

به نام یزدان پاک

همه سوال های

دکترای تخصصی (Ph.D)

شیمی فیزیک

۱۴۰۴-۱۴۰۵

گردآورندگان

گروه مولفین پردازش

## فهرست مطالب

پیش گفتار ..... ۷

### آزمون دکترای شیمی فیزیک ۱۴۰۴

شیمی فیزیک ..... ۱۱

پاسخ نامه شیمی فیزیک ..... ۱۴

درسنامه مروری شیمی فیزیک ..... ۴۲

ترمودینامیک آماری ۱ ..... ۴۶

پاسخ نامه ترمودینامیک آماری ۱ ..... ۴۸

درسنامه مروری ترمودینامیک آماری ۱ ..... ۷۰

شیمی کوآنتومی ..... ۷۲

پاسخ نامه شیمی کوآنتومی ..... ۷۴

درسنامه مروری شیمی کوآنتومی ..... ۹۳

### آزمون دکترای شیمی فیزیک ۱۴۰۵

شیمی فیزیک ..... ۹۶

پاسخ نامه شیمی فیزیک ..... ۹۸

درسنامه مروری شیمی فیزیک ..... ۱۱۷

ترمودینامیک آماری ۱ ..... ۱۱۹

پاسخ نامه ترمودینامیک آماری ۱ ..... ۱۲۱

درسنامه مروری ترمودینامیک آماری ۱ ..... ۱۴۰

شیمی کوآنتومی ..... ۱۴۲

پاسخ نامه شیمی کوآنتومی ..... ۱۴۴

درسنامه مروری شیمی کوآنتومی ..... ۱۶۱

واژگان و اصطلاحات ..... ۱۶۳

منابع ..... ۱۷۵

جدول ۱: جدول جامع توزیع فراوانی موضوعی سوالات کل دروس تخصصی شیمی فیزیک (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵)

| مبحث / سال                                                                          | سال ۱۴۰۰ | سال ۱۴۰۱ | سال ۱۴۰۲ | سال ۱۴۰۳ | سال ۱۴۰۴ | سال ۱۴۰۵ | مجموع | درصد فراوانی |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|--------------|
| <b>حوزه اصلی ۱: شیمی فیزیک (ترمودینامیک، سینتیک و الکتروشیمی)</b>                   | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۹۰    | ۳۳٪/۳۳       |
| ۱.۱. قوانین ترمودینامیک، پتانسیل‌ها، معادلات بنیادی و روابط ماکسول                  | ۴        | ۶        | ۷        | ۶        | ۶        | ۳        | ۳۲    | ۸۵٪/۱۱       |
| ۱.۲. گازهای حقیقی، معادلات حالت، نظریه جنبشی و خواص تراکمی                          | ۳        | ۴        | ۵        | ۵        | ۲        | ۱        | ۲۰    | ۴۱٪/۷        |
| ۱.۳. تعادلات فاز، محلول‌ها، خواص کولیگاتیو و تعادل شیمیایی                          | ۵        | ۲        | ۲        | ۲        | ۵        | ۵        | ۲۱    | ۷۸٪/۷        |
| ۱.۴. سینتیک شیمیایی، مکانیسم‌های پیچیده و نظریه‌های سرعت                            | ۳        | ۳        | ۱        | ۲        | ۲        | ۱        | ۱۲    | ۴۴٪/۴        |
| ۱.۵. الکتروشیمی، محلول‌های الکترولیت (دبای-هوکل) و شیمی سطح                         | ۰        | ۰        | ۰        | ۰        | ۰        | ۵        | ۵     | ۸۵٪/۱        |
| <b>حوزه اصلی ۲: ترمودینامیک آماری ۱</b>                                             | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۹۰    | ۳۳٪/۳۳       |
| ۲.۱. هنگردهای آماری (کانونی، کانونی بزرگ، میکروکانونی و هم‌دم-هم‌فشار) و افت‌وخیزها | ۶        | ۶        | ۵        | ۳        | ۷        | ۴        | ۳۱    | ۴۸٪/۱۱       |
| ۲.۲. توابع پاراش مولکولی (انتقالی، چرخشی، ارتعاشی، الکترونی) و تقارن اسپین هسته‌ای  | ۴        | ۵        | ۶        | ۶        | ۱        | ۶        | ۲۸    | ۳۷٪/۱۰       |
| ۲.۳. مبانی مکانیک آماری، فضای فاز، توزیع بولتسمان، آنتروپی و ریزحالت‌ها             | ۵        | ۳        | ۲        | ۳        | ۶        | ۳        | ۲۲    | ۱۵٪/۸        |
| ۲.۴. آمارهای کوانتومی (فرمی-دیراک و بوز-اینشتین) و حد کلاسیک                        | ۰        | ۱        | ۱        | ۲        | ۱        | ۱        | ۶     | ۲۲٪/۲        |
| ۲.۵. گازهای غیر ایده‌آل (انتگرال پیکربندی) و گرمای ویژه جامدات (مدل دبای و          | ۰        | ۰        | ۱        | ۱        | ۰        | ۱        | ۳     | ۱۱٪/۱        |

| مبحث / سال                                                                            | سال ۱۴۰۰ | سال ۱۴۰۱ | سال ۱۴۰۲ | سال ۱۴۰۳ | سال ۱۴۰۴ | سال ۱۴۰۵ | مجموع | درصد فراوانی |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|--------------|
| اینشتین)                                                                              |          |          |          |          |          |          |       |              |
| حوزه اصلی ۳: شیمی کوآنتومی                                                            | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۱۵       | ۹۰    | ۳۳٪/۳۳       |
| ۳.۱. مبانی کوآنتوم، عملگرها، جابجاگرها، اصول موضوعه و تکانه زاویه‌ای و اسپین          | ۵        | ۱        | ۴        | ۵        | ۴        | ۴        | ۲۳    | ۵۲٪/۱۸       |
| ۳.۲. سیستم‌های مدل (ذره در جعبه، نوسانگر هماهنگ، چرخنده صلب) و اتم هیدروژن            | ۵        | ۲        | ۵        | ۶        | ۴        | ۱        | ۲۳    | ۵۲٪/۱۸       |
| ۳.۳. ساختار اتم‌های چندالکترونی، دترمینان اسلیتر، جملات طیفی و قواعد انتخاب           | ۱        | ۴        | ۲        | ۲        | ۵        | ۳        | ۱۷    | ۳۰٪/۱۶       |
| ۳.۴. روش‌های تقریبی (تغییرات و اختلال مستقل از زمان)                                  | ۰        | ۴        | ۲        | ۰        | ۲        | ۱        | ۹     | ۳۳٪/۳        |
| ۳.۵. ساختار مولکولی، تقریب‌های اوربیتال مولکولی و روش‌های محاسباتی (HF, DFT, Post-HF) | ۴        | ۴        | ۲        | ۲        | ۰        | ۶        | ۱۸    | ۶۷٪/۱۶       |
| مجموع سوالات سال                                                                      | ۴۵       | ۴۵       | ۴۵       | ۴۵       | ۴۵       | ۴۵       | ۲۷۰   | ۱۰۰٪         |

