 10^{-5} = -10, \ln 3/0.59 \times 10^{-7} = -15, \ln 1/46 \times 10^{-8} = -18$$

$$0/5 \quad (4) \quad 0/296 \quad (3) \quad 3/05 \quad (2) \quad 0/146 \quad (1)$$



۶۳- زمان نیمه عمر یک واکنش در فاز محلول به طور مستقیم با غلظت آغازی واکنش دهنده مورد نظر متناسب است. مرتبه این واکنش چند است؟ (آزاد ۸۷)

- (۱) ۰ (۲) ۱ (۳) ۲ (۴) ۳

۶۴- واکنش دهنده A به طور همزمان در دو واکنش یک مرحله‌ای $A(aq) \xrightarrow{k_1} B(aq)$ و $A(aq) \xrightarrow{k_2} C(aq)$ در یک طرف معین در دمای ثابت شرکت می‌کند. زمان لازم برای آن که نیمی از غلظت اولیه A طی دو واکنش داده شده از میان برود بر حسب ثانیه کدام است؟ (آزاد ۸۷)

$$\ln 10 = 2.303, \quad \ln 2 = 0.693, \quad k_1 = 2k_2 = 0.02 \text{ s}^{-1}$$

- (۱) ۱۰۴/۰ (۲) ۳۴/۷ (۳) ۲۳/۱ (۴) ۶۹/۳

۶۵- هرگاه ثابت سرعت واکنش یک مرحله‌ای: محصولات $A(aq) + B(aq) \rightarrow$ در نتیجه افزایش دما از 300 K به 310 K حدوداً $2/93$ برابر شود. آنتالپی فعال سازی (ΔH^\ddagger) واکنش در دمای 300 K بر حسب ژول بر مول کدام است؟ $R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (آزاد ۸۷)

$$\ln 2/93 = 1/0.75, \quad R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

- (۱) ۸۳۱۴۰ (۲) ۸۰۶۲۵ (۳) ۹۶۷۳۰ (۴) ۸۳۱۱۹

۶۶- می‌توان حالت گذار یا کمپلکس فعال در واکنش نوعی $A + B \rightarrow C$ را به صورت شبه مولکول بسیار ناپایدار $A \cdots B \cdots C$ در نظر گرفت. کدام گزینه در مورد چگونگی تجزیه آن در محیط واکنش درست است؟ (آزاد ۸۷)

(۱) صرفاً به محصولات واکنش تجزیه می‌شود.

(۲) شانس تجزیه آن به محصولات واکنش بیشتر و به واکنش دهنده‌ها کمتر است.

(۳) با شانس مساوی به محصولات واکنش و به واکنش دهنده‌ها تجزیه می‌شود.

(۴) برای تجزیه شدن به واکنش دهنده‌ها دارای شانس بیشتری است.

۶۷- چند ثانیه طول خواهد کشید تا بیست درصد از غلظت اولیه $[A]_0 = 0.500 \text{ mol L}^{-1}$ در واکنش یک طرفه $\alpha A \rightarrow \dots$ در دمای 300 K وارد واکنش شود؟ می‌دانیم که $\alpha k = 0.010 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و k ثابت سرعت واکنش است. (آزاد ۸۸)

$$\ln 1/25 = 0.223, \quad \ln 10 = 2.303$$

- (۱) ۵۰ (۲) ۲۲/۳ (۳) ۴۰ (۴) ۳۳/۴

۶۸- سرعت یک واکنش آزیمی با مکانیسم $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$ در موقع $[S] = 0.5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ برابر با 0.25 سرعت بیشینه (R_{max}) آن واکنش در دمای ثابت است. مقدار ثابت k_M برای این واکنش بر حسب mol L^{-1} کدام است؟ (آزاد ۸۸)

- (۱) ۲/۵ (۲) ۴ (۳) ۵ (۴) ۱/۵

۶۹- مقدار $d \ln k / dT$ برای دو واکنش (الف) و (ب) هم مرتبه در دمای 300 K به ترتیب برابر با 0.040 K^{-1} و 0.050 K^{-1} می‌باشد. با فرض مساوی بودن فاکتور فرکانس دو واکنش، سرعت واکنش (الف) در دمای داده شده و غلظت یکسان چند برابر سرعت واکنش (ب) است؟ (آزاد ۸۸)

$$e^1 = 2.72, \quad e^{3/9} = 50, \quad e^{2/3} = 10, \quad e^3 = 20, \quad e^{0.69} = 2$$

- (۱) ۱ (۲) ۱۰ (۳) ۵۰ (۴) ۲۰

۷۰- زمان نیمه عمر واکنش یک طرفه و یک مرحله‌ای $A \rightarrow \dots$ در دمای T برابر با 10 دقیقه است. اگر غلظت A در آغاز واکنش برابر با 0.80 مول بر لیتر باشد غلظت آن پس از گذشتن 30 دقیقه از آغاز واکنش بر حسب مول بر لیتر کدام است؟ (در همان دمای ثابت T) (آزاد ۹۰)

- (۱) ۰/۲۶۷ (۲) ۰/۱۰ (۳) ۱/۳۳۳ (۴) ۰/۲

۷۱- انرژی فعال سازی (E_a) یک واکنش با شناسه (۱) به میزان $1725/57 \text{ J mol}^{-1}$ از واکنش دیگر با شناسه (۲) در دمای 300 K بیشتر است. نسبت سرعت واکنش با شناسه (۲) به سرعت واکنش با شناسه (۱) در دمای داده شده با فرض آن که فاکتور فرکانس، A هر دو واکنش یکسان باشد و غلظت هر یک از واکنش دهنده‌ها در دو واکنش ۱ مولار باشد، کدام است؟ (آزاد ۹۰)

$$R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad e^{2/303} = 10, \quad e^{1/386} = 4, \quad e^{0.693} = 2, \quad 1725/57 \div 8/3 = 207/9$$

- (۱) ۴ (۲) ۱۰ (۳) ۲ (۴) ۵

۷۲- یک مکانیسم پیشنهادی برای واکنش: محصولات $A + B \rightarrow$ که به وسیله کاتالیزگر C کاتالیز می‌شود عبارت است از:



با توجه به آن، عبارت سرعت واکنش با استفاده از تقریب «سریع تعادلی» کدام است؟ (آزاد ۹۰)

$$R = \frac{k_1}{k_2}[A][B][C] \quad (۴) \quad R = k_3[A][B][C] \quad (۳) \quad R = \frac{k_3 k_1}{k_2}[A][B][C] \quad (۲) \quad R = \frac{k_3 k_1}{k_2}[A][B] \quad (۱)$$

۷۳- بستگی ثابت سرعت یک واکنش بنیادی (یک مرحله‌ای) با دما به صورت مقابل است:

$$k(T) = 2 \times 10^{11} e^{\frac{-800}{T}} \text{ Lmol}^{-1}\text{S}^{-1}$$

سرعت واکنش در دمای 100°K و در موقعی که غلظت هر یک از واکنش‌دهنده‌ها برابر با 0.10 مول بر لیتر است، کدام است؟ (آزاد ۹۰)

$$e^{-8} = 3/35 \times 10^{-4}, \quad e^{-4} = 1/83 \times 10^{-2}$$

$$3/7 \times 10^6 \quad (۴) \quad 3/35 \times 10^5 \quad (۳) \quad 6/7 \times 10^6 \quad (۲) \quad 6/7 \times 10^5 \quad (۱)$$

باسفنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل ششم

۱- گزینه «۳» با توجه به دیمانسیون ثابت سرعت واکنش می‌توان مرتبه واکنش را تعیین کرد. دیمانسیون ثابت سرعت واکنش مرتبه n به صورت زیر

$$\text{است: } \text{lit}^{n-1} \text{ mol}^{1-n} \text{ sec}^{-1}$$

در صورت سؤال دیمانسیون ثابت سرعت برابر است با: $\text{lit. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. پس: $1 - n = -1 \rightarrow n = 2$ یا $1 - n = 1 \rightarrow n = 2$ بنابراین واکنش از مرتبه ۲ می‌باشد.

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \quad \text{۲- گزینه «۲» در واکنش مرتبه دوم داریم:}$$

این رابطه نشان می‌دهد که در واکنش مرتبه دوم، عکس غلظت نسبت به زمان، خطی است و شیب آن برابر ثابت سرعت (k) و عرض از مبدأ آن $\frac{1}{[A]_0}$ می‌باشد. بنابراین نمودار گزینه (۲) صحیح می‌باشد.



$$\tau = \frac{1}{k_f([A]_{eq} + [B]_{eq}) + k_b} \quad \text{و} \quad \tau = \frac{1}{k_f([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq}) + k_b} \quad \text{رابطه زمان آسایش به صورت مقابل است:}$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M} \quad \text{و} \quad \frac{k_f}{k_b} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14} \quad \text{چون ثابت تفکیک آب } K_w = 10^{-14} \text{ است:}$$

$$36 \times 10^{-6} = \frac{1}{k_f(2[H^+]) + k_b} = \frac{1}{10^{14} k_b(2 \times 10^{-7}) + k_b} \quad \text{پس داریم:}$$

$$36 \times 10^{-6} = \frac{1}{k_b(2 \times 10^7 + 1)} \Rightarrow k_b = 14 \times 10^{-4} \Rightarrow k_f = 14 \times 10^{10} = 1/4 \times 10^{11}$$

۴- گزینه «۳» زمان نیمه عمر واکنش‌های رادیواکتیو به غلظت اولیه آنها بستگی ندارد. در واکنش‌های مرتبه اول زمان نیمه‌عمر مستقل از غلظت اولیه

است (زمان نیمه عمر برای واکنش‌های مرتبه اول: $t_{1/2} = \frac{0.693}{k_1}$). بنابراین واکنش‌های واپاشی هسته‌ای، مرتبه اول هستند.



۵- گزینه «۱» چون معادله سرعت از دو جمله غلطی تشکیل شده است، بنابراین باید روشی انتخاب شود که در هر مرحله، غلظت یکی از گونه‌ها ثابت باشد، که همان روش سرعت اولیه می‌باشد.

۶- گزینه «۲» وابستگی ثابت سرعت به دما به وسیله رابطه آرنیوس نشان داده می‌شود:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

که (k) ثابت سرعت، (E_a) انرژی فعال‌سازی و (A) ضریب پیش آرنیوس می‌باشد. این رابطه را به صورت زیر نیز می‌توان نشان داد:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

مشاهده می‌شود که $\ln k$ نسبت به $\frac{1}{T}$ خطی است. اگر در دو دمای مختلف ثابت‌های سرعت را داشته باشیم می‌توان رابطه‌ای به صورت زیر داشت و مجهول‌های مورد نظر را از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad T_1 = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\ln 2 = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right) \quad T_2 = 25 + 10 = 35 + 273 = 308 \text{ K} \Rightarrow E_a = 50 \text{ kJ/mol}$$

۷- گزینه «۲» برای واکنش مرتبه اول، رابطه غلظت‌ها و ثابت سرعت به صورت مقابل است:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

در حالت اول که ۹۹ درصد واکنش پیشرفت می‌کند $[A] = \frac{1}{100}[A]_0$ و برای حالت دوم که ۵۰ درصد واکنش پیشرفت می‌کند $[A] = \frac{50}{100}[A]_0$.

$$\ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{100}[A]_0} = kt_1 \Rightarrow \ln 100 = kt_1$$

$$\Rightarrow \frac{t_1}{t_2} = \frac{\ln 100}{\ln 2} = 6.64$$

$$\ln \frac{[A]_0}{\frac{50}{100}[A]_0} = kt_2 \Rightarrow \ln 2 = kt_2$$

۸- گزینه «۲»

در واکنش‌های مرتبه صفر، رابطه غلظت با زمان بصورت مقابل است:

$$[A] - [A]_0 = -kt$$

در واکنش‌های مرتبه یک، رابطه غلظت با زمان بصورت مقابل است:

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

در واکنش‌های مرتبه دو، رابطه غلظت با زمان بصورت مقابل است:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

با توجه به روابط بالا، در واکنش مرتبه صفر تغییرات غلظت واکنش نسبت به زمان خطی است.

۹- گزینه «۲» سرعت واکنش به صورت مقابل تعریف می‌شود:

$$R = \frac{d[C]}{dt}$$

رابطه گاز ایده‌آل به صورت مقابل می‌باشد:

$$PV = nRT$$

غلظت گاز به صورت $\left(\frac{n}{V}\right)$ تعریف می‌شود:

$$\frac{n}{V} = [C] = \frac{P}{RT}$$

با جایگذاری $[C] = \frac{P}{RT}$ در رابطه‌ی سرعت خواهیم داشت:

$$R = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d\left[\frac{P}{RT}\right]}{dt} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{dP}{dt}$$

۱۰- گزینه «۳» غلظت [B] زمانی به حداکثر می‌رسد که از عبارت داده شده برای B نسبت به زمان مشتق گرفته و مساوی صفر قرار دهیم:

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 \quad \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} [-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}] = 0 \Rightarrow k_1 e^{-k_1 t} = k_2 e^{-k_2 t} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-k_2 t}}{e^{-k_1 t}} = e^{-(k_2 - k_1)t}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -(k_2 - k_1)t \Rightarrow t = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = kt$$

۱۱- گزینه «۳» در واکنش‌های درجه اول داریم:

$$[A] = \frac{100 - 40}{100} [A]_0 \quad [A] = \frac{60}{100} [A]_0 \quad \text{یعنی: خواهد بود، یعنی: } [A] = \frac{60}{100} [A]_0 \text{ بنابرین داریم:}$$

$$\ln \frac{[A]_0}{\frac{60}{100} [A]_0} = k \times 50 \times 60 \Rightarrow \ln \frac{100}{60} = 3000k \Rightarrow k = 1/7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

۱۲- گزینه «۱» با توجه به رابطه آرنیوس داریم:

$$\left. \begin{aligned} k_1 &= A_1 e^{-\frac{E_a(l)}{RT}} \\ k_2 &= A_2 e^{-\frac{E_a(r)}{RT}} \\ k_2 &= A_2 e^{-\frac{E_a(r)}{RT}} \\ k &= A e^{-\frac{E_a}{RT}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow k = k_1 \frac{k_2}{k_2} = \frac{A_1 A_2}{A_2} e^{-\frac{E_a(l)}{RT}} e^{-\frac{E_a(r)}{RT}} e^{\frac{E_a(r)}{RT}}$$

$$k = \frac{A_1 A_2}{A_2} e^{-\frac{1}{RT}(E_a(l) + E_a(r) - E_a(r))} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow E_a = E_a(l) + E_a(r) - E_a(r)$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$$

۱۳- گزینه «۱» در واکنش‌های مرتبه اول داریم:

که $\ln[A]$ بر حسب زمان خطی است.

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

در واکنش‌های مرتبه دوم داریم:

که در این واکنش‌ها $\frac{1}{[A]}$ بر حسب زمان خطی است. بنابراین امکان ندارد در یک واکنش هم $\ln[A]$ و هم $\frac{1}{[A]}$ بر حسب زمان خطی باشد. مگر اینکه

در بازه زمانی کوتاهی بررسی انجام شده باشد که در بازه‌های زمانی کوتاه نمی‌توان تخمین صحیحی از n به دست آورد. برای تعیین مرتبه واکنش باید سینتیک واکنش را در محدوده زمانی طولانی‌تری بررسی کنیم.

$$k_1[A]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq}$$

۱۴- گزینه «۳» در حالت تعادل:

$$[A] = [A]_{eq} - x \quad [B] = [B]_{eq} + x$$

با تغییر یکی از پارامترهای مؤثر در تعادل خواهیم داشت:

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_{eq} - x) - k_{-1}([B]_{eq} + x)$$

سرعت رسیدن به تعادل برابر است با:

$$\frac{dx}{dt} = k_1[A]_{eq} - k_1x - k_{-1}[B]_{eq} - k_{-1}x = k_1[A]_{eq} - k_{-1}[B]_{eq} - (k_1 + k_{-1})x$$



$$k_1[A]_{eq} - k_{-1}[B]_{eq} = 0 \quad \frac{dx}{dt} = -(k_1 + k_{-1})x \quad \text{چون در حالت تعادل } k_1[A]_{eq} = k_{-1}[B]_{eq} \text{ بنابراین:}$$

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\tau}x \quad \text{فرم کلی معادله واکنش‌های سریع که به روش آسایش حل شده‌اند به صورت روبه‌رو می‌باشد:}$$

$$\tau = \frac{1}{k} \Rightarrow \tau = \frac{1}{k_1 + k_{-1}} \quad \text{بنابراین معادله زمان آسایش برابر خواهد بود با:}$$

۱۵- گزینه «۴» در واکنش‌های فتوشیمیایی یا تابش لیزری، یک مولکول فقط یک فوتون را می‌تواند جذب کند.