جدول ۲: جدول تفکیکی فراوانی موضوعی درس «شیمی فیزیک» به همراه شماره سوالات هر سال (برای ابتدای بخش اول کتاب)

| مبحث / فرعی / سال                                          | ۱۴۰۰                     | ۱۴۰۱                    | ۱۴۰۲                          | ۱۴۰۳                          | ۱۴۰۴                          | ۱۴۰۵                       | مجموع | سهم از درس |
|------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------|------------|
| ۱. قوانین ترمودینامیک، پتانسیل‌ها، معادلات بنیادی و ماکسول | ۴ (س)<br>(۱.۲.۳.۵)       | ۶ (س)<br>۱.۲.۳.۴. (۵.۱) | ۷ (س)<br>۶.۸.۹.۱۰.۱ (۱.۱۲.۱۵) | ۶ (س)<br>۲۶.۳۰.۳۲.۳ (۶.۳۷.۳۸) | ۶ (س)<br>۲۶.۲۷.۲۸.۲ (۹.۳۰.۳۸) | ۳ (س)<br>۲۷.۲۸.۲۹ ( )      | ۳۲    | ۱۳۵<br>۵۶٪ |
| ۲. تعادلات فازی، محلول‌ها                                  | ۵ (س)<br>۷.۹.۱۰. (۱۱.۱۲) | ۲ (س)<br>(۱۰.۱۲)        | ۲ (س)<br>(۷.۱۳)               | ۲ (س)<br>(۳۳.۳۴)              | ۵ (س)<br>۳۲.۳۳.۳۴.۳ (۵.۴۰)    | ۵ (س)<br>۳۳.۳۴.۳۶. (۳۷.۳۸) | ۲۱    | ۱۲۳<br>۳۳٪ |

| مبحث<br>فرعی /<br>سال                                                         | ۱۴۰۰                    | ۱۴۰۱                    | ۱۴۰۲                 | ۱۴۰۳                          | ۱۴۰۴             | ۱۴۰۵                          | مجموع | سهم<br>از<br>درس |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|-------|------------------|
| ۱، خواص<br>کولیگاتیو<br>و تعادل<br>شیمیایی                                    |                         |                         |                      |                               |                  |                               |       |                  |
| ۳. گازهای<br>حقیقی،<br>معادلات<br>حالت،<br>نظریه<br>جنبشی<br>و خواص<br>تراکمی | ۳ (س)<br>(۴،۶،۸)        | ۴ (س)<br>۶،۷،۸،۹<br>( ) | ۵ (س)<br>(۱،۲،۳،۴،۵) | ۵ (س)<br>۲۷،۲۸،۲۹،۳<br>(۱،۳۵) | ۲ (س)<br>(۳۱،۳۷) | ۱ (س ۲۶)                      | ۲۰    | ۲۲ /<br>۲۲٪      |
| ۴. سینتی<br>ک<br>شیمیایی<br>ی، مکانیسم<br>های پیچیده<br>و نظریه‌ها<br>ی سرعت  | ۳ (س)<br>۱۳،۱۴،۱<br>(۵) | ۳ (س)<br>۱۳،۱۴،<br>(۱۵) | ۱ (س ۱۴)             | ۲ (س)<br>(۳۹،۴۰)              | ۲ (س)<br>(۳۶،۳۹) | ۱ (س ۳۹)                      | ۱۲    | ۱۳ /<br>۳۳٪      |
| ۵. الکتروشیمی،<br>محلول‌های<br>الکترولیت<br>(دبای -<br>هوکل)<br>و شیمی<br>سطح | ۰                       | ۰                       | ۰                    | ۰                             | ۰                | ۵ (س)<br>۳۰،۳۱،۳۲،<br>(۳۵،۴۰) | ۵     | ۱۵ /<br>۵۶٪      |
| مجموع<br>سوالات<br>درس<br>شیمی<br>فیزیک                                       | ۱۵                      | ۱۵                      | ۱۵                   | ۱۵                            | ۱۵               | ۱۵                            | ۹۰    | ۱۰۰٪             |

جدول ۳: جدول تفکیکی فراوانی موضوعی درس «ترمودینامیک آماری ۱» به همراه شماره سوالات هر سال (برای ابتدای بخش دوم کتاب)

| مبحث<br>فرعی<br>/ سال                                                                                                | ۱۴۰۰                             | ۱۴۰۱                             | ۱۴۰۲                             | ۱۴۰۳                             | ۱۴۰۴                                   | ۱۴۰۵                             | مجموع | سهم از<br>در<br>س |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|-------|-------------------|
| ۱. هنگرد<br>های<br>آماري<br>(كانون)<br>ي،<br>كانوني<br>بزرگ،<br>ميكرو<br>كانوني<br>و<br>(NPT)<br>و<br>افتوخ<br>يزها  | ۶ (س)<br>۲۴،۲۵،۲۶،<br>(۲۷،۲۸،۳۰) | ۶ (س)<br>۱۷،۱۸،۲۱،<br>(۲۲،۲۴،۲۵) | ۵ (س)<br>۱۸،۲۰،۲۱،<br>(۲۲،۲۳)    | ۳ (س)<br>(۴۱،۴۲،۴۸)              | ۷ (س)<br>۴۷،۴۹،۵۰،۵<br>۱،۵۲،۵۳،۵۴<br>( | ۴ (س)<br>۴۲،۴۴،۵۱،<br>(۵۲)       | ۳۱    | ۱۳۴<br>۴۴<br>%    |
| ۲. توابع<br>پارش<br>مولكولا<br>ي<br>(انتقال)<br>ي،<br>چرخش<br>ي،<br>ارتعاش<br>ي،<br>الكترود<br>ي (و<br>اسپين<br>هسته | ۴ (س)<br>۱۷،۱۸،۱۹،<br>(۲۹)       | ۵ (س)<br>۱۶،۲۶،۲۷،<br>(۲۸،۳۰)    | ۶ (س)<br>۲۴،۲۵،۲۷،<br>(۲۸،۲۹،۳۰) | ۶ (س)<br>۴۳،۴۶،۴۹،<br>(۵۰،۵۳،۵۵) | ۱ (س ۵۵)                               | ۶ (س)<br>۴۱،۴۷،۴۸،<br>(۵۰،۵۴،۵۵) | ۲۸    | ۱۳۱<br>۱۱%        |
| ۳. مباني<br>مكاني<br>ك<br>آماري،<br>فضاي<br>فاز،<br>توزيع<br>بولتسم<br>ان،<br>آنتروپ<br>ي و<br>ريزحالا<br>تها        | ۵ (س)<br>۱۶،۲۰،۲۱،<br>(۲۲،۲۳)    | ۳ (س)<br>(۱۹،۲۳،۲۹)              | ۲ (س)<br>(۱۶،۱۷)                 | ۳ (س)<br>(۴۴،۴۵،۴۷)              | ۶ (س)<br>۴۱،۴۲،۴۳،۴<br>(۴۰،۴۵،۴۶)      | ۳ (س)<br>(۴۳،۴۵،۴۹)              | ۲۲    | ۱۲۴<br>۴۴<br>%    |
| ۴. آمارها<br>ي                                                                                                       | ۰                                | ۱ (س ۲۰)                         | ۱ (س ۱۹)                         | ۲ (س ۵۴)<br>و بخشي از<br>(۴۲)    | ۱ (س ۴۸)                               | ۱ (س)<br>(۴۶،۵۳)                 | ۶     | ۱۶<br>۶۷<br>%     |

| مبحث<br>فرعی /<br>سال                                                                                        | ۱۴۰۰ | ۱۴۰۱ | ۱۴۰۲     | ۱۴۰۳             | ۱۴۰۴ | ۱۴۰۵               | مجموع | سهم از در س |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|----------|------------------|------|--------------------|-------|-------------|
| کوانتوم<br>می<br>(فرمی)<br>-<br>دیراک<br>و بوز-<br>اینشتین<br>(ن و<br>حد<br>کلاسیک<br>کی                     |      |      |          |                  |      |                    |       |             |
| ۵.<br>گازها<br>ی غیر<br>ایده آل<br>(انتگرا<br>ل<br>پیکربند<br>دی) و<br>گرمای<br>ویژه<br>جامدا<br>ت<br>(دبای) | ۰    | ۰    | ۱ (س ۲۶) | ۱ (س)<br>(۵۱،۵۲) | ۰    | ۱ (بخشی از<br>(۵۵) | ۳     | ۳۳٪<br>/۳   |
| مجموع<br>سوالات<br>درس<br>ترمودینامیک<br>آماریک<br>۱                                                         | ۱۵   | ۱۵   | ۱۵       | ۱۵               | ۱۵   | ۱۵                 | ۹۰    | ۱۰۰٪        |

جدول ۴: جدول تفکیکی فراوانی موضوعی درس «شیمی کوانتومی» به همراه شماره سوالات هر سال (برای ابتدای بخش سوم کتاب)

| مبحث<br>فرعی /<br>سال                          | ۱۴۰۰                          | ۱۴۰۱     | ۱۴۰۲                       | ۱۴۰۳                          | ۱۴۰۴                       | ۱۴۰۵                       | مجموع | سهم از در س |
|------------------------------------------------|-------------------------------|----------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------|-------------|
| ۱. مبانی<br>کوانتوم،<br>عملگره<br>،<br>جابجاگر | ۵ (س)<br>۳۱،۳۲،۳۵،<br>(۴۴،۴۵) | ۱ (س ۳۱) | ۴ (س)<br>۳۱،۳۲،۴<br>(۴،۴۵) | ۵ (س)<br>۶۰،۶۱،۶۵،۶<br>(۶،۶۷) | ۴ (س)<br>۶۵،۶۶،۶۸،<br>(۶۹) | ۴ (س)<br>۵۶،۶۱،۶۲،۶<br>(۵) | ۲۳    | ۲۵٪<br>۵۶٪  |

| مبحث<br>فرعی /<br>سال                                                                                           | ۱۴۰۰                          | ۱۴۰۱                          | ۱۴۰۲                       | ۱۴۰۳                             | ۱۴۰۴                          | ۱۴۰۵                             | مجموع | سهم<br>از<br>در<br>س |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------|----------------------|
| ها،<br>اصول<br>موضوع<br>و<br>تکانه<br>زاویه‌ای                                                                  |                               |                               |                            |                                  |                               |                                  |       |                      |
| ۲.<br>سیستم<br>های<br>مدل<br>(ذره در<br>جعبه،<br>نوسانگر<br>'<br>چرخند<br>(ه) و اتم<br>هیدروژن                  | ۵ (س)<br>۳۳،۳۴،۳۷،<br>(۳۸،۳۹) | ۲ (س)<br>(۳۴،۳۶)              | ۵ (س)<br>۳۷،۳۸،۳<br>(۹،۴۰) | ۶ (س)<br>۵۶،۵۸،۵۹،۶<br>(۲،۶۳،۶۹) | ۴ (س)<br>۶۰،۶۱،۶۳،<br>(۶۷)    | ۱ (س ۶۶)                         | ۲۳    | ۱۲۵<br>۵۶٪           |
| ۳.<br>روش‌ها<br>ی<br>محاسبات<br>ی<br>کوانتوم<br>ی<br>(HF)<br>Post-<br>HF<br>(DFT)<br>و<br>ساختار<br>مولکول<br>ی | ۴ (س)<br>۴۰،۴۱،۴۲،<br>(۴۳)    | ۴ (س)<br>۳۷،۳۸،۳۹،<br>(۴۰،۴۵) | ۲ (س)<br>(۴۲،۴۳)           | ۲ (س)<br>(۶۴،۷۰)                 | ۰                             | ۶ (س)<br>۵۷،۶۴،۶۷،۶<br>(۸،۶۹،۷۰) | ۱۸    | ۱۲۰<br>۰٪            |
| ۴.<br>ساختار<br>اتم‌های<br>چندالکت<br>رونی،<br>دترمینا<br>ن<br>اسلیتر،<br>جملات<br>طیفی و<br>قواعد<br>انتخاب    | ۱ (س ۳۶)                      | ۴ (س)<br>۳۲،۳۳،۴۳،<br>(۴۴)    | ۲ (س)<br>(۳۵،۴۱)           | ۲ (س)<br>(۵۷،۶۸)                 | ۵ (س)<br>۵۶،۵۸،۵۹،<br>(۶۴،۷۰) | ۳ (س)<br>(۵۸،۵۹،۶۰)              | ۱۷    | ۱۱۸<br>۸۹٪           |
| ۵.                                                                                                              | ۰                             | ۴ (س)                         | ۲ (س)                      | ۰                                | ۲ (س)                         | ۱ (س ۶۳)                         | ۹     | ۱۰                   |