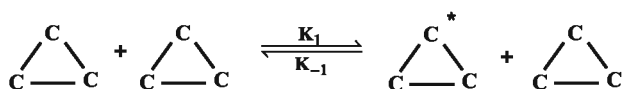
$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{۱۶- گزینه «۴» رابطه آرنیوس برابر است با:}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{اگر از طرفین } \ln \text{ بگیریم، خواهیم داشت:}$$

رابطه نشان می‌دهد که لگاریتم ثابت سرعت برحسب $\frac{1}{T}$ رفتار خطی دارد. اما اگر مکانیسم واکنش با دما تغییر کند، در این حالت ثابت سرعت از رابطه

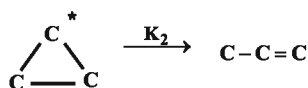
آرنیوس تبعیت نمی‌کند و رابطه لگاریتم ثابت سرعت و واکنش بر حسب $\frac{1}{T}$ غیرخطی می‌باشد (واکنش‌های آنتی آرنیوس).

۱۷- گزینه «۱» در واکنش‌های تلاشی هسته‌ای، زمان نیمه‌عمر به مقدار ماده رادیواکتیو بستگی ندارد. مرتبه این نوع واکنش‌ها برابر یک است.



۱۸- گزینه «۳» مکانیسم لیندمن را برای واکنش مورد نظر می‌نویسیم:

این مکانیسم برای واکنش‌های تک مولکولار که عموماً درجه ۱ دارند، قابل استفاده می‌باشد.



$$\frac{d[C_3^*]}{dt} = k_1[C_3]^2 - k_{-1}[C_3^*][C_3] - k_2[C_3^*] = 0 \quad [C_3^*] = \frac{k_1[C_3]^2}{k_{-1}[C_3] + k_2} \quad \text{با استفاده از تقریب حالت پایا خواهیم داشت:}$$

$$\frac{d[C_3]}{dt} = \frac{d[\text{C}-\text{C}=\text{C}]}{dt} = k_2[C_3^*] = \frac{k_1 k_2 [C_3]^2}{k_{-1}[C_3] + k_2} \quad \text{سرعت تولید محصول برابر است با:}$$

$$\frac{d[\text{C}-\text{C}=\text{C}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [C_3] \quad \text{در فشار بالا } k_{-1}[C_3] \gg k_2 \text{ است و داریم:}$$

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \quad \text{بنابراین در فشار بالا، واکنش از مرتبه اول است و ثابت سرعت واکنش برابر است با:}$$

$$R = -\frac{d[\text{NO}_2\text{Cl}]}{dt} = k_1[\text{NO}_2\text{Cl}] + k_2[\text{NO}_2\text{Cl}][\text{Cl}] \quad \text{۱۹- گزینه «۴» برای معادله سرعت خواهیم داشت:}$$

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = k_1[\text{NO}_2\text{Cl}] - k_2[\text{NO}_2\text{Cl}][\text{Cl}] = 0 \quad [\text{Cl}] = \frac{k_1[\text{NO}_2\text{Cl}]}{k_2[\text{NO}_2\text{Cl}]} = \frac{k_1}{k_2} \quad \text{غلظت Cl را با استفاده از تقریب حالت پایا به دست می‌آوریم:}$$

$$R = k_1[\text{NO}_2\text{Cl}] + k_2[\text{NO}_2\text{Cl}]\frac{k_1}{k_2} = 2k_1[\text{NO}_2\text{Cl}] \quad \text{اگر مقدار [Cl] را در معادله سرعت قرار دهیم، خواهیم داشت:}$$

بنابراین ثابت سرعت واکنش عبارتست از: $2k_1$

۲۰- گزینه «۴» باتوجه به معادله واکنش $A(g) \rightarrow P$ که از درجه n می‌باشد، معادله سرعت برابر خواهد بود با: $R = -\frac{d[A]}{dt} = k_c[A]^n$.

چون A گاز ایده‌آل است، رابطه $PV = nRT$ برای آن صادق است. بنابراین می‌توان به جای $[A]$ ، $\frac{n}{V}$ که نشان‌دهنده غلظت گاز است را قرار داد:

$$PV = nRT \Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = [A]$$

$$R = -\frac{d}{dt}\left(\frac{P}{RT}\right) = \frac{-dP}{(RT)dt} = k_c\left(\frac{P}{RT}\right)^n \Rightarrow -\frac{dP}{dt} = \frac{k_c P^n}{(RT)^{n-1}} = k_p P^n \Rightarrow k_c = k_p (RT)^{n-1}$$

۲۱- گزینه «۲» یکی از تفاوت‌های جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی این است که جذب سطحی فیزیکی به صورت چند لایه صورت می‌گیرد، اما جذب سطحی شیمیایی حداکثر به یک لایه منتهی می‌شود. در جذب شیمیایی مولکول‌های گاز با پیوندهای نسبتاً قوی به سطح نگه داشته می‌شوند که همیشه به صورت تک لایه اتفاق می‌افتد و به محض ایجاد این تک لایه، دیگر هیچ واکنش شیمیایی بین گاز و جامد اتفاق نمی‌افتد. اما در جذب سطحی فیزیکی با تشکیل تک لایه، برهمکنش‌های مولکولی بین گونه جذب شده در تک لایه و مولکول‌های گونه در فاز گازی می‌تواند منجر به تشکیل لایه دوم گاز جذب شده شود. بنابراین گزینه ۲ در مورد جذب فیزیکی صحیح نمی‌باشد. سایر گزینه‌ها از خصوصیات جذب فیزیکی است.

۲۲- گزینه «۱» مرحله تعیین‌کننده سرعت، مرحله کند واکنش می‌باشد:

$$\frac{d[Cl]}{dt} = k_1 [Cl_2]^{1/2} - k_{-1} [Cl] - k_2 [CHCl_3][Cl] - k_3 [CCl_3][Cl] = 0 \quad \text{با استفاده از تقریب حالت پایا و ضرب تعادل اول در } \frac{1}{2} \text{ داریم:}$$

(وقتی طرفین یک واکنش شیمیایی را در یک ضریب، ضرب کنیم. ثابت تعادل به توان آن ضریب می‌رسد.)

$$[Cl] = \frac{k_1 [Cl_2]^{1/2}}{k_{-1} + k_2 [CHCl_3] + k_3 [CCl_3]} \quad \text{با استفاده از رابطه‌ی فوق، } [Cl] \text{ برابر خواهد بود با:}$$

$$r = \frac{k_2 k_1 [Cl_2]^{1/2} [CHCl_3]}{k_{-1} + k_2 [CHCl_3] + k_3 [CCl_3]} \quad \text{با جایگذاری } [Cl] \text{ در رابطه‌ی سرعت (r) خواهیم داشت:}$$

با توجه به کند بودن مرحله دوم داریم: $k_2 [CHCl_3] \ll k_{-1}$ و با توجه به کم بودن غلظت $[CCl_3]$ داریم: $k_3 [CCl_3] \ll k_{-1}$ ، بنابراین رابطه زیر

$$r = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} [Cl_2]^{1/2} [CHCl_3] \quad \text{را برای معادله سرعت می‌توان نوشت:}$$

۲۳- گزینه «۴» براساس نظریه برخورد، ضریب پیش‌نمایی ثابت سرعت و دما دارای رابطه مقابل هستند:

که در آن (N_1) عدد آووگادرو، (r_B, r_A) شعاع ذرات، (μ, B, A) جرم کاهش یافته، (A) ضریب پیش‌نمایی، (K) ثابت بولتزمن و (T) دما می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌شود A با جذر دما متناسب است.

۲۴- گزینه «۴» با استفاده از تقریب حالت پایا برای C که در یک مرحله تولید و در مرحله دیگر مصرف می‌شود، داریم:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 [A][B] - k_{-1} [C] - k_2 [C][A] = 0 \Rightarrow [C] = \frac{k_1 [A][B]}{k_{-1} + k_2 [A]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [C][A] \Rightarrow \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2 [B]}{k_{-1} + k_2 [A]} \quad \text{معادله سرعت براساس مرحله دوم واکنش برابر است با:}$$

با توجه به اینکه مرحله دوم تعیین‌کننده سرعت می‌باشد، بنابراین $k_2 \ll k_{-1}$ می‌باشد و $k_2 [A]$ از مخرج کسر معادله سرعت حذف خواهد شد:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A]^2 [B]$$



با توجه به رابطه آرنیوس $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$ و با توجه به رابطه ثابت تعادل کلی واکنش $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$ داریم:

$$A \exp(-\frac{E_a}{RT}) = \frac{A_1 \exp(-\frac{E_{a1}}{RT}) A_2 \exp(-\frac{E_{a2}}{RT})}{A_{-1} \exp(-\frac{E_{a-1}}{RT})} = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}} \exp(-\frac{(E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1})}{RT})$$

$$E_a = E_{a1} + E_{a2} - E_{a-1}$$

بنابراین رابطه بین E_a کل و E_{a1} , E_{a2} , E_{a-1} بصورت روبه‌رو خواهد شد:

$$E_a = \Delta H + E_{a2}$$

با توجه به اینکه $\Delta H = E_{a1} - E_{a-1}$ است، بنابراین داریم:

با توجه به رابطه بدست آمده در صورتی که ΔH واکنش منفی باشد و قدرمطلق آن از E_{a2} بیشتر باشد انرژی فعال‌سازی واکنش اصلی (E_a) منفی خواهد بود.

۲۵- گزینه «۳» رابطه‌ای که بین انرژی فعال‌سازی، ثابت‌های سرعت و دما برقرار است، رابطه آرنیوس می‌باشد:

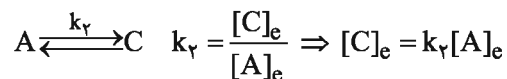
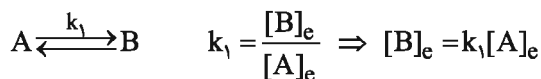
$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$k_2 = 2k_1 \text{ و } T_2 = T_1 + 10 = 298 + 10 = 308 \text{ و } T_1 = 25^\circ \text{C} = 298 \text{K}$$

$$\ln \frac{2k_1}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\ln 2 = -\frac{E_a}{8.314} \left(\frac{1}{308} - \frac{1}{298} \right) \Rightarrow E_a = 52895 / 8.314 = 6362 \text{ J} \approx 15.2 \text{ kcal}$$

۲۶- گزینه «۴» با توجه به واکنش داده شده و براساس ثابت تعادل خواهیم داشت:



غلظت اولیه $[A]_0$ برابر با مجموع غلظت‌های تعادلی سه‌گونه خواهد بود:

$$[A]_0 = [A]_e + [B]_e + [C]_e = [A]_e + k_1 [A]_e + k_2 [A]_e = [A]_e (1 + k_1 + k_2) \Rightarrow [A]_e = \frac{[A]_0}{1 + k_1 + k_2}$$

۲۷- گزینه «۳» واکنش باز ترکیب دو اتم (recombination) یک واکنش تک مرحله‌ای است. چون دو اتم ذکر شده، بنابراین مولکولاریته واکنش (تعداد مولکول‌هایی که با هم برخورد کرده و کمپلکس فعال را می‌سازند) برابر دو است.

$$v = \frac{E}{h}, E = kT \Rightarrow v = \frac{kT}{h}$$

$$r = [\neq]v = [\neq] \frac{kT}{h}, r \sim v[\neq]$$

۲۸- گزینه «۴»

$$\Rightarrow \frac{kT}{h} = \alpha v \Rightarrow \alpha = \frac{kT}{hv}$$

ضریب تناسب:

$$R = -\frac{d[C]}{dt} = k_2 [C]$$

۲۹- گزینه «۳» سرعت واکنش براساس مرحله کند واکنش برابر است با:

$$k_1 [A][B] = k_{-1} [C] \Rightarrow [C] = \frac{k_1 [A][B]}{k_{-1}}$$

با استفاده از مرحله تعادلی - سریع داریم:

$$R = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [A][B]$$

با جایگذاری مقدار $[C]$ در رابطه اول خواهیم داشت:

$$E_a = \Delta H^\circ + nRT$$

۳۰- گزینه «۲» چون واکنش در فاز گازی صورت گرفته است، رابطه روبه‌رو برقرار است:

$$E_a = \Delta H^\circ + 2RT$$

که n مولکولاریته واکنش است که در این واکنش برابر $n = 2$ می‌باشد. بنابراین داریم:

$$\tau = \frac{1}{k}$$

۳۱- گزینه «۱» زمان آسایش واکنش مرتبه اول برابر است با:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

زمان نیمه عمر واکنش مرتبه اول برابر است با:

$$\frac{\tau}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{1}{k}}{\frac{\ln 2}{k}} = \frac{1}{\ln 2} = 1/443$$

بنابراین نسبت زمان آسایش به زمان نیمه عمر برابر است با:

$$\bar{R} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \times \frac{-0/3}{3} = 0/033 \text{ molL}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

۳۲- گزینه «۴»

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

۳۳- گزینه «۴» رابطه آرنیوس به صورت روبه‌رو می‌باشد:

از آنجا که انرژی فعال‌سازی دو واکنش به میزان $2RT$ با هم تفاوت دارد به جای انرژی فعال‌سازی واکنش دوم می‌توان نوشت: $E_{a_2} = E_{a_1} + 2RT$. بنابراین رابطه آرنیوس را برای واکنش اول با E_{a_1} و برای واکنش دوم با E_{a_2} می‌نویسیم و با در نظر گرفتن عامل پیش‌نمایی یکسان (A) نسبت ثابت

$$k_1 = A \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT}\right) \quad k_2 = A \exp\left(-\frac{E_{a_1} + 2RT}{RT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT} - 2\right)$$

سرعت واکنش را می‌توان یافت:

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{A \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT}\right)}{A \exp\left(-\frac{E_{a_1}}{RT}\right) \exp(-2)} = \frac{1}{\exp(-2)} = \exp(2)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0/693}{k} = 0/693/k$$

۳۴- گزینه «۱» در واکنش مرتبه یک رابطه $[A] = [A]_0 \exp(-kt)$ برقرار است و زمان نیمه عمر در واکنش مرتبه یک برابر است با:

اگر زمان نیمه عمر واکنش از مرتبه یک ۳۰ دقیقه باشد، ثابت سرعت برابر خواهد بود با:

$$30 = \frac{0/693}{k} \Rightarrow k = \frac{0/693}{30} = 0/023 \text{ min}^{-1}$$

بنابراین بعد از ۶۰ دقیقه با داشتن ثابت سرعت می‌توان غلظت باقی‌مانده نسبت به غلظت اولیه را محاسبه کرد:

$$[A] = [A]_0 \exp(-0/023 \times 60) = 0/25[A]_0 \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = 0/25$$

$$(t_{\frac{1}{2}}) = \frac{\ln 2}{k_1}$$

۳۵- گزینه «۲» زمان نیمه عمر واکنش مرتبه اول برابر است با:

$$(t_{\frac{1}{2}})_2 = \frac{1}{k_2[A]_0} \quad [A]_0 = a_0 \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2 a_0}$$

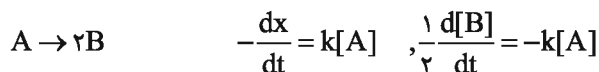
زمان نیمه عمر واکنش مرتبه دوم برابر است با:

$$(t_{\frac{1}{2}})_1 = (t_{\frac{1}{2}})_2 \Rightarrow \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{1}{k_2 a_0} \Rightarrow k_1 = k_2 a_0 \ln 2$$

زمان نیمه عمر واکنش مرتبه اول و مرتبه دوم را مساوی هم قرار می‌دهیم:



۳۶- گزینه «۲» چون واکنش بنیادی است داریم:



(P°) فشار کل در واکنش است که مجموع (P_B, P_A) می‌باشد.

$$\frac{P_A}{P_A^\circ} = e^{-kt} \Rightarrow P_A = P_A^\circ e^{-kt} \quad , \quad P_B = -2P_A^\circ (e^{-kt} - 1) \quad P^\circ = P_A + P_B = P_A^\circ e^{-kt} - 2P_A^\circ e^{-kt} + 2P_A^\circ = P_A^\circ (2 - e^{-kt})$$

$$\frac{P_B}{P^\circ} = \frac{-2P_A^\circ (e^{-kt} - 1)}{P_A^\circ (2 - e^{-kt})} = \frac{-2(e^{-kt} - 1)}{(2 - e^{-kt})} \times \frac{e^{kt}}{e^{kt}} = \frac{-2 + 2e^{kt}}{2e^{kt} - 1} = \frac{2(e^{kt} - 1)}{(2e^{kt} - 1)} \Rightarrow P_B = \frac{2(e^{kt} - 1)}{(2e^{kt} - 1)} P^\circ$$

۳۷- گزینه «۳» در رابطه $y = \frac{x}{m} - k.C^n$ نشان‌دهنده غلظت می‌باشد.