| مبحث<br>فرعی /<br>سال                                                            | ۱۴۰۰ | ۱۴۰۱          | ۱۴۰۲  | ۱۴۰۳ | ۱۴۰۴   | ۱۴۰۵ | مجموع | سهم<br>از<br>درس |
|----------------------------------------------------------------------------------|------|---------------|-------|------|--------|------|-------|------------------|
| روش‌های<br>تقریبی<br>(روش)<br>تغییرات<br>و نظریه<br>اختلال<br>مستقل<br>(از زمان) |      | ۳۵.۴۱.۴۲<br>( | ۳۳.۳۴ |      | (۵۷.۶۲ |      |       | ۰.۰٪             |
| مجموع<br>سوالات<br>درس<br>شیمی<br>کوانتوم<br>ی                                   | ۱۵   | ۱۵            | ۱۵    | ۱۵   | ۱۵     | ۱۵   | ۹۰    | ۱۰۰٪             |

نکته روش‌شناختی در شمارش هم‌پوشانی‌ها: برخی سوالات ماهیت بین‌رشته‌ای دارند؛ برای نمونه سوالات نظریه حالت گذار در سال‌های ۱۴۰۰ و ۱۴۰۱ (سوال ۱۵) که هم به سینتیک و هم به توابع پارش چرخشی مرتبط هستند در دسته اصلی خود یعنی «سینتیک شیمیایی» شمارش شده‌اند. همچنین سوالات مدل الکترون آزاد (FEMO) در پلی‌متین‌ها و پلی‌ان‌ها (سوال ۵۶ سال ۱۴۰۳ و سوال ۶۰ سال ۱۴۰۴) در مبحث «سیستم‌های مدل کوانتومی (ذره در جعبه)» طبقه‌بندی گردیده‌اند. گزارش تحلیلی و توصیه‌های راهبردی ویژه داوطلبان دکترای شیمی فیزیک ۱. تحلیل روندها (Trend Analysis) در شش سال اخیر (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵):

- چرخش بنیادین در درس شیمی فیزیک در آزمون ۱۴۰۵: از سال ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۴، سوالات درس شیمی فیزیک منحصر بر سه محور «ترمودینامیک کلاسیک»، «گازها» و «سینتیک» متمرکز بود و هیچ سوالی از مباحث الکتروشیمی و شیمی سطح مطرح نمی‌شد. اما در آزمون سال ۱۴۰۵ شاهد یک تغییر رویکرد چشمگیر هستیم؛ به طوری که ۵ سوال (معادل یک‌سوم کل سوالات شیمی فیزیک) به مباحث «الکتروشیمی، نظریه دای-هوکل، تحرک یونی و ایزوترم جذب سطحی BET» اختصاص یافته است (سوالات ۳۰، ۳۱، ۳۲، ۳۵ و ۴۰).

- افزایش چشمگیر سهم «شیمی کوانتومی محاسباتی» در سال ۱۴۰۵: در حالی که در سال ۱۴۰۴ هیچ سوالی از روش‌های محاسباتی (HF, MPn, CI, CCSD و DFT) مطرح نشده بود، در آزمون ۱۴۰۵ تعداد ۶ سوال (۴۰٪ کل درس کوانتوم) مستقیماً از مفاهیم پیشرفته شیمی محاسباتی نظیر همبستگی الکترونی در هارتری-فاک، واگرایی در ۲MP، خاصیت اندازه-سازگاری (Size-Consistency) در روش‌های Post-SCF، خطای برهم‌نهی مجموعه پایه (BSSE) و ماهیت غیروتغییری بودن ۲MP طراحی شده است (سوالات ۵۷، ۶۴، ۶۷، ۶۸، ۶۹ و ۷۰).

- ثبات ساختاری در ترمودینامیک آماری ۱: این درس باثبات‌ترین روند طراحی سوال را در طول ۶ سال اخیر داشته است؛ به گونه‌ای که همواره بیش از ۶۵٪ سوالات آن بر دو ستون اصلی «روابط ترمودینامیکی در هنگردهای چهارگانه و افت‌وخیزهای آماری» و «توابع پارش مولکولی (به‌ویژه چرخشی، ارتعاشی و تقارن اسپین هسته‌ای در مولکول‌های جورهسته نظیر  $O_2$ ,  $D_2$ ,  $H_2$  و  $N_2$ )» استوار بوده است. ۲. معرفی مباحث کلیدی و پرتکرار (اولویت‌های اول مطالعه):

- در درس شیمی فیزیک: مبحث «معادلات بنیادی ترمودینامیک، مشتقات جزئی، روابط ماکسول و محاسبه کار و آنتروپی در فرآیندهای مختلف» با ۳۲ سوال (۵۶٪/۳۵ درس) و سپس «معادلات فازی (قانون فاز گیبس، معادله کلاپیرون و تبدیل فازهای مرتبه اول و دوم ارنفست) و معادله وانت هوف» با ۲۱ سوال (۳۳٪/۲۳ درس) پرتکرارترین بخش‌ها هستند.
- در درس ترمودینامیک آماری ۱: مبحث «هنگردهای کانونی (NVT) و کانونی بزرگ ( $\mu VT$ )، توابع مشخصه و محاسبه واریانس و خطای نسبی انرژی و ذرات ( $\propto 1/\sqrt{N}$ )» با ۳۱ سوال (۴۴٪/۳۴ درس) در رتبه اول و «محاسبه سهم ترازهای چرخشی، ارتعاشی و الکترونی در تابع پارش و دمای مشخصه» با ۲۸ سوال (۱۱٪/۳۱ درس) در رتبه دوم قرار دارند.
- در درس شیمی کوانتومی: دو مبحث «جبر عملگرها، جابجاگرهای تکانه زاویه‌ای و اسپینی ( $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z, \hat{S}_x, \hat{S}_y$ ) و محاسبه مقادیر چشم‌داشتی» و «سیستم‌های مدل (ذره در جعبه، نوسانگر هماهنگ، چرخنده صلب و اتم هیدروژن)» هر کدام با ۲۳ سوال (مجموعاً بیش از ۵۱٪ کل سوالات کوانتوم) هسته اصلی سوالات را تشکیل می‌دهند. ۳. توصیه‌های راهبردی و عملی برای برنامه‌ریزی مطالعه:
- تسلط بر تکنیک تحلیل ابعادی (Dimensional Analysis) و بررسی حدود فیزیکی: همان‌گونه که در پاسخ‌نامه تشریحی کتاب پردازش نشان داده شده است، بخش بزرگی از سوالات مشتقات ترمودینامیکی و معادلات آماری بدون نیاز به مشتق‌گیری‌های زمان‌بر و صرفاً با بررسی یکاها (واحدها) و حدگیری در دما یا فشار صفر و بی‌نهایت در کمتر از چند ثانیه قابل حل هستند.
- مطالعه هدفمند منابع مرجع: در درس شیمی فیزیک تمرکز بر فصول ترمودینامیک، تعادل فازی، سینتیک و الکتروشیمی کتاب‌های *Atkins* و *Levine* و همچنین مباحث معادلات بنیادی کتاب *Callen* (به‌ویژه برای سوالات استخراج معادله حالت از معادله بنیادی انرژی یا آنتروپی که در سال‌های ۱۴۰۰، ۱۴۰۱ و ۱۴۰۵ تکرار شده‌اند) ضروری است. در ترمودینامیک آماری مطالعه دقیق کتاب *McQuarrie* و در شیمی کوانتومی تسلط بر کتاب *Levine* (به‌ویژه فصول عملگرها، تکانه زاویه‌ای، تقریب‌ها و فصول پایانی مربوط به روش‌های محاسباتی *Ab Initio* و *DFT*) ضامن کسب درصدهای بالای ۸۰ خواهد بود.

## مقدمه تحلیلی: کالبدشکافی روند ۶ ساله آزمون دکتری شیمی فیزیک (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵)

آزمون دکتری تخصصی شیمی فیزیک (کد ۲۲۱۱) در گذر از سال‌های ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵، از یک آزمون مبتنی بر محاسبات سنتی، حفظ فرمول‌های تیپیک و جایگذاری عددی، به یک سنجش عمیق، مفهومی و متکی بر تحلیل‌های ساختاری و ریاضیاتی تبدیل شده است. تحلیل دقیق سؤالات این دوره ۶ ساله آشکار می‌سازد که طراحان آزمون در سه حوزه اصلی یعنی شیمی فیزیک پیشرفته، ترمودینامیک آماری ۱ و شیمی کوآنتومی، ساختار توزیع متوازن (هر درس ۱۵ سؤال) را حفظ کرده‌اند، اما ماهیت پرسش‌ها و وزن مباحث دستخوش دگرگونی‌های روش‌شناختی چشمگیری شده است. هدف از این مقدمه، ارائه یک نقشه راه استراتژیک به داوطلب است تا با شناخت الگوهای ذهنی طراحان، مطالعات خود را بر گلوگاه‌های امتیازآور متمرکز سازد.

### ۱. مباحث پایدار و پرتکرار: ستون‌های فقرات آزمون

در طول این ۶ دوره، مجموعه‌ای از مباحث بنیادین وجود داشته‌اند که هیچ‌گاه از سبد سؤالات حذف نشده و هر ساله سهم قابل توجهی از بودجه‌بندی را به خود اختصاص داده‌اند:

- **شیمی فیزیک پیشرفته:**
  - **مشتقات جزئی، روابط ماکسول و معادلات حالت ترمودینامیکی:** این بخش همواره پرتکرارترین مبحث آزمون بوده است. مسائلی نظیر محاسبه فشار درونی ( $\pi_T$ )، مشتقات مرتبه دوم آنتروپی نسبت به دما، ارتباط پتانسیل‌های ترمودینامیکی با ضرایب انبساط حرارتی ( $\alpha$ ) و تراکم‌پذیری هم‌دما ( $\kappa_T$ ) به طور مستمر در آزمون‌ها تکرار شده‌اند.
  - **سینتیک متوالی و مدل‌های برخورد:** واکنش‌های متوالی ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ) با هدف محاسبه زمان و غلظت ماکزیم واسطه ( $t_{\max}$  و  $[B]_{\max}$ )، تقریب حالت پایا (SSA) و استخراج تراکم برخورد دو جزئی ( $Z_{AB}$ ) بر پایه فرکانس و مقطع برخورد هندسی.
  - **تعادلات فازی و قانون فاز گیبس:** تعیین تعداد فازها و اجزای مستقل در واکنش‌های ناهمگن (به‌ویژه نمک‌های هیدراته مانند مس سولفات) و کاربرد رابطه کلاپیرون و ظرفیت گرمایی اشباع ( $C_p$ ).
- **ترمودینامیک آماری ۱:**
  - **ارتباط پتانسیل‌های ترمودینامیکی با توابع پارش هنگردها:** فرمول‌بندی پتانسیل بزرگ لانداو ( $\Phi = -k_B T \ln \Xi = -PV$ ) و استخراج فشار و تعداد میانگین ذرات از طریق مشتق‌گیری جزئی از  $\ln \Xi$  نسبت به حجم و پتانسیل شیمیایی.
  - **توابع پارش مولکولی و حدهای دمایی:** تابع پارش ارتعاشی ( $q_{\text{vib}}$ ) و بررسی حد کلاسیک دمای بالا ( $T > \Theta_{\text{vib}}$ ) در کنار سهم ترازهای چرخشی هترو هسته و هومو هسته در خواص ترمودینامیکی.
  - **شمارش حالت‌ها و آنتروپی بولتزمن:** مدل‌سازی سیستم‌های دو تراز تبهگن با استفاده از تقریب استرلینگ و حل پارادوکس گیبس از طریق اعمال تصحیح  $1/N!$  برای ذرات تمیزناپذیر.
- **شیمی کوآنتومی:**
  - **روش‌های تقریبی:** کاربرد نظریه اختلال مستقل از زمان در سیستم‌های دارای پاریتی مشخص (نظیر نوسانگر هماهنگ و اثر اشتارک در اتم هیدروژن) و روش تغییرات برای اتم‌های هلیوم گونه.
  - **تکانه زاویه‌ای و نمادهای ترم:** جابجاگرهای عملگرهای نردبانی تکانه زاویه‌ای ( $[\hat{L}^2, \hat{L}_{\pm}] = 0$ )، قوانین انتخاب جهش‌های الکترونی و تعیین نماد ترم اتمی و مولکولی برای سامانه‌های دارای لایه‌های باز.
  - **مدل‌های حل‌پذیر دقیق:** مباحث پایه‌ای مانند انرژی نقطه صفر و عدم قطعیت در مدل ذره در جعبه و گذار از مدل هارمونیک به پتانسیل مورس در ارتعاشات پیوند.