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{f}{10}$$

۳۸- گزینه «۲» با استفاده از رابطه روبه‌رو، θ به دست می‌آید:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

۳۹- گزینه «۲» در واکنش مرتبه دوم، رابطه مقابل برقرار است:

وقتی که ۹۰٪ مواد اولیه تبدیل می‌شود یعنی غلظت باقی مانده برابر با $\frac{10}{100}[A]_0$ می‌باشد. بنابراین داریم:

$$\frac{1}{\frac{10}{100}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{90\%} \Rightarrow \frac{10}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{90\%} \Rightarrow \frac{9}{[A]_0} = kt_{90\%} \Rightarrow t_{90\%} = \frac{9}{[A]_0 k}$$

وقتی که ۱۰٪ تبدیل صورت می‌گیرد، غلظت باقی مانده برابر است با $\frac{90}{100}[A]_0$. بنابراین $t_{10\%}$ برابر است با:

$$\frac{1}{\frac{90}{100}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{10\%} \Rightarrow \frac{10}{9[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{10\%} \Rightarrow \frac{1}{9[A]_0} = kt_{10\%} \Rightarrow t_{10\%} = \frac{1}{9k[A]_0} \Rightarrow \frac{t_{90\%}}{t_{10\%}} = \frac{[A]_0 k}{\frac{1}{9k[A]_0}} = 81$$

۴۰- گزینه «۳» بطور کلی واحد ثابت سرعت واکنش مرتبه n برابر است با: $\text{lit}^{n-1} \cdot \text{mol}^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$. بنابراین در واکنش‌های مرتبه دو که $n = 2$ است واحد

ثابت سرعت برابر است با: $\text{lit} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. با توجه به رابطه $r = k[A]^2$ در واکنش‌های مرتبه دو $[A]: \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ واحد، داریم:

$$r_{\text{واحد}} = \text{lit mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times \text{mol}^2 \cdot \text{lit}^{-2} = \text{mol} \cdot \text{lit}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

۴۱- گزینه «۳» از روش آسایش برای اندازه‌گیری ثابت سرعت واکنش‌های شیمیایی سریع استفاده می‌شود.

۴۲- گزینه «۳» در واکنش‌های مرتبه اول، زمان تبدیل هر مقدار، مستقل از غلظت اولیه می‌باشد، همانطور که $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1}$ می‌باشد.

۴۳- گزینه «۲» روش isolation برای تعیین درجه جزئی یک جسم در یک واکنش شیمیایی استفاده می‌شود.

۴۴- گزینه «۱» هم (p) و هم (Z) تعداد برخوردهای میان مولکول‌ها را در واحد حجم و واحد زمان نشان می‌دهند. (Z) تعداد برخوردها با انرژی کافی

جهت واکنش را نشان می‌دهد. و دیگری (p) علاوه بر انرژی کافی جهت واکنش، کسری از برخوردها را که جهت‌گیری مناسب هم دارد، بیان می‌کند.

۴۵- گزینه «۲» واکنش‌های واپاشی هسته‌ای از مرتبه اول هستند و معادلات زیر برای واکنش‌های مرتبه اول برقرار است:

$$\ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt \text{ و } t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

$$5730 = \frac{0.693}{k} \Rightarrow k = 1.21 \times 10^{-4} \text{ year}^{-1}$$

از روی زمان نیمه عمر ${}^{14}\text{C}$ می‌توان ثابت سرعت این واکنش را محاسبه کرد:

با داشتن ثابت سرعت و $[C] = \frac{72}{100}[C]_0$ می‌توان سن این نمونه را محاسبه کرد:

$$\ln \frac{[C]_0}{[C]} = kt \Rightarrow \ln \frac{[C]_0}{\frac{72}{100}[C]_0} = (1.21 \times 10^{-4})t \Rightarrow \ln \frac{100}{72} = 1.21 \times 10^{-4} t \Rightarrow t = 2715 \text{ year}$$

۴۶- گزینه «۲» در واکنش‌های درجه یک زمان نیمه‌عمر $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1}$ می‌باشد و بر این اساس زمان تبدیل هر کسری به غلظت اولیه جسم مؤثر بستگی ندارد.

۴۷- گزینه «۲» براساس اثر قدرت یونی بر سرعت واکنش اگر اجسام اولیه دارای بار متعادله‌اند، سرعت واکنش با قدرت یونی محیط رابطه مستقیم دارد.

۴۸- گزینه «۲» $t_{\frac{1}{2}}$ براساس رابطه کلی زمان نیمه عمر واکنش مرتبه n متناسب با $\frac{1}{a^{n-1}}$ می‌باشد. برای مثال در واکنش مرتبه صفر که $t_{\frac{1}{2}}$ با غلظت

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{k}{a^{-1}} = ak$$

رابطه مستقیم دارد. در گزینه ۲ این وابستگی مشاهده می‌شود:

۴۹- گزینه «۱» واحد ثابت سرعت واکنش مرتبه n برابر است با: $\text{mol}^{1-n} \text{ lit}^{n-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

۵۰- گزینه «۱» تغییرات غلظت با زمان در واکنش مرتبه صفر طبق رابطه $[A] = -k_0 t + [A]_0$ خطی است. یعنی افت نسبی غلظت در فواصل زمانی برابر، یکسان می‌باشد.

۵۱- گزینه «۳» مرحله تعیین‌کننده سرعت، مرحله کند واکنش می‌باشد. براین اساس و با استفاده از واکنش تعادلی مرحله اول داریم:

$$r = k[I]^2[H_2] \quad k_1[I_2] = k_{-1}[I]^2 \Rightarrow [I]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}}[I_2] = k_c[I_2]$$

$$\Rightarrow r = k k_c [I_2][H_2] \Rightarrow \text{ثابت سرعت کلی واکنش } k_{\text{obs}} = k k_c$$

۵۲- گزینه «۱» تعداد شبه مولکول را بر عدد آووگادرو تقسیم کرده تا تعداد مول شبه مولکول به دست آید. از تقسیم این مقدار بر زمان ۱ نانو ثانیه سرعت

$$\frac{1/204 \times 10^{11}}{6/02 \times 10^{23}} = 2 \times 10^{-13} \text{ مول شبه مولکول}$$

تشکیل محصول برابر است با:

$$r = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{2 \times 10^{-13}}{1 \times 10^{-9}} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.s}^{-1}$$

۵۳- گزینه «۴» واکنش بنیادی محصولات $A \rightarrow$ مرتبه اول است و رابطه زیر برای این نوع واکنش‌ها برقرار است:

$$\ln[A] = -k_1 t + \ln[A]_0$$

$$\frac{1}{[B]_t} = k_2 t + \frac{1}{[B]_0}$$

واکنش بنیادی محصولات $2B \rightarrow$ مرتبه دوم می‌باشد و داریم:

بنابراین با داشتن غلظت اولیه B, A برابر با mol.L^{-1} و ثابت سرعت هر یک از این دو واکنش 0.001 داریم:

$$\ln[A] = -0.001(5 \times 60) + \ln(1) = -0.03 \Rightarrow [A] = 0.7408 \text{ mol.L}^{-1}$$



$$\frac{1}{[B]} = 0/001(\Delta \times 60) + \frac{1}{1} = 0/3 + 1 = 1/3 \Rightarrow [B] = 0/7692 \text{ molL}^{-1} \Rightarrow \frac{[A]}{[B]} = 0/963$$

۵۴- گزینه «۴» در حلال آب به علت غلظت زیاد، عملاً غلظت آب ثابت است و نمی‌توان مرتبه واکنش را نسبت به H_2O در حلال آب تعیین کرد. اما در حلال بی‌اثر به دلیل غلظت کم H_2O مرتبه واکنش نسبت به H_2O را می‌توان محاسبه کرد. بنابراین گزینه (۴) صحیح می‌باشد.

۵۵- گزینه «۳» تعداد مولکول‌های شرکت‌کننده در یک واکنش بنیادی یا تک‌مرحله‌ای را مولکولاریته آن واکنش می‌نامند. مولکولاریته تنها برای واکنش‌های بنیادی به کار می‌رود و برای واکنش‌های کلی به کار نمی‌رود.

۵۶- گزینه «۴» براساس رابطه زمان نیمه عمر برای واکنش درجه یک $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$ ، زمان نیمه عمر در این واکنش‌ها مستقل از غلظت اولیه واکنش‌دهنده می‌باشد.

۵۷- گزینه «۴» مرحله تعیین‌کننده سرعت مرحله کند، مرحله ۲، می‌باشد. بنابراین سرعت از رابطه مقابل به دست می‌آید:

$$r = k_2 [I]^2 [H_2] \quad k_1 [I_2] = k_{-1} [I]^2 \Rightarrow \frac{k_1}{k_{-1}} [I_2] = [I]^2$$

با استفاده از واکنش تعادلی مرحله اول، خواهیم داشت:

$$r = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [I_2] [H_2]$$

با جایگذاری عبارت $[I]^2$ در رابطه سرعت، خواهیم داشت:

با استفاده از تقریب حالت پایا برای $[I]$ نیز می‌توان رابطه‌ای برای سرعت به دست آورد:

$$k_1 [I_2] - k_{-1} [I]^2 - k_2 [I]^2 [H_2] = 0 \Rightarrow [I]^2 = \frac{k_1 [I_2]}{k_{-1} + k_2 [H_2]}$$

از آنجا که k_2 مربوط به مرحله کند واکنش و $k_{-1} \ll k_2$ می‌باشد. در نتیجه داریم:

$$[I]^2 = \frac{k_1}{k_{-1}} [I_2] \xrightarrow{\text{با جایگذاری در معادله سرعت مرحله کند واکنش}} r = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [I_2] [H_2]$$

۵۸- گزینه «۲» عبارت ثابت سرعت به دست آمده از دو نظریه حالت گذار و نظریه برخوردی سرعت برای واکنش داده شده باید با هم برابر باشد. یعنی:

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = PBT^\nu e^{-\frac{E_c}{RT}}$$

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

براساس رابطه انرژی اکتیواسیون و ثابت تعادل داریم:

ابتدا عبارت ثابت سرعت نظریه حالت گذار را در نظر گرفته، از طرفین لگاریتم طبیعی می‌گیریم. عبارت ΔG^\ddagger را بر حسب $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$

$$k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

نوشته و سپس از طرفین نسبت به T مشتق می‌گیریم:

$$\ln k = \ln \frac{k}{h} + \ln T - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} = \text{ثابت} + \ln T - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \quad \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \Rightarrow \ln k = \text{ثابت} + \ln T - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{RT}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \Rightarrow \frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \Rightarrow E_a = RT + \Delta H^\ddagger$$

حال عبارت ثابت سرعت نظریه برخوردی سرعت را در نظر گرفته از طرفین لگاریتم طبیعی گرفته و سپس از طرفین مشتق می‌گیریم نسبت به T و بنابراین

$$k = PBT^\nu e^{-\frac{E_c}{RT}} \quad \ln k = \ln PB + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_c}{RT} = \text{ثابت} + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_c}{RT}$$

خواهیم داشت:

$$\Rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E_c}{RT^2} \Rightarrow \frac{E_a}{RT^2} = \frac{1}{2T} + \frac{E_c}{RT^2} \Rightarrow E_a = \frac{1}{2} RT + E_c$$

چون k دو روش با هم برابر است، پس E_a به دست آمده از دو روش نیز با هم برابرند: $RT + \Delta H^\circ_\ddagger = \frac{1}{\gamma}RT + E_c \Rightarrow E_c = \Delta H^\circ_\ddagger + \frac{1}{\gamma}RT$

۵۹- گزینه «۴» در سرعت واکنش مرتبه صفر، غلظت واکنش دهنده‌ها نقشی ندارند. پس گزینه (۱) جمله صحیح می‌باشد.

زمان نیمه عمر واکنش مرتبه اول برابر است با: $t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$ که مستقل از غلظت اولیه واکنش دهنده است. پس این جمله نیز صحیح می‌باشد.

واحد ثابت سرعت در واکنش مرتبه n برابر است با $\text{lit}^{n-1} \text{mol}^{1-n} \text{s}^{-1}$ که در واکنش مرتبه دو به صورت $\text{lit mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ می‌باشد که این جمله هم صحیح است. اما در واکنش کلی یا چندمرحله‌ای الزاماً مرتبه واکنش و مولکولاریته با هم برابر نیستند. در واکنش بنیادی یا تک مرحله‌ای مرتبه واکنش و مولکولاریته با هم برابر است. پس گزینه ۴ صحیح نیست و پاسخ صحیح این سؤال می‌باشد.

۶۰- گزینه «۲» در واکنش مرتبه دو داریم: $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k dt \Rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt \Rightarrow \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$

که براساس رابطه به دست آمده، در واکنش مرتبه ۲، معکوس غلظت واکنش دهنده بر حسب زمان، خطی است با شیب k و عرض از مبدأ $\frac{1}{[A]_0}$.

۶۱- گزینه «۴» در تقریب حالت پایا فرض بر این است که غلظت گونه‌های حد واسط ثابت است، یعنی $\frac{d[I]}{dt} = 0$. تغییرات غلظت گونه‌های حد واسط نسبت به

زمان صفر می‌باشد. بنابراین گزینه ۴ صحیح است. سایر گزینه‌ها طبق نظریه حالت گذار و مکانیسم تعادلی-سریع و تعریف سرعت واکنش صحیح نمی‌باشد.

$$R = \frac{PZ_{AB}e^{\frac{-E_{thr}}{RT}}}{N_A}$$

۶۲- گزینه «۱» براساس نظریه سرعت‌های واکنش، سرعت واکنش بنیادی $A + B \rightarrow \dots$ از رابطه مقابل محاسبه می‌شود.

$$Z_{AB}: \text{تعداد برخوردها در واحد حجم در واحد زمان} \quad N_A: \text{عدد آووگادرو} = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_{thr}: \text{انرژی آستانه} = 45 \text{ kJ mol}^{-1} \quad P: \text{فاکتور احتمال} = 0.01$$

$$Z_{AB} \text{ که براساس واحد } s^{-1} m^{-3} \text{ داده شده باید به } s^{-1} \text{ lit}^{-1} \text{ تبدیل شود: } (1 m^3 = 10^3 \text{ lit})$$

$$Z_{AB} = 6.02 \times 10^{25} s^{-1} m^{-3} \times \frac{m^3}{lit} = 6.02 \times 10^{22} s^{-1} \text{ lit}^{-1} \Rightarrow R = \frac{0.01 \times 6.02 \times 10^{22}}{6.02 \times 10^{23}} \times e^{\frac{-45}{8.314 \times 300}} = 0.146$$

۶۳- گزینه «۱» در واکنش مرتبه صفر (۰) زمان نیمه عمر برابر است با: $t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$ که با غلظت اولیه واکنش دهنده به طور مستقیم ارتباط دارد.

۶۴- گزینه «۳» در واکنش موازی داده شده داریم: $\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A]$

وقتی $k_1 = 0.02 s^{-1}$ پس $k_2 = 0.01 s^{-1}$ خواهد بود و در نتیجه: $\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] = -(0.02 + 0.01)[A] = -0.03[A]$

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{[A]} = -0.03 dt \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -0.03 t \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -0.03 t \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -0.03 t \Rightarrow t = \frac{-0.69}{-0.03} = 23/1 (s)$$

۶۵- گزینه «۴» براساس رابطه روبه‌رو خواهیم داشت: $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

$$\ln 2/93 = -\frac{\Delta H}{8.314} \left(\frac{1}{310} - \frac{1}{300} \right) \Rightarrow 1/0.75 = -\frac{\Delta H}{8.314} (-0.000107526) \Rightarrow \Delta H = 83119 \frac{J}{mol}$$



۶۶- گزینه «۳» در نظریه حالت گذار یا کمپلکس فعال، ساختار کمپلکس فعال تا حدودی هم شبیه مواد اولیه و هم شبیه مواد حاصل است و سرعت تجزیه مولکول‌های کمپلکس به مواد حاصل و واکنش‌دهنده‌ها با هم مساوی است. در واقع کمپلکس فعال با شانس مساوی به محصولات واکنش و به واکنش‌دهنده‌ها تجزیه می‌شود.

۶۷- گزینه «۲» براساس رابطه سرعت برای واکنش $\alpha A \rightarrow \dots$ خواهیم داشت:

$$-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A] \Rightarrow \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -\alpha k dt \Rightarrow \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha kt$$

وقتی ۲۰ درصد از غلظت اولیه $[A]_0 = 0.5 M^{-1}$ وارد واکنش شود، بنابراین غلظت باقی‌مانده برابر خواهد بود با:

$$[A] = \frac{20}{100} [A]_0 = \frac{20}{100} \times \frac{5}{10} = 0.1 \quad \text{مصرف شده} \quad [A] = [A]_0 - [A] = 0.5 - 0.1 = 0.4 \text{ molL}^{-1}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -\alpha kt \Rightarrow \ln \frac{0.4}{0.5} = -0.1t \Rightarrow -0.2231 = -0.1t \Rightarrow t = 2.2/3 \text{ (s)}$$

$$\frac{0.25 r_m}{r_m} = \frac{0.5}{0.5 + k_m} \Rightarrow 0.25 = \frac{0.5}{0.5 + k_m} \Rightarrow k_m = 1/5 \quad \text{برای واکنش‌های آنزیمی داریم:} \quad \frac{r}{r_m} = \frac{[s]}{[s] + k_m}$$

۶۹- گزینه «۴» براساس روابط زیر داریم:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \frac{d \ln k_1}{dT} = 0.04, \quad \frac{d \ln k_2}{dT} = 0.05$$

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = +0.04 - 0.05 = -0.01 \Rightarrow \frac{d \ln \frac{k_1}{k_2}}{dT} = -0.01 \Rightarrow \int d \ln \frac{k_1}{k_2} = \int -0.01$$

$$\Rightarrow \ln \frac{k_1}{k_2} = -0.01 T = -0.01 (300) = -3 \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{-3} \Rightarrow \frac{k_2}{k_1} = e^3 \approx 20$$

سرعت واکنش (ب) ۲۰ برابر سرعت واکنش (الف) می‌باشد.