### ۲. چرخش‌های روش‌شناختی و تماتیک در طول ۶ سال

بررسی روند تاریخی ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵ حاکی از وقوع چند شیفت پارادایمی و روش‌شناختی است:

- **گذار از محاسبات عددی به روابط ساختاری و دیفرانسیلی:** تا سال‌های ۱۴۰۱ و ۱۴۰۲، بخشی از سؤالات به جایگذاری ارقام در فرمول‌های مشخص (مانند محاسبات عددی زمان اقامت یا فشارهای تعادلی) اختصاص داشت. اما در سال‌های ۱۴۰۳ تا ۱۴۰۵، تست‌ها به شدت به سمت نمادهای پارامتری و استخراج مشتقات زنجیره‌ای، تحلیل پاریتی توابع و اثبات‌های تئوریک تمایل یافته‌اند.
- **تأکید بر اصل هم‌ارزی هنگردها و رفتار در حد ترمودینامیکی:** در سؤالات اخیر ترمودینامیک آماری، طراحان به جای تمرکز بر فرمول‌های تک‌تک هنگردها، درک عمیق داوطلب از رفتار سیستم در حد ترمودینامیکی ( $N \rightarrow \infty$ ) را می‌سنجند؛ اینکه چرا در

سیستم‌های ماکروسکوپی، نوسانات نسبی تمام متغیرهای مقداری متناسب با  $\sqrt{N}$  است و در نتیجه تمام هنگردها پتانسیل‌های ترمودینامیکی یکسانی تولید می‌کنند.

- **تلفیق مکانیک مولکولی با طیف‌سنجی فیزیکی:** در درس شیمی کوآنتومی، گرایش سؤالات از مباحث انتزاعی ریاضی به سمت مدل‌سازی طیف‌سنجی تجربی تغییر کرده است؛ کاربرد مدل FEMO برای پیش‌بینی طول‌موج جذب رنگینه‌های پلی‌متین، پتانسیل مورس برای محاسبه انرژی تفکیک بر پایه آنهارمونیک پیوند، و فرمالیسم دترمینان اسلیتر جهت توجیه ساختار ریز طیف‌ها و دافعه تبادل (حفره فرمی).
- **توجه به انحرافات غیرخطی در ترمودینامیک محلول‌ها:** در مباحث محلول‌ها، تمرکز از قوانین ایده آل راولت به سمت رژیم‌های حدی دبی-هوکل، ضریب فعالیت یون‌ها در قدرت‌های یونی مضاعف و تحلیل شیب‌های پتانسیل پیل و پتانسیل اتصال مایع گرایش پیدا کرده است.

### ۳. مکاتب فکری و شخصیت‌های علمی با بالاترین بسامد در آزمون

تحلیل ردپای نظریه‌ها در سؤالات ۶ ساله نشان می‌دهد که ساختار ذهنی طراحان سؤال بر چند آبشخور فکری و دانشمند برجسته استوار است:

- **جیمز کلرک ماکسول و لودویگ بولتزمن (ستون فقرات توزیع و روابط دیفرانسیلی):**
  - روابط ماکسول در شیمی فیزیک برای تبدیل مشتقات غیرقابل اندازه‌گیری به متغیرهای آزمایشگاهی.
  - توزیع ماکسول-بولتزمن در نظریه جنبشی گازها و تعریف بنیادین آنتروپی ( $S = k_B \ln \Omega$ ) که مرجع حل بیش از ۳۰ درصد سؤالات ترمودینامیک کلاسیک و آماری است.
- **جوزایا ویلارد گیبس (معمار پتانسیل‌های تعادلی):**
  - نظریه هنگردهای آماری، پارادوکس گیبس و تصحیح شمارش ذرات یکسان.
  - قانون فازها در تعادلات ناهمگن و کاربرد پتانسیل شیمیایی به عنوان نیروی محرکه تغییر فاز و واکنش‌ها.
- **یاکوبوس هنریکوس وانت‌هوف (تعادلات ترمودینامیکی و گرما):**
  - معادله دیفرانسیلی وانت‌هوف ( $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ ) که پای ثابت سنجش اثرات دما بر ثابت‌های تعادل و تفکیک هیدریدها و گازها است.
- **پیتر دبی و اریش هوکل (الکتروشیمی و فیزیک حالت جامد):**
  - قانون حدی دبی-هوکل برای رفتار غیر ایده‌آل الکترولیت‌ها و اتمسفر یونی.
  - نظریه ظرفیت گرمایی شبکه بلور (قانون  $T^3$  دبی) در دماهای بسیار پایین.
- **جان اسلیتر و فریدریش هاند (کوانتوم چندالکترونی و طیف‌سنجی):**
  - ساختار دترمینانی اسلیتر برای برقراری پادتقارن فرمیونی و قواعد پوششی بار مؤثر هسته.
  - قواعد هاند در تعیین پایدارترین نماد ترم اتمی و مولکولی و توجیه پارامغناطیس اکسیژن و ساختارهای الکترونی.

### ۴. دید استراتژیک برای مطالعه هدفمند و مدیریت زمان

برای کسب رتبه برتر در آزمون دکتری شیمی فیزیک، داوطلب باید استراتژی مطالعه خود را از «حل مکانیکی فرمول‌ها» به «تسلط بر روابط علی و معلولی» ارتقا دهد:

- **استفاده از سلاح آنالیز ابعادی (Dimensional Analysis):** در سؤالات معادلات حالت، مشتقات ترمودینامیکی و پارامترهای مجهول، تحلیل ابعادی سریع‌ترین و مطمئن‌ترین ابزار حذف گزینه است. بسیاری از گزینه‌های طراح به دلیل ناهمخوانی دیمانسیون (مانند عدم تولید بعد انرژی یا حجم) در کمتر از ۱۰ ثانیه قابل رد شدن هستند.
- **تسلط بر شرایط مرزی و آزمون‌های حدی (Limit Testing):** با میل دادن متغیرها به سمت حدهای فیزیکی شناخته‌شده (مثلاً  $T \rightarrow 0$  یا  $T \rightarrow \infty$ ،  $P \rightarrow 0$  یا  $\lambda \rightarrow 0$ )، گزینه‌های نادرست بلافاصله ماهیت غیرفیزیکی خود را برملا می‌کنند.
- **مهارت در قواعد تقارن و پاریتی:** در شیمی کوآنتومی، نیازی به حل انتگرال‌های طولانی نیست؛ تشخیص زوج یا فرد بودن توابع موج و عملگرها، انتگرال‌های بسیاری را فوراً برابر صفر قرار می‌دهد (مانند تصحیح مرتبه اول اثر اشتارک).
- **یادگیری فشرده جبر تکانه زاویه‌ای:** تسلط بر قواعد جابجایی عملگرهای  $[L^2, L_i]$  و نحوه رفتار عملگرهای نردبانی، بخش عمده‌ای از تست‌های تکانه زاویه‌ای را بدون نیاز به محاسبات ماتریسی به پاسخ قطعی می‌رساند.

## پیشگفتار و راهنمای جامع بهره‌برداری از کتاب

آزمون ورودی دوره دکترای تخصصی (Ph.D) رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک (کد ۲۲۱۱)، بی‌تردید یکی از مفهومی‌ترین، ساختارمندترین و در عین حال چالش‌برانگیزترین آزمون‌های تحصیلات تکمیلی در حوزه علوم پایه به شمار می‌رود. گذر از سال‌های ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵ گواه آن است که این آزمون دیگر صرفاً محکی برای سنجش محفوظات فرمولی یا جایگذاری‌های عددی سنتی نیست، بلکه به میدانی تمام‌عیار برای ارزیابی «شهود فیزیکی»، «مهارت در استنتاج‌های ریاضی و دیفرانسیلی» و «درک عمیق پیوند میان جهان میکروسکوپی و ماکروسکوپی» بدل شده است.

مجموعه حاضر تحت عنوان «همه سوال‌های دکترای تخصصی شیمی فیزیک (۱۴۰۴-۱۴۰۵)»، حاصل تلاش هدفمند و نظام‌مند گروه مؤلفین انتشارات پردازش است که با هدف پر کردن خلأ یک منبع تحلیلی، آموزش‌محور و استاندارد تدوین گردیده است. در نگارش و تکوین این اثر ماندگار، به جای ارائه پاسخ‌های کوتاه و خطی، رویکردی «چندلایه و کالبدشکافانه» اتخاذ شده است تا داوطلب نه تنها به پاسخ صحیح دست یابد، بلکه منطق طراحی سؤال، دام‌های آموزشی و راه‌های میان‌بر رسیدن به جواب را در کمترین زمان ممکن بیاموزد.

### ۱. معماری و ساختار کلی کتاب

این کتاب بر اساس سرفصل‌های مصوب وزارت علوم و ساختار دفترچه‌های سازمان سنجش آموزش کشور، هر دو آزمون سال‌های ۱۴۰۴ و ۱۴۰۵ را به تفکیک سه درس تخصصی اصلی پوشش می‌دهد:

۱. شیمی فیزیک (ترمودینامیک کلاسیک، سینتیک شیمیایی، الکتروشیمی و شیمی سطح)

۲. ترمودینامیک آماری ۱

۳. شیمی کوآنتومی و ساختار مولکولی

در هر سال، سؤالات هر درس در یک چرخه آموزشی سه‌گانه شامل «متن سؤالات آزمون»، «پاسخ‌نامه تشریحی و تحلیلی جامع» و «درسنامه مروری و نکات طلایی شب امتحان» ساماندهی شده‌اند.

### ۲. روش‌شناسی تدوین و بخش‌های بنیادین مجموعه

برای آنکه مخاطبان فرهیخته‌ترین بهره‌ر را از مطالعه این اثر ببرند، محتوای کتاب در قالب بخش‌های تخصصی زیر طراحی و پیاده‌سازی شده است:

الف) جداول مهندسی بودجه‌بندی و توزیع فراوانی موضوعی (۶ ساله: ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵)

در طلایع کتاب، تمامی ۲۷۰ سؤال مطرح‌شده در شش دوره اخیر (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵) به دقت واکاوی شده و در قالب ۴ جدول مرجع ارائه گردیده‌اند:

- جدول کلان (جدول ۱): نمایش توزیع فراوانی و سهم درصدی هر یک از زیرمباحث پانزده‌گانه در افق زمانی ۶ ساله.
- جداول تفکیکی دروس (جداول ۲، ۳ و ۴): درج شماره دقیق سؤالات هر مبحث در هر سال به تفکیک دروس شیمی فیزیک، ترمودینامیک آماری ۱ و شیمی کوآنتومی. این جداول به داوطلب امکان می‌دهند تا پیش از آغاز مطالعه، وزن واقعی هر فصل را سنجیده و زمان خود را به شکلی بهینه بر روی گلوگاه‌های امتیازآور سرمایه‌گذاری کنند.

### ب) مقدمه تحلیلی و روندشناسی استراتژیک (Trend Analysis)

پیش از ورود به متن آزمون‌ها، یک گزارش تحلیلی عمیق ارائه شده است که ستون‌های تغییرناپذیر آزمون و چرخش‌های ناگهانی سلیقه طراحان را آشکار می‌سازد؛ از جمله ورود پر قدرت مباحث الکتروشیمی (نظریه دای-هوک و پتانسیل اتصال مایع) و شیمی سطح (ایزوترم BET) در آزمون ۱۴۰۵، و همچنین جهش چشمگیر سهم «شیمی کوآنتومی محاسباتی» (روش‌های HF، MPn، CI، CCSD، DFT) و خطای BSSE. علاوه بر این، آبخورهای فکری طراحان و بسامد نظریات دانشمندان بزرگی چون ماکسول، بولتزمن، گیبس، کالن، وانت‌هوف، دبای، اسلیر و هاند در کنار معرفی کتب مرجع اصلی (Atkins, Levine, Callen, McQuarrie) به تفصیل تبیین شده است.