۷۰- گزینه «۲» زمان نیمه عمر واکنش یک طرفه و یک مرحله‌ای از رابطه $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.693}{k_1}$ به دست می‌آید. بنابراین:

$$10 = \frac{0.693}{k_1} \Rightarrow k_1 = \frac{0.693}{10} = 0.0693 \text{ min}^{-1}$$

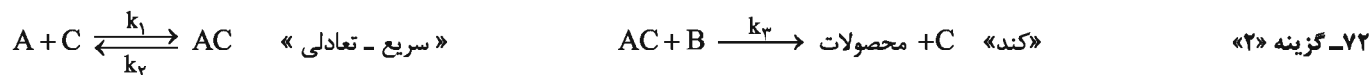
معادله زیر برای واکنش‌های مرتبه اول برقرار است:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k_1 t \Rightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-k_1 t} \Rightarrow [A] = 0.8 \times e^{-0.0693 \times 30} = 0.10 \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \Rightarrow [A] = 0.10 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$$

۷۱- گزینه «۳» طبق رابطه آرنیوس $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$ داریم:

$$\begin{cases} k_1 = A e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} \\ k_2 = A e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} \end{cases} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{A e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}}{A e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a2}}{RT} - \frac{E_{a1}}{RT}} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{1}{RT}(E_{a2} - E_{a1})} = \frac{1}{e^{1/3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}} (1725/57 \text{ Jmol}^{-1})$$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{1725/57}{1/3}} = e^{207/9} \approx 2$$



$$R = k_3 [AC][B]$$

سرعت واکنش بر اساس مرحله کند به دست می‌آید:

$$\frac{d[AC]}{dt} = 0 \Rightarrow k_1[A][C] - k_2[AC] - k_3[AC][B] = 0 \Rightarrow [AC] = \frac{k_1[A][C]}{k_2 + k_3[B]}$$

با استفاده از تقریب حالت پایا داریم:

$$\Rightarrow R = k_3 \times \frac{k_1[A][C]}{k_2 + k_3[B]} [B] \xrightarrow{k_3 \ll k_2} R = \frac{k_3 k_1}{k_2} [A][C][B]$$

از $k_3[B]$ صرف‌نظر می‌شود.

۷۳- گزینه «۱»

$$K = 2 \times 10^{11} e^{-\frac{100}{T}} \xrightarrow{T=100K} K = 2 \times 10^{11} e^{-\frac{100}{100}} = 0.00067 \times 10^{11} \Rightarrow K = 67 \times 10^{-5} \times 10^{11} = 67 \times 10^6 \text{ Lmol}^{-1}\text{S}^{-1}$$

از روی واحد ثابت سرعت $\text{Lmol}^{-1}\text{S}^{-1}$ ، نتیجه می‌شود که واکنش مرتبه دوم است چون واحد ثابت سرعت به طور کلی برای واکنش مرتبه n برابر است با:

$$R = K[A][B] \quad R = 67 \times 10^6 \times 0.1 \times 0.1 = 67 \times 10^6 \times 10^{-2} = 67 \times 10^4 = 6.7 \times 10^5$$



فصل هفتم

«کوانتوم و طیف‌سنجی»

تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل هفتم

کله ۱- در یک سیستم مفروض هر ذره فقط دو تراز انرژی $E_1 = 0$ و $E_2 = \alpha > 0$ دارد. اگر وزن آمارهای این ترازها به ترتیب g_1 و g_2 باشد، در حد $T \rightarrow \infty$ نسبت $\frac{N(E_1)}{N(E_2)}$ برابر است با: (سراسری ۷۵)

(۱) صفر (۲) ۱ (۳) $\frac{g_1}{g_2}$ (۴) ∞

کله ۲- انرژی داخلی مولی آب براساس اصل همبختی بر RT برابر است با: (سراسری ۷۵)

(۱) ۲/۵ (۲) ۳/۵ (۳) ۴/۵ (۴) ۶/۵

کله ۳- اگر تابع تقسیم مولکولی گاز ایده‌آل به صورت $q = AT^{\frac{1}{2}}$ باشد (A مقدار ثابتی است)، انرژی داخلی مولی آن برحسب RT برابر است با: (سراسری ۷۵)

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

کله ۴- اگر ψ یک تابع موج نرمال باشد، واحد آن در سیستم SI برای ذره‌ای که در فضای سه‌بعدی حرکت می‌کند، کدام است؟ (سراسری ۷۵)

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

کله ۵- کدام اپراتور خطی نیست؟ (سراسری ۷۵)

(۱) $\sum_{i=1}^n$ (۲) $\int dx$ (۳) $\frac{d^2}{dx^2}$ (۴) \exp

کله ۶- معادله شرودینگر برای کدام سیستم، کاملاً قابل حل است؟ (سراسری ۷۵)

(۱) H_2 (۲) H_2^+ (۳) H^- (۴) He

کله ۷- یک ذره کوانتومی که در محدوده $|x| < a$ (مقدار ثابتی است) حرکت می‌کند در حالت $\psi = \frac{1}{4} \left(\frac{15}{a}\right)^{\frac{1}{2}} (a^2 - x^2)$ است. انرژی پتانسیل این ذره برابر است با: (سراسری ۷۵)

(۱) $E + \hbar^2 / m(x^2 - a^2)$ (۲) $E - \hbar^2 / m(x^2 - a^2)$ (۳) $\hbar^2 / m(x^2 - a^2)$ (۴) $-E + \hbar^2 / m(x^2 - a^2)$

کله ۸- اگر یک اتم هیدروژن مانند، در لحظه $t = 0$ در حالت $\psi = N(4f_1 + 4f_{-1} + 4f_0)$ باشد (N مقدار ثابتی است)، این حالت چگونه است؟ (سراسری ۷۵)

(۱) دارای انرژی نامعین (۲) ایستاده
(۳) دارای اندازه حرکت زاویه‌ای نامعین (۴) دارای مؤلفه Z اندازه حرکت زاویه‌ای معین

کله ۹- انرژی‌های ارتعاشی مجاز یک مولکول دو اتمی مطابق است با: $E_v = \bar{\omega}_e(v + \frac{1}{2}) - \bar{\omega}_e x_e(v + \frac{1}{2})^2$. بالاترین عدد کوانتومی ارتعاشی این مولکول برابر است با: (سراسری ۷۵)

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

کله ۱۰- در انواع طیف‌سنجی قاعده گزینش چگونه حاصل می‌شود؟ (سراسری ۷۵)

(۱) از رابطه $R_{nm} = \langle \psi_n | H' | \psi_m \rangle$ (۲) از نتایج تجربی
(۳) از جدول خصوصیت (۴) از تلفیق نتایج با جدول خصوصیت

کله ۱۱- براساس معادله ماکسول - بولتزمن تابع توزیع شعاعی سرعت به صورت $F(c) = A \exp\left[\frac{-mc^2}{2KT}\right]$ است. برای محاسبه محتمل ترین سرعت مولکولی باید از گرفت و آن را مساوی صفر قرار داد. (سراسری ۷۵)

- (۱) مشتق $F(c)$
 (۲) انتگرال $F(c)$
 (۳) حاصل ضرب $F(c)$ در $4\pi c^2$ مشتق
 (۴) $\frac{F(c)}{\pi}$ انتگرال

کله ۱۲- تعداد راه‌های توزیع N ذره تمییزناپذیر در M تراز کدام است؟ (سراسری ۷۶)

- (۱) $\frac{N!}{M!}$
 (۲) $\frac{M!}{N!(M-N)!}$
 (۳) N^M
 (۴) M^N

کله ۱۳- برای $10 = \frac{hv}{KT}$ کسری از مجموعه نوسان‌گرهای هماهنگ که تراز $v = 0$ را اشغال می‌کنند، تقریباً برابر است با: (سراسری ۷۶)

- (۱) $0/5$
 (۲) $0/8$
 (۳) $0/9$
 (۴) 1

کله ۱۴- با توجه به درجات آزادی مولکولی در گاز ایده‌آل D_p ، ظرفیت حرارتی در فشار ثابت، C_p برابر کدام است؟ (R ثابت عمومی گاز هاست). (سراسری ۷۷)

- (۱) $3/0 R$
 (۲) $3/5 R$
 (۳) $4/0 R$
 (۴) $4/5 R$

کله ۱۵- کدام یک از گزینه‌های زیر در مورد واکنش‌های فتوشیمیایی یا تابش‌های لیزری صحت دارد؟ (سراسری ۷۷)

- (۱) بدون جذب فوتون واکنش فتوشیمیایی انجام می‌گردد.
 (۲) دو مولکول یک فوتون را جذب می‌کنند.
 (۳) یک مولکول امکان دارد چند فوتون را جذب کند.
 (۴) یک مولکول فقط یک فوتون را می‌تواند جذب کند.

کله ۱۶- دلیل عمده وابستگی C_v به دما عبارت است از فاصله ترازهای انرژی (سراسری ۷۸)

- (۱) انتقالی بسیار کوچک‌تر از kT است.
 (۲) الکترونی به مراتب بزرگ‌تر از kT است.
 (۳) ارتعاشی بزرگ‌تر از kT است.
 (۴) چرخشی تقریباً برابر kT است.

کله ۱۷- انرژی ذره‌ای به جرم m در مکعبی به ضلع a برابر $\frac{12h^2}{8ma^2}$ است. این انرژی مربوط به تراز انرژی است. (سراسری ۷۹)

- (۱) پنجمین
 (۲) چهارمین
 (۳) دومین
 (۴) سومین

کله ۱۸- وابستگی دمایی ظرفیت گرمایی عمدتاً مربوط به کدام درجه آزادی است؟ (سراسری ۷۹)

- (۱) انتقالی
 (۲) چرخشی
 (۳) ارتعاشی
 (۴) الکترونی

کله ۱۹- کدام گزینه صحیح است؟ (سراسری ۸۲)

- (۱) انرژی حالت پایه He^+ با انرژی حالت پایه H یکسان است.
 (۲) محتمل‌ترین فاصله الکترون - هسته برای حالت پایدار H صفر است.
 (۳) حالت‌های ایستاده (stationary) اتم H با $l = 0$ مستقل از θ و ϕ هستند.
 (۴) فوتونی که در یک جهش $n = 3$ به $n = 2$ در اتم H نشر می‌شود، در مقایسه با فوتونی که در یک جهش $n = 2$ به $n = 1$ نشر می‌شود دارای فرکانس پایین‌تری است.

کله ۲۰- جابه‌جاگر (commutator) $[x^2, x]$ برابر است با: (سراسری ۸۲)

- (۱) $2(2\hat{x} + 1)\frac{d}{dx} + 2$
 (۲) $2(2\hat{x} + 1)\frac{d}{dx}$
 (۳) $(2\hat{x} + 1)\frac{d}{dx} + 2$
 (۴) $2(2\hat{x} + 1)\frac{d}{dx} + 1$

کله ۲۱- همترازی (degeneracy) اولین تراز برانگیخته یک نوسانگر هماهنگ سه‌بعدی همسانگرد (ایزوتروپ) برابر است با: (سراسری ۸۲)

- (۱) 1
 (۲) 2
 (۳) 3
 (۴) 4

کله ۲۲- برای یک سیستم یک ذره‌ای و سه‌بعدی جابه‌جاگر $[\hat{p}_x, \hat{H}]$ در واحدهای \hbar برابر است با: (سراسری ۸۲)

- (۱) صفر
 (۲) $-\frac{\partial V}{\partial x}$
 (۳) $\frac{\partial V}{\partial x}$
 (۴) $2\frac{\partial V}{\partial x}$



۲۳- یک اوربیتال هیدروژن - مانند متناسب با $r^2 e^{-\frac{z}{r}} \sin^2 \theta \cos 2\phi$ است، این اوربیتال است. (سراسری ۸۲)

$$\int d_{xy} \quad (۱) \quad \int d_{xz} \quad (۲) \quad \int d_{yz} \quad (۳) \quad \int d_{x^2-y^2} \quad (۴)$$

۲۴- از توابع زیر، کدام ویژه تابع اپراتور هامیلتونی \hat{H} یک سیستم هیدروژن - مانند است؟ (سراسری ۸۲)

$$\psi_{rs} + \psi_{rp_x} \quad (۱) \quad \psi_{rs} + \psi_{rp_z} \quad (۲) \quad \psi_{rs} + \psi_{rp_y} \quad (۳) \quad \psi_{rs} + \psi_{rd_z} \quad (۴)$$

۲۵- برای الکترون در اوربیتال $2p_y$ اتم هیدروژن مانند، عدم قطعیت ΔL_z در واحدهای \hbar برابر است با: (سراسری ۸۲)

$$-۱ \quad (۱) \quad ۰ \quad (۲) \quad ۱ \quad (۳) \quad ۲ \quad (۴)$$

۲۶- اگر جهش چرخشی $J=1$ به $J=2$ در مولکول دو اتمی صلب در $\lambda = 1/00 \text{ cm}$ رخ دهد، جهش $J=3$ به $J=4$ در آن در کدام رخ می‌دهد؟ (سراسری ۸۲)

$$\lambda = 2/00 \text{ cm} \quad (۱) \quad \lambda = 1/00 \text{ cm} \quad (۲) \quad \lambda = 1/50 \text{ cm} \quad (۳) \quad \lambda = 0/50 \text{ cm} \quad (۴)$$

۲۷- مولکول های $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ و $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ در کدام خاصیت تفاوت دارند؟ (سراسری ۸۲)

$$(۱) \text{ منحنی انرژی پتانسیل} \quad (۲) \text{ فرکانس ارتعاشی} \quad (۳) \text{ انرژی تفکیک تعادلی} \quad (۴) \text{ طول تعادلی پیوند}$$

۲۸- اگر \bar{v}_1 و \bar{v}_2 و \bar{v}_3 اعداد موجی ارتعاشی یک مولکول سه اتمی خمیده باشند، عدد موجی جهشی ارتعاشی $(2, 0, 1) \rightarrow (0, 0, 0)$ آن به کدام نزدیک تر است؟ (سراسری ۸۲)

$$2\bar{v}_1 + \bar{v}_2 \quad (۱) \quad 2\bar{v}_2 + \bar{v}_3 \quad (۲) \quad 2\bar{v}_1 + \bar{v}_3 \quad (۳) \quad 2\bar{v}_2 + \bar{v}_3 \quad (۴)$$

۲۹- درجه آزادی انتقالی یک مولکول سه اتمی هنگام حرکت در یک فضای دوبعدی برابر است با: (سراسری ۸۳)

$$\text{صفر} \quad (۱) \quad ۱ \quad (۲) \quad ۲ \quad (۳) \quad ۳ \quad (۴)$$

۳۰- برای الکترون در یک اوربیتال $2p_z$ اتم هیدروژن، محتمل ترین فاصله الکترون از هسته چند شعاع بور (Bohr) a است؟ $(R_{r1} = \frac{a}{2\sqrt{6}} r e^{-\frac{r}{2a}})$ (سراسری ۸۳)

$$۱ \quad (۱) \quad ۲ \quad (۲) \quad ۳ \quad (۳) \quad ۴ \quad (۴)$$

۳۱- برای یک ذره کوانتومی که حرکت سه‌بعدی دارد، $[\hat{p}_x, \hat{H}]$ برابر است با: (سراسری ۸۳)

$$-i\hbar \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) \quad (۱) \quad i\hbar \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) \quad (۲) \quad i\hbar \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) \quad (۳) \quad -i\hbar \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) \quad (۴)$$

۳۲- انرژی حالت پایه یک الکترون در یک جعبه یک‌بعدی 3 eV است. انرژی آن در اولین حالت برانگیخته چند eV است؟ (سراسری ۸۳)

$$۱۵۲ \quad (۱) \quad ۱۱۴ \quad (۲) \quad ۷۶ \quad (۳) \quad ۵۷ \quad (۴)$$

۳۳- انرژی دومین تراز برانگیخته یک نوسانگر هماهنگ سه‌بعدی همسانگرد چند $\frac{h\nu}{4}$ است؟ (سراسری ۸۳)

$$۳ \quad (۱) \quad ۵ \quad (۲) \quad ۷ \quad (۳) \quad ۹ \quad (۴)$$

۳۴- کدام کمیت در یک اوربیتال $\int dx y$ معین نیست؟ (سراسری ۸۳)

$$(۱) \text{ انرژی} \quad (۲) \text{ مؤلفه } Z \text{ اندازه حرکت زاویه‌ای} \quad (۳) \text{ اندازه حرکت زاویه‌ای} \quad (۴) \text{ پارایته}$$

۳۵- برای ذره‌ای که محدود به حرکت در یک فضای مکعب مستطیلی با ابعاد a ، b و c است و در یک حالت کوانتومی $\psi_{n_x n_y n_z}$ است، کدام عبارت درست است؟ (سراسری ۸۳)

$$\langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle \quad (۱) \quad \langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle \quad (۲) \quad \langle p_x^2 \rangle = \langle p_x \rangle^2 \quad (۳) \quad \langle x^2 \rangle = \langle x \rangle^2 \quad (۴)$$

۳۶- هامیلتونی یک سیستم کوانتومی تک ذره‌ای و یک‌بندی برابر است با $H = P_x^2 + b^2 x^2$ ، مقادیر مجاز انرژی این سیستم برابرند با: (مقداری ثابت و مثبت است) (سراسری ۸۳)

$$\hbar b^2(2n+1) \quad (1) \quad \hbar b^2\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (2) \quad \hbar b^2\left(n + \frac{1}{4}\right) \quad (3) \quad \hbar b^2(2n+1) \quad (4)$$

۳۷- اگر ارتعاشات یک پیوند به وسیله تابع پتانسیل مورس $V(R) = D_e[1 - e^{-a(R-R_e)}]^2$ توصیف شود، ثابت نیروی پیوند برابر است با: (سراسری ۸۳)

$$aD_e \quad (1) \quad 2aD_e \quad (2) \quad 2a^2D_e \quad (3) \quad aD_e \quad (4)$$

۳۸- نوار اصلی جذب زیر قرمز پیوند N-H تقریباً در 3300 cm^{-1} تشکیل می‌شود. نوار اصلی جذب زیر قرمز پیوند N-D تقریباً در چه عددی موجی تشکیل می‌شود؟ (سراسری ۸۳)

$$2100 \quad (1) \quad 2330 \quad (2) \quad 2995 \quad (3) \quad 3050 \quad (4)$$

۳۹- اصل فرانک - کوندون برای کدام جهش مولکولی به کار می‌رود؟ (سراسری ۸۳)

$$\text{چرخشی} \quad (1) \quad \text{ارتعاشی} \quad (2) \quad \text{ارتعاشی - چرخشی} \quad (3) \quad \text{الکترونی} \quad (4)$$

۴۰- کدام گزینه صحیح است؟ (سراسری ۸۴)

- (۱) اپراتورهای متناظر با کمیت‌های فیزیکی الزاماً هرمیتی هستند.
- (۲) در روش تغییر تابع آزمایشی باید ویژه حالت هامیلتونی سیستم باشد.
- (۳) با افزایش جرم ذره، انرژی حالت پایه ذره در جعبه یک‌بندی و نوسانگر هماهنگ زیاد می‌شود.
- (۴) ترازهای انرژی نوسانگر هماهنگ یک‌بندی non-degenerate هستند.

۴۱- اگر حالت کوانتومی ذره‌ای به وسیله تابع $Ne^{-ar^2} Y_{11}(\theta, \phi)$ توصیف شود (N و a مقادیر ثابتی هستند)، بزرگی اندازه حرکت زاویه‌ای آن در واحدهای \hbar برابر است با: (سراسری ۸۴)

$$\sqrt{2} \quad (1) \quad \sqrt{3} \quad (2) \quad \sqrt{6} \quad (3) \quad 2\sqrt{2} \quad (4)$$

۴۲- در بین مولکول‌های NF_3, SF_6, CH_4, CO_2 کدام طیف ریزموج می‌دهد؟ (سراسری ۸۴)

$$NF_3 \quad (1) \quad CO_2 \quad (2) \quad CH_4 \quad (3) \quad SF_6 \quad (4)$$

۴۳- یک سیستم مکانیک کوانتومی دارای ترازهای انرژی $E_n = an(n+2)$ است $n=1$ و 2 و 3 و $a > 0$ قاعده انتخاب برای سیستم $\Delta n = \pm 1$ است. اگر جهش $n=2$ به $n=3$ در 60 GHz رخ دهد. جهش 135 GHz بین کدام ترازها رخ می‌دهد؟ (سراسری ۸۴)

$$5 \text{ به } 4 \quad (1) \quad 6 \text{ به } 5 \quad (2) \quad 7 \text{ به } 6 \quad (3) \quad 8 \text{ به } 7 \quad (4)$$

۴۴- کدام اپراتور نشان‌دهنده یک کمیت فیزیکی است؟ (سراسری ۸۴)

$$-\frac{d}{dx} \quad (1) \quad -i\frac{d}{dx} \quad (2) \quad \frac{d}{dx} \quad (3) \quad \sqrt{\quad} \quad (4)$$

۴۵- کدام گزینه صحیح است؟ (سراسری ۸۴)

- (۱) مولکول‌های خطی از نوع فرفره‌ای متقارن هستند.
- (۲) مولکولی که ممان دو قطبی آن صفر است، نمی‌تواند حالت چرخشی‌اش تغییر کند.
- (۳) مولکولی که ممان دو قطبی آن صفر است، باید دارای یک مرکز وارونگی باشد.
- (۴) مولکول فرفره‌ای نامتقارن نمی‌تواند دارای محورهای تقارن باشد.

۴۶- اگر حالت کوانتومی ذره‌ای در لحظه اندازه‌گیری $\psi = f(r) Y_{11}(\theta, \phi)$ باشد چه مقادیری برای اندازه حرکت زاویه‌ای و مؤلفه آن در واحدهای \hbar امکان‌پذیر است؟ (سراسری ۸۴)

$$-1, \sqrt{6} \quad (1) \quad -1, \sqrt{2} \quad (2) \quad 1, \sqrt{6} \quad (3) \quad 1, \sqrt{2} \quad (4)$$

۴۷- حالت‌های ایستا (Stationary) ذره در جعبه مکعب مستطیلی، ویژه حالت کدام اپراتور نیست؟ (سراسری ۸۴)

$$\hat{H} \quad (1) \quad \hat{P}_x^2 \quad (2) \quad \hat{P}_y^2 \quad (3) \quad \hat{P}_x \hat{P}_y \quad (4)$$



۴۸- صرف نظر از یک ثابت نرمال کنندگی تابع موج دومین حالت برانگیخته نوسان گر هماهنگ برابر است با: (سراسری ۸۴)

$$\frac{-\alpha x^2}{2\alpha x^2 e^{-\alpha x^2}} \quad (۴) \quad \frac{-\alpha x^2}{x e^{-\alpha x^2}} \quad (۳) \quad \frac{-\alpha x^2}{(1-2\alpha x^2)e^{-\alpha x^2}} \quad (۲) \quad \frac{-\alpha x^2}{e^{-\alpha x^2}} \quad (۱)$$

۴۹- در حل معادله مستقل از زمان شرودینگر برای نوسان گر هماهنگ ساده یک بعدی فرمول بازگشتی $C_{n+2} = \frac{2\alpha(v-v)}{(n+1)(n+2)} C_n$ به دست

می آید. برای چهارمین حالت برانگیخته مقدار C_4 چند برابر C_0 است؟ (سراسری ۸۵)

$$\frac{4}{3}\alpha^2 \quad (۴) \quad -\frac{4}{3}\alpha^2 \quad (۳) \quad \frac{\alpha}{3} \quad (۲) \quad -\frac{\alpha}{3} \quad (۱)$$

۵۰- اگر h ثابت پلانک و m جرم و l طول باشد، حاصل ضرب $h^a m^b l^c$ دارای ابعاد انرژی خواهد بود اگر a, b, c به ترتیب (از راست به چپ) برابر باشد با: (سراسری ۸۵)

$$-۲ و -۱ و ۲ \quad (۴) \quad ۲ و -۱ و ۲ \quad (۳) \quad -۲ و -۱ و ۲ \quad (۲) \quad -۲ و -۱ و -۲ \quad (۱)$$

۵۱- با چشم پوشی از دافعه کولنی الکترون - الکترون در اتم لیتیم انرژی حالت پایه آن چند برابر انرژی حالت پایه اتم هیدروژن است؟ (سراسری ۸۵)

$$\frac{81}{4} \quad (۴) \quad \frac{81}{2} \quad (۳) \quad ۲۷ \quad (۲) \quad ۵۴ \quad (۱)$$

۵۲- جابه جاگر $[a\hat{A}, \hat{B}]$ برابر با $a[\hat{A}, \hat{B}]$ است اگر: (سراسری ۸۵)

$$a \text{ حقیقی باشد.} \quad (۱) \quad \hat{A} \text{ خطی باشد.} \quad (۲) \quad a \text{ مختلط باشد.} \quad (۳) \quad \hat{B} \text{ خطی باشد.} \quad (۴)$$

۵۳- انرژی های مجاز ذره در جعبه یک بعدی برابرند با $E_x = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$. مقادیر مجاز p_x^2 ذره برابرند با: (سراسری ۸۵)

$$\frac{n^2 h^2}{a^2} \quad (۴) \quad \frac{nh}{2a} \quad (۳) \quad \frac{nh}{fa} \quad (۲) \quad \frac{n^2 h^2}{4a^2} \quad (۱)$$

۵۴- کدام انتگرال ناصفر است؟ (سراسری ۸۵)

$$\int (3p_0)^* \hat{L}_z (3p_0) dt \quad (۲) \quad \int (3p_0)^* \hat{L}_z (3p_0) dt \quad (۳) \quad \int (3p_{+1})^* \hat{L}_z (3p_{+1}) dt \quad (۴) \quad \int (3p_{+1})^* \hat{L}_z (3p_{-1}) dt \quad (۱)$$

۵۵- تمام موارد زیر برای یک حالت ایستاده (stationary state) ذره در یک جعبه مکعب مستطیلی صحیح اند به جز: (سراسری ۸۵)

$$\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle \quad (۱) \quad \langle x^2 \rangle = \langle x \rangle^2 \quad (۲) \quad \langle x \rangle = \frac{a}{2} \quad (۳) \quad \langle p_x \rangle = 0 \quad (۴)$$

۵۶- در طیف ارتعاشی - چرخشی یک مولکول دو اتمی خط $R(1)$ در $4218/32 \text{ cm}^{-1}$ و خط $P(1)$ در $4096/88 \text{ cm}^{-1}$ رخ می دهد. ثابت

چرخشی B_1 این مولکول بر حسب cm^{-1} برابر است با: (سراسری ۸۵)

$$20/24 \quad (۱) \quad 20/81 \quad (۲) \quad 21/24 \quad (۳) \quad 21/81 \quad (۴)$$

۵۷- برای کدام مولکول (بافرض انعطاف ناپذیر بودن) فواصل بین خطوط طیف چرخشی محض $2B$ است؟ (سراسری ۸۵)

$$\text{NF}_3 \quad (۱) \quad \text{H}_2\text{O} \quad (۲) \quad \text{CH}_2 = \text{CHF} \quad (۳) \quad \text{CH}_2 = \text{CHCl} \quad (۴)$$

۵۸- برای یک مولکول دو اتمی $\bar{\omega}_e = 536/10 \text{ cm}^{-1}$ و $\bar{\omega}_e x_e = 3/83 \text{ cm}^{-1}$ (برحسب cm^{-1}) جهش جذبی اولین فرعی برابر است با: (سراسری ۸۵)

$$528/44 \quad (۱) \quad 781/17 \quad (۲) \quad 1049/22 \quad (۳) \quad 1562/34 \quad (۴)$$

۵۹- صرف نظر از یک ضریب عددی، از توابع زیر کدام یک نشان دهنده اوربیتال $3d_{zz}$ هیدروژن مانند است؟ (سراسری ۸۶)

$$r^2 e^{-3a} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \quad (۱) \quad r^2 e^{-3a} \sin \theta \cos \theta \cos \varphi \quad (۳) \quad r^2 e^{-3a} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \quad (۲) \quad r^2 e^{-3a} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \quad (۴)$$

۶۰- وجود ناهماهنگی الکتریکی روی کدام خاصیت طیفی اثر دارد؟ (سراسری ۸۷)

- (۱) فاصله بین ترازهای انرژی را تغییر می دهد.
 (۲) شدت نوارهای اصلی را افزایش می دهد.
 (۳) نوارهای داغ (hot band) را از نوارهای اصلی جدا می سازد.
 (۴) نوارهای فرعی (اورتون) را فعال می سازد.

کجه ۶۱- چهار الکترون در یک اتم دارای اعداد کوانتومی در گزینه‌های زیر هستند. کدام الکترون دارای کمترین انرژی است؟ (سراسری ۸۹)

$$n = 3, l = 0, m_l = 0 \quad (۴) \quad n = 3, l = 2, m_l = 0 \quad (۳) \quad n = 4, l = 0, m_l = 0 \quad (۲) \quad n = 3, l = 1, m_l = -1 \quad (۱)$$

کجه ۶۲- همه عبارات زیر در مورد پدیده فوتوالکترونیک صحیح‌اند به جز: (سراسری ۹۰)

- (۱) انرژی جنبشی فوتوالکترون‌ها به فرکانس پرتو تابشی بستگی دارد.
- (۲) انرژی جنبشی فوتوالکترون‌ها مستقل از شدت تابش است.
- (۳) تعداد فوتوالکترون‌های کنده شده از سطح فلز به شدت پرتو تابشی بستگی دارد.
- (۴) تعداد فوتوالکترون‌های کنده شده با طول موج تابش نسبت عکس دارد.

باسخنامه تست‌های طبقه‌بندی شده کنکوری فصل هفتم

۱- گزینه «۳» در دماهای بسیار زیاد فقط همترازی تعیین‌کننده جمعیت ترازها می‌باشد، نه انرژی ترازها. بنابراین نسبت بین جمعیت ترازها در $T \rightarrow \infty$ برابر نسبت همترازی ترازهاست. در دمای ∞ همه ترازها قابل دسترس می‌باشند و یا بر اساس تابع توزیع بولتزمن:

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= \frac{g_1 N e^{-\beta \epsilon_1}}{q} \\ n_2 &= \frac{g_2 N e^{-\beta \epsilon_2}}{q} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{g_1}{g_2} e^{-\beta(\epsilon_1 - \epsilon_2)} \Rightarrow T \rightarrow \infty \Rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{g_1}{g_2}$$

۲- گزینه «۴» آب مولکولی غیرخطی است. سه درجه آزادی انتقالی، سه درجه آزادی چرخشی و سه درجه آزادی ارتعاشی دارد. بر اساس اصل همبخشی

$$U = 3 \times \left(\frac{1}{2} RT\right) + 3 \times \left(\frac{1}{2} RT\right) + 3 \times (RT) = 6RT \quad \text{انرژی خواهیم داشت:}$$

۳- گزینه «۱» از آنجایی که تابع تقسیم یک مول ذره، برابر حاصل ضرب تابع تقسیم ذرات می‌باشد و از طرفی انرژی از طریق رابطه $U = kT^2 \left(\frac{d \ln Q}{dT}\right)$

$$Q = \frac{q^{N_A}}{N_A} \quad \text{و} \quad U = kT^2 \left(\frac{d \ln Q}{dT}\right) = kT^2 \left(\frac{d \ln \frac{q^{N_A}}{N_A}}{dT}\right) = kT^2 \left(\frac{d \ln (AT^2)^{N_A}}{dT}\right) = \frac{N_A}{2} kT = \frac{1}{2} RT \quad \text{محاسبه می‌گردد، لذا داریم:}$$

۴- گزینه «۱» برای یافتن واحد تابع موج نرمال Ψ می‌توان از $\int \Psi^* \Psi d\tau$ که تابع احتمال است، استفاده کرد. تابع احتمال بدون دیمانسیون است.

بنابراین دیمانسیون $\Psi^* \Psi$ برابر است با عکس دیمانسیون $d\tau$. از آنجا که $d\tau = dx dy dz = m^3$ بنابراین دیمانسیون $\Psi^* \Psi = m^{-3}$ خواهد شد و

$$\text{بنابراین دیمانسیون } \Psi \text{ به تنهایی } m^{\frac{3}{2}} \text{ می‌باشد.} \quad (\Psi \text{ واحد})^2 = m^{-3} \Rightarrow (\Psi \text{ واحد}) = m^{\frac{3}{2}}$$

۵- گزینه «۴» عملگر \hat{A} در مکانیک کوانتومی وقتی خطی است که دارای دو شرط زیر باشد:

$$۱) \hat{A}[cf(x)] = c\hat{A}f(x) \quad (c \text{ ثابت}) \quad ۲) \hat{A}[f(x) + g(x)] = \hat{A}f(x) + \hat{A}g(x)$$

از بین گزینه‌ها، فقط گزینه ۴ خطی نیست. برای مثال:

$$\exp(x^3 + \delta x) \neq \exp(x^3) + \exp(\delta x)$$



۶- گزینه «۲» سیستم‌های دو یا چند الکترونی توسط معادله شرودینگر قابل حل دقیق نیستند. فقط H_1^+ که تک الکترونی است توسط معادله شرودینگر قابل حل است، بقیه دو یا چند الکترونی هستند.

۷- گزینه «۲» با توجه به معادله شرودینگر و تعریف اپراتور هامیلتونی، داریم:

$$H\psi = E\psi \quad \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi = E\psi \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{a}} \left(\frac{15}{a^3} \right)^{\frac{1}{2}} (a^2 - x^2)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi + V(x)\psi = E\psi \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{a}} \left(\frac{15}{a^3} \right)^{\frac{1}{2}} (-2x) \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\sqrt{a}} \left(\frac{15}{a^3} \right)^{\frac{1}{2}} (-2x) \right) + V(x)\psi = E\psi$$

طرفین را بر ψ تقسیم می‌کنیم:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{a}} \left(\frac{15}{a^3} \right)^{\frac{1}{2}} (-2x) \right)}{\frac{1}{\sqrt{a}} \left(\frac{15}{a^3} \right)^{\frac{1}{2}} (a^2 - x^2)} + V(x) = E$$

$$\frac{(-2)}{(a^2 - x^2)} \frac{-\hbar^2}{2m} + V(x) = E \Rightarrow V(x) = E - \frac{\hbar^2}{m(a^2 - x^2)}$$

۸- گزینه «۲» در تابع موج $\psi = N(4f_1 + 4f_{-1} + 4f_0)$ که ترکیب خطی می‌باشد، $n = 4$, $l = 3$ در همگی آنها برقرار می‌باشد. پس انرژی و اندازه حرکت زاویه‌ای معین می‌باشد. اما m های آنها متفاوت می‌باشد، بنابراین دارای مؤلفه Z اندازه حرکت زاویه‌ای معین نمی‌باشد. بنابراین فقط می‌توان گفت چنین حالتی ایستاده (ایستا) است.

۹- گزینه «۴» بالاترین عدد کوانتومی ارتعاشی وقتی است که $\Delta E_v = 0$ باشد. بنابراین داریم:

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = hv_e - (2v + 2)hv_e x_e = 0 \Rightarrow v = \frac{1}{2x_e} - 1$$

۱۰- گزینه «۴» از تلفیق نتایج با جدول خصوصیت، قاعده گزینش در انواع طیف‌سنجی حاصل می‌شود.

۱۱- گزینه «۳» محتمل‌ترین سرعت، سرعتی است که در مقایسه با سایر سرعت‌ها، بیشترین تعداد مولکول با چنین سرعتی یافت می‌شوند.

با توجه به گزینه‌ها در می‌یابیم که اگر از حاصل ضرب $F(c)$ در $4\pi c^2$ مشتق گرفته و مساوی صفر قرار دهیم، خواهیم داشت:

$$\frac{d}{dc} [F(c)4\pi c^2] = \frac{d}{dc} \left[A \exp\left(\frac{-mc^2}{2kT}\right) 4\pi c^2 \right] = 0$$

$$\Rightarrow 4\pi A \left[\frac{-m}{2kT} (2c) e^{\frac{-mc^2}{2kT}} \times c^2 + 2c \times e^{\frac{-mc^2}{2kT}} \right] = 0 \Rightarrow 4\pi A e^{\frac{-mc^2}{2kT}} \left[\frac{-mc^2}{kT} + 2c \right] = 0$$

$$\Rightarrow \frac{mc^2}{kT} = 2c \Rightarrow c^2 = \frac{2kTc}{m} \Rightarrow c^2 = \frac{2kT}{m} \Rightarrow c_{mp} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

عبارت روبرو همان محتمل‌ترین سرعت می‌باشد.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که اگر از حاصل ضرب $F(c)$ در $4\pi c^2$ مشتق گرفته و مساوی صفر قرار دهیم، محتمل‌ترین سرعت را می‌یابیم.

۱۲- گزینه «۲» اگر N ذره با M تراز موجود باشد، ذره اول، M حق انتخاب دارد. ذره دوم، $M-1$ و ذره N ام، $M-N$ حق انتخاب دارد. یعنی در کل داریم: $M(M-1)(M-2)\dots(M-N) = M!$. اگر $M = N$ باشد، رابطه بالا برقرار خواهد بود. اما اگر $M > N$ باشد، رابطه فوق برابر $\frac{M!}{(M-N)!}$ خواهد بود. این رابطه در صورتی که ذرات تمییزپذیر باشند، برقرار است. اما اگر ذرات تمییزناپذیر باشند، حق انتخاب هر ذره $\frac{1}{N}$

می‌شود. بنابراین برای ذره اول، $\frac{M}{N}$ حق انتخاب و برای دومین ذره، $\frac{M-1}{N-1}$ حق انتخاب وجود دارد و برای ذره N ام، $\frac{M-N}{1}$ حق انتخاب وجود دارد. بنابراین:

$$\frac{M(M-1)(M-2)\dots(M-N)}{N(N-1)(N-2)\dots(1)} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$$

۱۳- گزینه «۴» انرژی نوسانگر هماهنگ برابر است با: $E = hv(v + \frac{1}{2})$. پس در تراز $v=0$ ، انرژی برابر با $E_0 = -\frac{1}{2}hv$ خواهد بود. تابع تقسیم

$$q_{\text{vib}} = \frac{e^{-\frac{1}{2}kT}}{1 - e^{-kT}}$$

مولکولی ارتعاشی از رابطه مقابل به دست می‌آید:

$$\frac{N_j}{N} = \frac{g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}{\sum_j g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}$$

$$q = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = \frac{e^{-\frac{1}{2}kT}}{1 - e^{-kT}}$$

بر اساس تابع توزیع بولتزمن داریم:

$$P_0 = \frac{N_0}{N} = \frac{g_0 e^{-\frac{E_0}{kT}}}{\sum_j g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}} = \frac{e^{-\frac{1}{2}kT}}{e^{-\frac{1}{2}kT} + \frac{e^{-\frac{3}{2}kT}}{1 - e^{-kT}}} \Rightarrow \frac{N_0}{N} = 1 - \exp(-1) = 1$$

از آنجایی که $\frac{hv}{kT}$ داده شده است، لذا داریم:

۱۴- گزینه «۴» مولکول D_2 یک مولکول خطی دو اتمی است. بنابراین براساس اصل هم‌بخشی انرژی می‌توان نوشت:

$$D_2 \begin{cases} 3 = \text{درجه آزادی انتقالی} \Rightarrow \text{سهم انرژی} = 3 \times \frac{1}{2} kT = \frac{3}{2} kT \\ 2 = \text{درجه آزادی چرخشی} \Rightarrow \text{سهم انرژی} = 2 \times \frac{1}{2} kT = kT \\ 3 \times 2 - 5 = 1 = \text{درجه آزادی ارتعاشی} \Rightarrow \text{سهم انرژی} = 1 \times kT = kT \end{cases}$$

$$\varepsilon = \frac{3}{2} kT + kT + kT = 3/2 kT$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_V \xrightarrow{\text{به ازای ۱ مول}} C_{V,m} = \frac{5}{2} R = 3/2 R \quad \text{و} \quad C_P - C_V = R \Rightarrow C_P = C_V + R = 3/2 R + R = 4/2 R$$

۱۵- گزینه «۴» در واکنش‌های فتوشیمیایی یا تابش لیزری، یک مولکول فقط یک فوتون را می‌تواند جذب کند. در مواردی در پرتو لیزر با توان بالا احتمال دارد که یک مولکول دو فوتون را یک‌باره جذب کند.



۱۶- گزینه «۳» سهم درجات آزادی چرخشی در ظرفیت گرمایی $C_V = R$ است و سهم مربوط به درجات آزادی انتقالی $C_V = \frac{3}{2}R$ می‌باشد که

$$C_V = \frac{k\theta_v \left(\frac{\theta_v}{T}\right)^T}{\left[e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1\right]^2}$$

وابسته به دما نیستند. اما C_V مربوط به درجات آزادی ارتعاشی برابر است با:

وابستگی دمایی C_V تنها برای درجات آزادی ارتعاشی وجود دارد.

سهم هر درجه آزادی ارتعاشی در انرژی kT می‌باشد که در دمای معمولی نقش ندارد. فاصله ترازهای ارتعاشی به گونه‌ای است که در دمای معمولی تقریباً همه ذرات در حالت پایه هستند. بنابراین با توجه به زیاد بودن فاصله ترازهای ارتعاشی، در دماهای معمولی درجات آزادی ارتعاشی سهمی در C_V ندارند و C_V به دما وابسته است، به دلیل اینکه فاصله ترازهای انرژی ارتعاشی بزرگتر از kT است.

$$E = \frac{(n_x^{\nu} + n_y^{\nu} + n_z^{\nu})h^{\nu}}{\lambda m a^{\nu}}$$

۱۷- گزینه «۱» به طور کلی انرژی ذره در جعبه مکعبی (سه‌بعدی) به ضلع a برابر است با:

$$\frac{12h^{\nu}}{\lambda m a^{\nu}} = \frac{(n_x^{\nu} + n_y^{\nu} + n_z^{\nu})h^{\nu}}{\lambda m a^{\nu}}$$

با تساوی انرژی داده شده با این فرمول خواهیم داشت:

برای بدست آوردن تراز انرژی مربوط باید انرژی را از پایین‌ترین تراز انرژی محاسبه نمود تا تراز انرژی مربوطه به انرژی مورد نظر بدست آید. به عبارتی باید تراز را پیدا کنیم که در آن $n^{\nu} = n_x^{\nu} + n_y^{\nu} + n_z^{\nu} = 12$ باشد:

$$\frac{n_x}{n_y} \quad \frac{n_z}{n^{\nu} = (n_x^{\nu} + n_y^{\nu} + n_z^{\nu})} \quad E = \frac{n^{\nu} h^{\nu}}{\lambda m a^{\nu}}$$

$$\left(\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 1 \end{array} \right) \quad n^{\nu} = 3 \quad E = \frac{3h^{\nu}}{\lambda m a^{\nu}} \quad \Rightarrow \quad \text{تراز اول، تبهگنی} = 1$$

$$\left. \begin{array}{l} \left(\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 2 \end{array} \right) \quad n^{\nu} = 6 \\ \left(\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 1 \end{array} \right) \quad n^{\nu} = 6 \\ \left(\begin{array}{ccc} 2 & 1 & 1 \end{array} \right) \quad n^{\nu} = 6 \end{array} \right\} E = \frac{6h^{\nu}}{\lambda m a^{\nu}} \quad \Rightarrow \quad \text{تراز دوم، تبهگنی} = 3$$

$$\left. \begin{array}{l} \left(\begin{array}{ccc} 2 & 2 & 1 \end{array} \right) \quad n^{\nu} = 9 \\ \left(\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 2 \end{array} \right) \quad n^{\nu} = 9 \\ \left(\begin{array}{ccc} 2 & 1 & 2 \end{array} \right) \quad n^{\nu} = 9 \end{array} \right\} E = \frac{9h^{\nu}}{\lambda m a^{\nu}} \quad \Rightarrow \quad \text{تراز سوم، تبهگنی} = 3$$

$$\left. \begin{array}{l} \left(\begin{array}{ccc} 1 & 3 & 1 \end{array} \right) \quad n^{\nu} = 11 \\ \left(\begin{array}{ccc} 3 & 1 & 1 \end{array} \right) \quad n^{\nu} = 11 \\ \left(\begin{array}{ccc} 1 & 1 & 3 \end{array} \right) \quad n^{\nu} = 11 \end{array} \right\} E = \frac{11h^{\nu}}{\lambda m a^{\nu}} \quad \Rightarrow \quad \text{تراز چهارم، تبهگنی} = 3$$

$$\left(\begin{array}{ccc} 2 & 2 & 2 \end{array} \right) \quad n^{\nu} = 12 \quad E = \frac{12h^{\nu}}{\lambda m a^{\nu}} \quad \Rightarrow \quad \text{تراز پنجم، تبهگنی} = 1$$

توجه: درجه تبهگنی یک تراز انرژی عبارت است از تعداد حالاتی که انرژی یکسانی دارند.

۱۸- گزینه «۳» رابطه C_V مربوط به درجات آزادی ارتعاشی برابر است با:

$$C_V = \frac{k\theta_v \left(\frac{\theta_v}{T}\right) e^{\frac{\theta_v}{T}}}{\left(\frac{\theta_v}{T}\right) (e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1)^2}$$

تنها در C_V مربوط به درجات آزادی ارتعاشی، وابستگی دمایی مشاهده می‌شود.

۱۹- گزینه «۳» حالت‌های ایستاده اتم H با $l=0$ شامل متغیرهای θ, ϕ نمی‌باشد. چون توابع S را شامل می‌شود. و $\Psi_{1s} = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Zr}{a}}$

و $\Psi_{rs} = \frac{1}{\sqrt{4(\pi a)^3}} \left(\frac{Z}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \left(r - \frac{Zr}{a}\right) e^{-\frac{Zr}{a}}$ و به همین ترتیب توابع S ، مستقل از متغیرهای θ, ϕ می‌باشند.

$$\begin{aligned} \left[\frac{d^2}{dx^2}, x^2 + x\right]f &= \frac{d^2}{dx^2}(x^2 + x)f - (x^2 + x)\frac{d^2f}{dx^2} = \frac{d}{dx}[(2x+1)f] + \frac{df}{dx}(x^2 + x) - (x^2 + x)\frac{d^2f}{dx^2} \\ &= 2f + (2x+1)\frac{df}{dx} + \frac{d^2f}{dx^2}(x^2 + x) + (2x+1)\frac{df}{dx} - (x^2 + x)\frac{d^2f}{dx^2} = [2 + 2(2x+1)]\frac{d}{dx}f \Rightarrow \left[\frac{d^2}{dx^2}, x^2 + x\right] = 2(2x+1)\frac{d}{dx} + 2 \end{aligned} \quad \text{«۲۰- گزینه»}$$

۲۱- گزینه «۳» در نوسانگر هماهنگ سه‌بعدی همسانگرد حالت پایه برابر است با: $(v_x = v_y = v_z = 0)$. یعنی عدد کوانتومی v در هر سه بُعد برابر صفر باشد. اولین تراز برانگیخته هنگامی است که یکی از اعداد کوانتومی ۱ و دو تای دیگر برابر صفر باشد که در این تراز ۳ حالت هم انرژی وجود دارد.

یعنی همترزی آن برابر سه است. $(v_x = 1, v_y = 0, v_z = 0) \quad E = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu = \frac{3}{2}h\nu$

$(v_x = 0, v_y = 1, v_z = 0) \quad E = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu = \frac{3}{2}h\nu \quad (v_x = 0, v_y = 0, v_z = 1) \quad E = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu = \frac{3}{2}h\nu$

۲۲- گزینه «۲» رابطه مربوط به \hat{H}, P_x در سیستم سه‌بعدی به صورت زیر می‌باشد:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V & \hat{P}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ [\hat{P}_x, \hat{H}] &= \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V\right] = \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\right] + \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, V\right] = \\ &= \frac{i\hbar^2}{m} \left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right] + (-i\hbar) \left[\frac{\partial}{\partial x}, V\right] = \frac{i\hbar^2}{m} \left(\underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right]}_0 + \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right]}_0 + \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]}_0\right) + (-i\hbar) \left[\frac{\partial}{\partial x}, V\right] = -i\hbar \left(\frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial}{\partial x} - V \frac{\partial}{\partial x}\right) \\ &= -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} - i\hbar V \frac{\partial}{\partial x} + i\hbar V \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \end{aligned}$$

بنابراین $[\hat{P}_x, \hat{H}]$ در واحدهای $i\hbar$ برابر است با:

۲۳- گزینه «۴» برای تبدیل مختصات قطبی به دکارتی داریم:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \varphi & y &= r \sin \theta \sin \varphi & z &= r \cos \theta \\ x^2 - y^2 &= r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi - r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi & x^2 - y^2 &= r^2 \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) = r^2 \sin^2 \theta \cos 2\varphi \end{aligned}$$

به دلیل اینکه قسمت مثلثاتی این رابطه با تابع موج اوربیتال هیدروژن مانند برابر است. بنابراین گزینه ۴ صحیح است. در سایر گزینه‌ها قسمت مثلثاتی که از حاصل ضرب $x \times y$ ، $x \times z$ و $y \times z$ بدست می‌آید، مشابه قسمت مثلثاتی تابع موج اوربیتالی هیدروژن مانند داده شده نیست.



۲۴- گزینه «۱» با توجه به این قضیه که هر ترکیب خطی از ویژه توابع مربوط به یک ویژه مقدار تبهگن، خود ویژه تابعی با همان ویژه مقدار است و با توجه به اینکه انرژی (ویژه مقدار اپراتور هامیلتونی \hat{H}) فقط به n وابسته است؛ تابعی، ویژه تابع اپراتور هامیلتونی \hat{H} یک سیستم هیدروژنی مانند است که از ترکیب خطی توابعی تشکیل شده باشد که n های یکسان داشته باشند. چون در این صورت هر دو تابع موج انرژی یکسانی خواهند داشت. از بین گزینه‌های داده شده $\Psi_{2s} + \Psi_{2p_x}$ ویژه تابع اپراتور هامیلتونی است، چون هر دو تابع موج مربوط به $n = 2$ می‌باشد.

۲۵- گزینه «۳» تابع موج Ψ_{2p_y} بصورت مقابل می‌باشد:

$$\Psi_{2p_y} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(\Psi_{2p_1} - \Psi_{2p_{-1}})$$

عدم قطعیت هم بصورت مقابل تعریف می‌شود:

$$\Delta L_z = \left(\langle L_z^2 \rangle - \langle L_z \rangle^2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

میانگین $\langle L_z \rangle$ و $\langle L_z^2 \rangle$ نیز بصورت‌های زیر محاسبه می‌شود که با جایگذاری این مقادیر در فرمول عدم قطعیت، ΔL_z محاسبه می‌شود.

($|C_i|^2$ عبارت است از احتمال تعیین مقدار $L_z = m\hbar$ در یک اندازه‌گیری از کمیت (C_i ضرایب ویژه تابع است)

$$\langle L_z \rangle = \sum_i |C_i|^2 (m\hbar) \quad \langle L_z \rangle = \left| \left(\frac{1}{i\sqrt{2}} \right)^2 |(+\hbar) + \left(\frac{-1}{i\sqrt{2}} \right)^2 (-\hbar) \right| \Rightarrow \langle L_z \rangle = \frac{1}{2}(+\hbar) + \frac{1}{2}(-\hbar) = 0$$

$$\langle L_z^2 \rangle = \sum_i |C_i|^2 (m\hbar)^2 = \left| \left(\frac{1}{i\sqrt{2}} \right)^2 (+\hbar)^2 + \left(\frac{-1}{i\sqrt{2}} \right)^2 (-\hbar)^2 \right| \quad \langle L_z^2 \rangle = \frac{1}{2}(\hbar^2) + \frac{1}{2}(\hbar^2) = \hbar^2 \Rightarrow \Delta L_z = (\hbar^2 - 0)^{\frac{1}{2}} = \hbar$$

۲۶- گزینه «۴» برای رابطه فرکانس مربوط به جهش $J \rightarrow J+1$ برای یک چرخنده صلب دو اتمی داریم:

$$\bar{\nu}_{J \rightarrow J+1} = 2B(J+1)$$

(B ثابت حرکت دورانی است که به صورت $\frac{h}{8\pi^2 I}$ تعریف می‌شود.)

$$\bar{\nu}_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{\lambda_{1 \rightarrow 2}} = \frac{1}{1 \text{ cm}} = 1 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow 1 = 2B(1+1) \Rightarrow B = \frac{1}{4} = 0.25$$

حال با داشتن مقدار B می‌توان مقدار طول موج جهش را در $J = 3 \rightarrow 4$ بدست آورد.

$$\bar{\nu}_{3 \rightarrow 4} = 2 \times 0.25(3+1) = 2 \Rightarrow \lambda_{3 \rightarrow 4} = \frac{1}{\bar{\nu}_{3 \rightarrow 4}} = \frac{1}{2} = 0.5 \text{ cm}^{-1}$$

۲۷- گزینه «۲» مولکول‌های $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ و $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ در ایزوتوپ‌های ^{12}C و ^{13}C متفاوتند، تنها اختلاف این دو مولکول در جرم کاهش یافته مشاهده

می‌شود و طبق رابطه فرکانس ارتعاشی $\nu_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ، فرکانس ارتعاشی به جرم کاهش یافته بستگی دارد. بنابراین این دو مولکول، فرکانس ارتعاشی

متفاوتی خواهند داشت.

۲۸- گزینه «۳» جهش ارتعاشی $(0,0,0) \rightarrow (2,0,1)$ به جهش مربوط به اعداد موجی ارتعاشی مقابل ظاهر خواهد شد:

$$(0 \rightarrow 2) \bar{\nu}_1$$

جهش مربوط به $\bar{\nu}_1$ در $2\bar{\nu}_1$

$$(0 \rightarrow 0) \bar{\nu}_2$$

جهش مربوط به $\bar{\nu}_2$ بدون جذب $= 0$

$$(0 \rightarrow 1) \bar{\nu}_3$$

جهش مربوط به $\bar{\nu}_3$ در $\bar{\nu}_3$

بنابراین عدد موجی جهش ارتعاش کل $2\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_3$ خواهد بود.

۲۹- گزینه «۳» درجه آزادی انتقالی یک مولکول سه اتمی به دلیل حرکت در فضای دو بُعدی برابر با ۲ است.

۳۰- گزینه «۴» به تابع $R_{nl}^2 r^2$ که احتمال وجود الکترون را در فاصله r از هسته تعیین می‌کند، تابع توزیع شعاعی گویند. برای یافتن فاصله‌ای که بیشترین

$$D(r) = |R_{nl}^2 r^2| = \frac{a^{-\Delta}}{r^{\Delta}} e^{-\frac{r}{a}} r^{\Delta}$$

احتمال وجود الکترون را دارد از $R_{nl}^2 r^2$ مشتق گرفته و برابر صفر قرار می‌دهیم:

$$\frac{d(D(r))}{dr} = \frac{a^{-\Delta}}{r^{\Delta}} \left(\Delta r^{\Delta-1} e^{-\frac{r}{a}} - \frac{r^{\Delta}}{a} e^{-\frac{r}{a}} \right) = 0 \Rightarrow \Delta r^{\Delta-1} - \frac{r^{\Delta}}{a} = 0 \Rightarrow \Delta r^{\Delta-1} = \frac{r^{\Delta}}{a} \Rightarrow r = 0, r = \Delta a$$

(a شعاع بور می‌باشد. بنابراین محتمل‌ترین فاصله الکترون از هسته، Δ شعاع بور است.)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \quad \hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{۳۱- گزینه «۴» با توجه به روابط } \hat{H}, P_x \text{ داریم:}$$

$$\begin{aligned} [\hat{P}_x, \hat{H}] &= \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] = \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right] + (-i\hbar) \left[\frac{\partial}{\partial x}, V \right] = \\ &= \frac{i\hbar^2}{2m} \left(\left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] + \left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] + \left[\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \right) + (-i\hbar) \left[\frac{\partial}{\partial x}, V \right] = \\ &= -i\hbar \times \left[\frac{\partial}{\partial x}, V \right] = -i\hbar \left(\frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial}{\partial x} - V \frac{\partial}{\partial x} \right) = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} - i\hbar V \frac{\partial}{\partial x} + i\hbar V \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \end{aligned}$$

۳۲- گزینه «۱» انرژی ذره در جعبه یک‌بُعدی برابر است با $E = \frac{n^2 \hbar^2}{4ma^2}$. انرژی حالت پایه یک الکترون در جعبه یک‌بُعدی با قرار دادن $n = 1$ در رابطه،

$$E_1 = \frac{(1)^2 \hbar^2}{4ma^2} = 3.8 \text{ eV} \Rightarrow \frac{\hbar^2}{4ma^2} = 3.8 \text{ eV} \quad \text{بنابراین:}$$

$$E_2 = \frac{(2)^2 \hbar^2}{4ma^2} = 4 \times \frac{\hbar^2}{4ma^2} = 4 \times 3.8 = 15.2 \text{ eV} \quad \text{در اولین حالت برانگیخته یعنی } n = 2 \text{ خواهیم داشت:}$$

$$E = (v_x + v_y + v_z + \frac{3}{2}) h\nu \quad \text{۳۳- گزینه «۳» انرژی نوسانگر هماهنگ سه‌بُعدی همسانگرد از رابطه روبرو بدست می‌آید:}$$

که v_x, v_y, v_z اعداد کوانتومی در سه بُعد می‌باشند. در حالت پایه مجموع $v_x + v_y + v_z = 0$ می‌باشد، یعنی $(0, 0, 0)$ و انرژی حالت پایه برابر

خواهد بود با $E = \frac{3}{2} h\nu$. در اولین تراز برانگیخته مجموع $v_x + v_y + v_z = 1$ می‌باشد، پس تراز برانگیخته اول چندگانگی

$3 = (0, 0, 1), (0, 1, 0), (1, 0, 0)$ و انرژی $E = (1 + \frac{3}{2}) h\nu = \frac{5}{2} h\nu$ دارد. دومین تراز برانگیخته که در آن مجموع $v_x + v_y + v_z = 2$ است دارای

چندگانگی ۶: $(0, 0, 2), (2, 0, 0), (1, 0, 1), (0, 1, 1), (1, 1, 0)$ و انرژی $E = (2 + \frac{3}{2}) h\nu = \frac{7}{2} h\nu$ می‌باشد.

۳۴- گزینه «۲» اوربیتال $3d_{xy}$ ترکیب خطی از اوربیتال‌های $3d$ می‌باشد (در این اوربیتال $l = 1, n = 3$ می‌باشد). این ترکیب خطی، ویژه تابع \hat{L}^2 با

ویژه مقدار $l(l+1)\hbar^2 = 2(2)\hbar^2$ می‌باشد. بنابراین دارای اندازه حرکت زاویه‌ای معین است. اما از آنجا که این اوربیتال از ترکیب خطی توابعی با m های

متفاوت تشکیل شده و مقادیر $L_z = m\hbar$ در توابع تشکیل‌دهنده این اوربیتال متفاوت می‌باشد. بنابراین این تابع ویژه، تابع L_z نمی‌باشد و مؤلفه Z اندازه

حرکت زاویه‌ای معین نمی‌باشد. به دلیل $n = 3$ در این اوربیتال، انرژی نیز در این اوربیتال معین است و چون $3d_{xy}$ تابع فرد است، پس ویژه تابع پاریته

نیز می‌باشد. اصولاً اوربیتال‌هایی که از ترکیب خطی بدست می‌آیند، ویژه تابع \hat{L}^2 ، پاریته $\hat{\pi}$ و هامیلتونی \hat{H} هستند. اما ویژه تابع L_z نیستند.

۳۵- گزینه «۳» در ذره در جعبه سه‌بُعدی بدلیل پتانسیل صفر، مؤلفه‌های P_z, P_y, P_x مستقل از یکدیگرند و بنابراین احتمال‌های مکان ذرات در سه‌بُعد

مستقل از هم می‌باشد. وقتی در انتگرال‌گیری، متغیرها مستقل از هم باشند، انتگرال چندگانه بصورت حاصل ضرب انتگرال‌های ساده در می‌آید. تابع بصورت

$\psi = \psi_x \psi_y \psi_z$ می‌باشد. برای محاسبه متوسط $\langle xy \rangle$ خواهیم داشت:

$$\langle xy \rangle = \int_0^a \int_0^b \int_0^c \psi_x^* \psi_y^* \psi_z^* xy \psi_x \psi_y \psi_z dx dy dz = \int_0^a \psi_x^* x \psi_x dx \int_0^b \psi_y^* y \psi_y dy \int_0^c \psi_z^* \psi_z dz$$

و چون طبق تعریف میانگین داریم: $\langle x \rangle = \int_0^a \psi_x^* x \psi_x dx$ ، $\langle y \rangle = \int_0^b \psi_y^* y \psi_y dy$ ، بنابراین، عبارت بالا برابر خواهد بود با:

$$\langle xy \rangle = \langle x \rangle \times \langle y \rangle \times 1 = \langle x \rangle \langle y \rangle$$



۳۶- گزینه «۱» در نوسانگر هماهنگ داریم:

$$\hat{H} = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \Rightarrow E = h\nu\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$\begin{cases} k = m\omega^2 \\ \omega = 2\pi\nu \end{cases} \Rightarrow k = m(2\pi\nu)^2 \Rightarrow \frac{1}{2}(2\pi m\nu^2)x^2 = b^2 \Rightarrow b^2 = \frac{k}{2} = \pi^2 m\nu^2$$

$$\Rightarrow \nu^2 = \frac{b^2}{2m\pi^2} \Rightarrow \nu = \frac{b}{\sqrt{2m}\pi} \Rightarrow E = \frac{hb}{\sqrt{2m}\pi}\left(n + \frac{1}{2}\right) \Rightarrow$$

$$E = \frac{2hb}{\sqrt{2m}\pi}\left(n + \frac{1}{2}\right) \xrightarrow{\hbar = \frac{h}{2\pi}} E = \frac{2b\hbar}{\sqrt{2m}}\left(n + \frac{1}{2}\right) \xrightarrow{b' = \frac{b}{\sqrt{2m}}} E = 2\hbar b'\left(n + \frac{1}{2}\right) = \hbar b'(2n + 1)$$

۳۷- گزینه «۲» ثابت نیروی پیوند برابر است با: $k = \frac{d^2V(R)}{dR^2}$ وقتی $R = R_e$ باشد. بنابراین داریم:

$$V(R) = D_e[1 - e^{-a(R-R_e)}]^2 \quad \frac{dV(R)}{dR} = 2aD_e e^{-a(R-R_e)}[1 - e^{-a(R-R_e)}] \quad \frac{d^2V(R)}{dR^2} = 2aD_e(-ae^{(R-R_e)}(1 - e^{-a(R-R_e)}) + (ae^{(R-R_e)})(e^{-a(R-R_e)}))$$

$$\Rightarrow \left(\frac{d^2V(R)}{dR^2}\right)_{R=R_e} = 2aD_e(-ae^0(1 - e^0) + (ae^0)(e^0)) = 2aD_e(0 + a) = 2a^2D_e$$

۳۸- گزینه «۲» با توجه به رابطه بین عدد موجی ν و جرم کاهش یافته (μ) و ثابت نیروی پیوند (k)، عدد موجی با جذر جرم کاهش یافته رابطه

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow \frac{\nu_{ND}}{\nu_{NH}} = \sqrt{\frac{\mu_{NH}}{\mu_{ND}}}$$

معکوس دارد. و چون برای $N-H$ و $N-D$ ثابت نیروی پیوند تقریباً یکسان است، خواهیم داشت:

باتوجه به دو برابر بودن D نسبت به جرم H ، جرم کاهش یافته پیوند $N-D$ تقریباً ۲ برابر جرم کاهش یافته پیوند $N-H$ می باشد، بنابراین عدد

$$\frac{\nu_{ND}}{3300} = \sqrt{\frac{\mu_{NH}}{2\mu_{NH}}} = \sqrt{\frac{1}{2}} \Rightarrow \nu_{ND} = 3300 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 2330 \text{ cm}^{-1}$$

موجی تقریبی ND برابر خواهد بود با:

۳۹- گزینه «۴» اصل فرانک - کوندون برای انتقالات الکترونی به کار می رود. براساس این اصل در طول یک جهش الکترونی طول پیوند مولکول ثابت می ماند.

۴۰- گزینه «۴» اپراتورهای متناظر با کمیت های فیزیکی خطی هستند. در روش تغییر، تابع آزمایش باید تابع خوش رفتاری باشد که شرایط مرزی مسئله را

$$\text{تحقق بخشد و اینکه باید ویژه حالت هامیلتونی سیستم باشد، درست نیست. انرژی ذره در جعبه مطابق با رابطه } E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \text{ و انرژی نوسانگر هماهنگ}$$

$$\text{مطابق با } E = \hbar \sqrt{\frac{k}{m}} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \text{ با جرم رابطه معکوس دارد. بنابراین گزینه ۳ نیز صحیح نمی باشد. گزینه ۴ صحیح است، زیرا ترازهای انرژی نوسانگر}$$

هماهنگ یک بُعدی $E = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu$ غیر تبهگن (non-degenerate) هستند. در نوسانگر هماهنگ سه بُعدی تبهگنی مشاهده می شود.

۴۱- گزینه «۳» قسمت زاویه ای تابع موج بصورت $Y_{l,m}$ می باشد و بزرگی اندازه حرکت زاویه ای از رابطه زیر بدست می آید: با توجه به تابع

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad L = \sqrt{2(3)} \hbar = \sqrt{6} \hbar \quad \text{با } m=1 \text{ و } l=2 \text{، } Ne^{-ar} Y_{2,1}(\theta, \phi) \text{ می باشد. بنابراین بزرگی اندازه حرکت زاویه ای برابر است با:}$$

۴۲- گزینه «۱» مولکول هایی طیف ریزموج از خود نشان می دهند که غیرمتقارن و دارای ممان دوقطبی باشند. از بین مولکول های داده شده، مولکول NF_3 غیرمتقارن و دارای ممان دوقطبی است و دارای طیف ریزموج می باشد.

۴۳- گزینه «۴» با جایگذاری $n=2$ و $n=3$ در رابطه انرژی داریم:

$$E_3 - E_2 = a(3)(3+2) - a(2)(2+2) = 60h \Rightarrow 18a - 10a = 60h \Rightarrow 8a = 60h \Rightarrow a = 7.5h$$

$$E_{n+1} - E_n = a(n+1)(n+1+2) - a(n)(n+2) = hv \Rightarrow a((n+1)(n+3) - n(n+2)) = 13.5h$$

$$\Rightarrow 7.5h = ((n+1)(n+3) - n(n+2)) = 13.5h \Rightarrow (n+1)(n+3) - n(n+2) = 18 \Rightarrow n=7, n+1=8$$

۴۴- گزینه «۲» اپراتوری که خطی و هرمیتی باشد، نشان دهنده کمیت فیزیکی است. گزینه ۱، ۲ و ۳ اپراتور خطی هستند و گزینه ۴ خطی نیست. پس گزینه ۴ صحیح نمی‌باشد. از بین گزینه‌های ۱، ۲ و ۳، گزینه ۲ یعنی اپراتور $-i \frac{d}{dx}$ هرمیتی است، زیرا برای این اپراتور رابطه هرمیتی بودن برقرار است:

$$\int f_i^* \left(-i \frac{d}{dx}\right) f_j d\tau = \int f_j \left(-i \frac{d}{dx}\right) f_i^* d\tau$$

بنابراین $-i \frac{d}{dx}$ اپراتور خطی و هرمیتی است و نشان دهنده یک کمیت فیزیکی است.

۴۵- گزینه «۱» در مولکول‌های چند اتمی سه نوع گشتاور اینرسی وجود دارد I_a, I_b و I_c . مولکول‌هایی که $I_a = I_b = I_c$ مولکول‌های فرفره‌ای کروی (مثل CH_4 و CCl_4) و مولکول‌هایی که فقط دو گشتاور اینرسی مساوی باشند. $I_a \neq I_b = I_c$ مولکول‌های فرفره‌ای متقارن (مثل NH_3) و مولکول‌هایی که $I_a \neq I_b \neq I_c$ مولکول‌های فرفره‌ای نامتقارن نامیده می‌شوند (مثل H_2O). مولکول‌هایی خطی از نوع فرفره‌ای متقارن هستند که در آنها: $I_c = I_b > I_a$ برقرار باشد. بنابراین گزینه ۱ صحیح است و سایر گزینه‌ها صحیح نمی‌باشند.

۴۶- گزینه «۳» با توجه به قسمت زاویه‌ای تابع موج $Y_{l,m}$, $l=2, m=1$ می‌باشد. طبق روابط زیر مقادیر L_z, L بدست می‌آید:

$$\hat{L}^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) \Rightarrow L = \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{2(3)}\hbar = \sqrt{6}\hbar$$

$$z \Rightarrow \hat{L}_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = m\hbar Y_{l,m}(\theta, \phi) \Rightarrow L_z = m\hbar = \hbar$$

۴۷- گزینه «۴» تابع موج ذره در جعبه مکعب مستطیلی از نوع توابع سینوسی است:

$$\psi(x, y, z) = \left(\frac{1}{abc}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

این تابع ویژه تابع اپراتور هامیلتونی \hat{H} می‌باشد و دارای مقدار ویژه که همان انرژی است، می‌باشد. اپراتورهای \hat{P}_y, \hat{P}_x به صورت

$$\hat{P}_y^2, \hat{P}_x^2 \text{ تعریف می‌شوند و در نتیجه } \hat{P}_y^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \hat{P}_x^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

می‌باشد. زیرا این اپراتورها از تابع موج دوبار مشتق می‌گیرند و مجدداً تابع سینوسی می‌دهد و دارای مقدار ویژه است. اما تابع موج ذره در جعبه ویژه تابع $\hat{P}_x \hat{P}_y$ نمی‌باشد. زیرا این اپراتور نسبت به هر متغیر یک بار مشتق می‌گیرد و دارای مقدار ویژه نیست.

۴۸- گزینه «۲» توابع موج نوسانگر هماهنگ به صورت زیر می‌باشند:

$$|C_0| = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \Rightarrow \psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

تابع موج حالت پایه:

$$\psi_1 = c_1 x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \xrightarrow{\text{بعد از بهنجارش}} \psi_1 = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} x e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

تابع موج اولین حالت برانگیخته:

$$\psi_2 = C_0 (1 - 2\alpha x^2) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \xrightarrow{\text{بعد از بهنجارش}} \psi_2 = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{\frac{1}{4}} (2\alpha x^2 - 1) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$$

تابع موج دومین حالت برانگیخته:

بنابراین صرف‌نظر از ثابت نرمال‌کنندگی تابع موج دومین حالت برانگیخته، $(1 - 2\alpha x^2) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}}$ می‌باشد.



۴۹- گزینه «۴» در چهارمین حالت برانگیخته $v = 4$ می‌باشد. برای محاسبه C_v باید $n = 2$ باشد که از آنجا C_v بر حسب C_p بدست می‌آید. برای محاسبه C_v ، باید $n = 0$ باشد که در این رابطه، C_v بر حسب C_o بدست می‌آید و بدین طریق می‌توان نسبت C_v به C_o را بدست آورد:

$$C_{n+2} = \frac{2\alpha(n-v)}{(n+1)(n+2)} C_n$$

$$\left. \begin{aligned} n=2 &\Rightarrow C_{v+2} = C_v = \frac{2\alpha(2-4)}{(2+1)(2+2)} C_v \Rightarrow C_v = -\frac{\alpha}{3} C_v \\ n=0 &\Rightarrow C_{o+2} = C_v = \frac{2\alpha(0-4)}{(0+1)(0+2)} C_o \Rightarrow C_v = -4\alpha C_o \end{aligned} \right\} \Rightarrow C_v = -\frac{\alpha}{3} (-4\alpha C_o) \Rightarrow C_v = \frac{4}{3} \alpha^2 C_o$$

۵۰- گزینه «۲» دیمانسیون انرژی برابر است با: $\text{kgm}^2\text{s}^{-2}$ و دیمانسیون ثابت پلانک (h) برابر است با: $J \cdot s$. با جایگذاری دیمانسیون‌های مربوط در عبارت $h^a m^b \ell^c$ و مساوی قرار دادن این دیمانسیون با دیمانسیون انرژی خواهیم داشت:

$$(Js)^a (kg)^b (m)^c \xrightarrow{\text{به جای } J \text{ قرار می‌دهیم:}} \frac{\text{kgm}^2\text{s}^{-2}}{\text{kgm}^2\text{s}^{-2}} (\text{kgm}^2\text{s}^{-2})^a \text{kg}^b \text{m}^c = \text{kg}^a \text{m}^{2a} \text{s}^{-2a} \text{kg}^b \text{m}^c = \text{kg}^{a+b} \text{m}^{2a+c} \text{s}^{-2a}$$

دیمانسیون عبارت بالا باید برابر با دیمانسیون انرژی ($\text{kgm}^2\text{s}^{-2}$) باشد. بنابراین:

$$\left. \begin{aligned} \text{kg}^{a+b} \text{m}^{2a+c} \text{s}^{-2a} &= \text{kgm}^2\text{s}^{-2} \Rightarrow \begin{cases} a+b=1 \\ 2a+c=2 \\ -2a=-2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a=2 \\ b=-1 \\ c=-2 \end{cases} \end{aligned} \right\}$$

۵۱- گزینه «۴» با در نظر گرفتن اصل پاولی، آرایش الکترونی اتم لیتیم با عدد اتمی ۳ برابر است با: $1s^2 2s^1$. با چشم‌پوشی از دافعه کولنی

الکترون - الکترون ψ^0 لیتیم ویژه تابعی از \hat{H}^0 لیتیم است با ویژه مقدار $E_{1s}^0 + E_{1s}^0 + E_{2s}^0$. همچنین می‌دانیم انرژی از رابطه $E = \frac{-13.6Z^2}{n^2}$ بدست

$$E_{Li}^0 = \left(\frac{1}{1^2} + \frac{1}{1^2} + \frac{1}{2^2}\right)(3)^2 (-13.6/6) = \frac{11}{4} (-13.6/6) = \frac{11}{4} (E_H^0)$$

می‌آید که انرژی حالت پایه هیدروژن $13.6/6\text{eV}$ می‌باشد. بنابراین:

۵۲- گزینه «۴» جابجاگرهای $[a\hat{A}, \hat{B}]$ و $a[\hat{A}, \hat{B}]$ بصورت زیر تعریف می‌شوند:

$$[a\hat{A}, \hat{B}] = a\hat{A}\hat{B} - \hat{B}a\hat{A} \quad a[\hat{A}, \hat{B}] = a(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) = a\hat{A}\hat{B} - a\hat{B}\hat{A}$$

دو عبارت فوق در صورتی با هم برابرند که $\hat{B}a\hat{A} = a\hat{B}\hat{A}$ یعنی وقتی که \hat{B} خطی باشد. چون یک عملگر (مثلاً \hat{B}) وقتی خطی است که دارای دو خاصیت مقابل باشد:

$$\hat{B}[f(x) + g(x)] = \hat{B}f(x) + \hat{B}g(x) \quad \hat{B}[af(x)] = a\hat{B}f(x)$$

بنابراین خطی بودن \hat{B} تساوی دو جابجاگر را موجب می‌شود.

۵۳- گزینه «۱» مقدار انرژی پتانسیل در داخل جعبه صفر است و در نتیجه هامیلتونی آن برابر است با:

$$T = -\frac{\hbar^2 \partial^2}{2m \partial x^2} = \frac{P_x^2}{2m}$$

از آنجا که انرژی جنبشی T برابر است با: $T = -\frac{\hbar^2 \partial^2}{2m \partial x^2}$ با توجه به معادله شرودینگر خواهیم داشت:

$$\hat{H}\psi = E\psi = \frac{P_x^2}{2m} \psi \Rightarrow P_x^2 \psi = 2mE\psi = 2m \frac{\hbar^2}{2ma^2} \psi = \frac{\hbar^2}{2a^2} \psi$$

$$\frac{\hbar^2}{2a^2} \psi$$

بنابراین مقادیر مجاز P_x^2 ذره در جعبه یک‌بعدی برابر است با:

۵۴- گزینه «۳» توابع موج داده شده در انتگرال‌های همپوشانی $2P_{-1}, 2P_1, 3P_0, 3P_{-1}, 3P_1$ توابع ویژه اپراتور \hat{L}_z هستند و مقدار ویژه هر کدام از آنها برابر $m\hbar$ می‌باشد. انتگرال همپوشانی توابع با m متفاوت صفر است و انتگرال همپوشانی توابع با m یکسان برابر یک می‌باشد.

$$i) \int (3P_1)^* \hat{L}_z (3P_{-1}) d\tau = \langle 3P_1 | \hat{L}_z | 3P_{-1} \rangle = \frac{\hat{L}_z (3P_{-1}) = -\hbar (3P_{-1})}{\rightarrow} -\hbar \langle 3P_1 | 3P_{-1} \rangle = 0$$

چون $3P_{-1}, 3P_1$ ویژه تابع عملگر هرمیتی L_z با ویژه مقادیر متفاوت هستند، بنابراین متعامند.

$$\langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle = 0 \times \hbar \langle \psi | \psi \rangle = 0$$

$$\langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle \xrightarrow{\hat{L}_z(\psi) = \hbar(\psi)} \hbar \langle \psi | \psi \rangle = \hbar \neq 0$$

$$\langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{L}_z | \psi \rangle \xrightarrow{\hat{L}_z(\psi) = -\hbar(\psi)} -\hbar \langle \psi | \psi \rangle = 0$$

ψ_1, ψ_{-1} ویژه تابع عملگر هریتی L_z با ویژه مقادیر متفاوت هستند و متعامند.

۵۵- گزینه «۲» برای ذره در یک جعبه مکعب مستطیلی $\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{n_z \pi z}{c}$ برقرار است.

$$\langle x \rangle = \int_0^c \int_0^b \int_0^a x |f(x)|^2 |g(y)|^2 |h(z)|^2 dx dy dz = \int_0^a x |f(x)|^2 dx \int_0^b |g(y)|^2 dy \int_0^c |h(z)|^2 dz$$

$$\Rightarrow \langle x \rangle = \int_0^a x |f(x)|^2 dx = \frac{2}{a} \int_0^a x \sin^2 \left(\frac{n_x \pi x}{a} \right) dx = \frac{a}{2} \Rightarrow \text{گزینه ۳ صحیح است.}$$

با توجه به تقارن $\langle y \rangle = \frac{b}{2}$ خواهد بود.

$$\langle xy \rangle = \int_0^c \int_0^b \int_0^a xy |f(x)|^2 |g(y)|^2 |h(z)|^2 dx dy dz = \int_0^a x |f(x)|^2 dx \int_0^b y |g(y)|^2 dy \int_0^c |h(z)|^2 dz$$

$$\Rightarrow \langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle \Rightarrow \text{گزینه ۱ صحیح است.}$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^a x^2 |f(x)|^2 dx = \left(\frac{2}{a} \right) \int_0^a x^2 \sin^2 \left(\frac{n_x \pi x}{a} \right) dx = \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{2n_x^2 \pi^2} \Rightarrow \langle x^2 \rangle \neq \langle x \rangle^2 \Rightarrow \text{گزینه ۲ صحیح نیست.}$$

$$\langle P_x \rangle = -i\hbar \int_0^a f(x) f'(x) dx = -\frac{1}{2} i\hbar f^2(x) \Big|_0^a = 0 \xrightarrow{\frac{f(a)=0}{f(0)=0}} 0 \Rightarrow \text{گزینه ۴ صحیح است.}$$

بنابراین تنها گزینه ۲ ناصحیح می‌باشد که پاسخ این سؤال است.

۵۶- گزینه «۱» براساس رابطه‌ی زیر تفاوت v های مربوط به $R(1)$ و $P(1)$ برابر با ϵB می‌باشد و از آنجا B بدست می‌آید:

$$R(J) - P(J) = \epsilon B_1 \left(J + \frac{1}{2} \right) \Rightarrow R(1) - P(1) = \epsilon B_1 \left(1 + \frac{1}{2} \right)$$

$$\Rightarrow 4218/32 - 4096/88 \Rightarrow 121/44 = \epsilon B_1 \Rightarrow B_1 = 20/24 \text{ cm}^{-1}$$

۵۷- گزینه «۱» از بین گزینه‌های داده شده فقط مولکول NF_3 فرره‌ای متقارن است، یعنی فقط دو ممان اینرسی در آن برابر می‌باشند $I_a \neq I_b = I_c$ (سایر گزینه‌ها فرره‌ای نامتقارن می‌باشند، یعنی $I_a \neq I_b \neq I_c$). انرژی خطوط طیف چرخشی برابر $2B(J+1)$ می‌باشد. بنابراین فاصله بین خطوط برابر $2B(J+1) - 2B(J-1+1) = 2B$ خواهد بود با:

۵۸- گزینه «۳» برای یک مولکول دو اتمی عدد موجی جهش جذبی اولین فرعی از رابطه مقابل بدست می‌آید:

$$E = 2 \times 536/10 - 6 \times 3/83 = 1049/22 \text{ cm}^{-1}$$

۵۹- گزینه «۳» مؤلفه‌های X و Z در سیستم قطبی بصورت مقابل تعریف می‌شوند:

از بین گزینه‌های داده شده، گزینه ۳ می‌تواند نشان‌دهنده اوربیتال $3d_{xz}$ باشد به دلیل اینکه حاصل ضرب $X.Z$ برابر خواهد بود با:

$$\frac{3z}{r^3} x$$

و این عبارت تنها در گزینه ۳ مشاهده می‌شود که البته ضریب عددی e^{-3a} در همه گزینه‌ها یکسان است.



۶۰- گزینه «۱» وجود ناهماهنگی الکتریکی روی شدت نوارهای اصلی، جداسازی نوارهای داغ از نوارهای اصلی و فعالسازی نوارهای فرعی اثر نمی گذارد، اما باعث تغییر فاصله میان ترازهای انرژی می گردد.

۶۱- گزینه «۴» با توجه به m_l, l, n داده شده برای هر گزینه، اوربیتال ها را به ترتیب زیر مشخص می کنیم:

$$۱ \text{ گزینه } : n = 3, l = 1, m_l = -1 \Rightarrow 3p_{-1}$$

$$۲ \text{ گزینه } : n = 4, l = 0, m_l = 0 \Rightarrow 4s$$

$$۳ \text{ گزینه } : n = 3, l = 2, m_l = 0 \Rightarrow 3d_0$$

$$۴ \text{ گزینه } : n = 3, l = 0, m_l = 0 \Rightarrow 3s$$

اوربیتال $3s$ به دلیل مقدار n کمتر و l کمتر دارای کمترین سطح انرژی می باشد.

۶۲- گزینه «۴» در پدیده فوتوالکتریک مشاهده می شود که:

انرژی جنبشی فوتوالکترون ها مستقل از شدت نور است اما با افزایش فرکانس نور افزایش می یابد. یعنی به فرکانس پرتو تابش بستگی دارد. افزایش شدت نور در یک فرکانس ثابت، باعث افزایش تعداد فوتوالکترون های کنده شده از سطح فلز می شود. بنابراین تعداد فوتوالکترون های کنده شده به شدت تابش بستگی دارد.