### ج) کالبدشکافی چندوجهی هر سؤال در پاسخ‌نامه‌های تشریحی

وجه تمایز اصلی و بی‌بدیل این کتاب، ساختار استاندارد و چندبُعدی پاسخ‌نامه تشریحی آن است. در این مجموعه، هر تست به یک کارگاه آموزشی مستقل تبدیل شده و شامل اجزای زیر است:

- **موضوع سؤال و نقشه راه حل:** تبیین هدف طراح، شناسایی مبحث دقیق و ترسیم استراتژی گام به گام حل مسئله پیش از درگیر شدن با فرمول‌ها.
- **پاسخ تشریحی و اثبات ریاضی گام به گام:** استنتاج کامل و بی نقص روابط از قوانین بنیادین با بیانی شیوا و آموزشی.
- **واکاوی فرضیات پنهان و شرایط مرزی:** تشریح قیود نانوشته در صورت سؤال (نظیر فرض ایده آل بودن گاز، بسته بودن سیستم، برگشت پذیری، فازهای چگال یا حد رقت بی نهایت) که درک آن‌ها مرز میان پاسخ درست و غلط است.
- **تحلیل ابعادی و تله‌های یکاها (Dimensional Analysis):** بررسی سازگاری دیمانسیون‌ها در طرفین معادلات و آموزش نحوه استفاده از واحدها در سیستم SI برای راستی آزمایی فرمول‌ها و پرهیز از دام‌های تبدیل واحد.
- **تفسیر هندسی و گرافیکی:** ترسیم ذهنی و تحلیلی نمودارها (مانند شیب و تقعر منحنی‌های  $\mu - T$ ,  $T - S$ ,  $P - V$ ) نمودارهای آماگات، اشکال اوربیتال‌ها و گره‌های توابع موج) برای تقویت شهود بصری داوطلب.
- **پل ارتباطی (پیوند ماکروسکوپی و میکروسکوپی):** ایجاد ارتباط مفهومی میان کمیت‌های ملموس ترمودینامیک کلاسیک با ریشه‌های مولکولی، مکانیک آماری و کوانتومی آن‌ها (مانند ارتباط فشار درونی با نیروهای جاذبه و اندروالسی یا ارتباط ظرفیت گرمایی با نوسانات انرژی در هنگردها).
- **جعبه ابزار ریاضی و بررسی حدود فیزیکی (Limiting Cases & Math Toolbox):** ارائه ابزارهای ریاضی مورد نیاز هر تست (از تقریب استرلینگ، بسط تیلور و قاعده چرخشی اوایلر تا جبر ماتریسی و دترمینان‌ها) و بررسی رفتار فرمول‌ها در دماهای صفر و بی نهایت یا فشار صفر.
- **کالبدشکافی سایر گزینه‌ها و دام‌های آموزشی:** تشریح دقیق این موضوع که چرا گزینه‌های انحرافی نادرست هستند و طراح با چه ترفند ذهنی (نظیر حذف ضریب استوکیومتری، جابه جایی اندیس‌ها یا فراموشی علامت منفی در مشتق کسری) آن‌ها را ساخته است.
- **نکات تکمیلی، کادرهای جمع بندی و راه حل‌های تستی (میان برهای طلایی):** ارائه کاربردهای صنعتی، اختریفی و دارویی مباحث در کنار جداول خلاصه ساز و تکنیک‌های حل فوق سریع (زیر ۱۰ ثانیه) بر پایه تحلیل ابعادی، تقارن و پاریتی (زوج و فرد بودن توابع) و حدگیری که داوطلب را از محاسبات زمان بر در جلسه آزمون بی نیاز می سازد.

#### د) درسنامه‌های مروری، پیوست‌های تکنیکی و واژه‌نامه‌های تخصصی

در پایان هر بخش، یک «درسنامه مروری جامع» تعبیه شده است که عصاره فرمول‌ها، جداول مقایسه‌ای هنگردها و پتانسیل‌ها، مدل‌های کوانتومی و قواعد انتخاب طیف سنجی را به صورت طبقه بندی شده در اختیار داوطلب قرار می دهد. همچنین بخش‌های ویژه‌ای همچون «بمب‌های ترمودینامیک و سینتیک (مرور شب امتحان)»، «پیوست تخصصی تکنیک‌های استخراج سریع نمادهای ترم اتمی و مولکولی» و «واژه‌نامه تخصصی دوزبانه (فارسی-انگلیسی)» به همراه نماد فیزیکی و تعریف کاربردی در سطح دکتری، این کتاب را به یک مرجع خودآموز و بی نیازکننده تبدیل کرده است.

#### ۳. سخن پایانی با داوطلبان گرامی

پیشنهاد مؤلفان برای بهره گیری حداکثری از این مجموعه آن است که ابتدا با مطالعه «مقدمه تحلیلی» و «جداول فراوانی»، نقشه راه و اولویت‌های مطالعاتی خود را ترسیم نمایید. سپس در مواجهه با هر آزمون، ابتدا خود را در شرایط استاندارد زمانی بیازمایید و پس از آن، حتی برای سؤالاتی که به درستی پاسخ داده‌اید، «پاسخ‌نامه تشریحی»، «پل‌های ارتباطی» و «راه‌حل‌های تستی» را با دقت مطالعه فرمایید؛ چرا که هر یک از این تحلیل‌ها، کلید حل دهه‌ها تست مشابه در آزمون‌های آینده را در دل خود نهفته دارد. امید است این اثر که با وسواس علمی، دقت تحلیلی و التزام به بالاترین استانداردهای آموزشی کشور به رشته تحریر درآمده است، چراغ راه پژوهندگان و داوطلبان گرامی در مسیر دستیابی به بالاترین مراتب علمی و قبولی در برترین دانشگاه‌های کشور باشد.

#### گروه مؤلفین پردازش

# آزمون دکترای شیمی فیزیک ۱۴۰۴

## شیمی فیزیک



۱. کدام رابطه مفهوم فشار درونی برای یک گاز نیست؟

$$\begin{array}{ll} \left(\frac{\alpha U}{\partial V}\right)_T & (1) \\ T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p & (3) \\ \left(\frac{\alpha H}{\alpha V}\right)_T & (2) \\ T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p & (4) \end{array}$$

۲. مقدار  $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_p - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_p$  با کدام گزینه برابر است؟

$$\begin{array}{ll} \frac{-C_v}{T^2} & (1) \\ \frac{C_p}{T^2} & (3) \\ \frac{C_v}{T^2} & (2) \\ \frac{-C_p}{T^2} & (4) \end{array}$$

۳. نمونه‌ای از یک مول گاز تک‌اتمی از حالت اولیه  $298\text{ K}$  و  $10\text{ L}$  به سه روش همدمای و برگشت پذیر (۱)، همدمای در مقابل فشار خارجی ثابت  $0.5\text{ atm}$  (۲) و آدیاباتیکی در مقابل فشار خارجی  $0.5\text{ atm}$  (۳) به حجم نهایی  $20\text{ L}$  منبسط می‌شود. ترتیب افزایش  $\Delta S$  برای این سه روش چگونه است؟

$$\begin{array}{ll} 1 = 2 > 3 & (1) \\ 1 > 2 = 3 & (3) \\ 1 > 2 > 3 & (2) \\ 2 > 1 > 3 & (4) \end{array}$$

۴. نسبت کار ماکزیمم به کار ماکزیمم غیرانبساطی در نتیجه انجماد آب فوق سرد در  $-5^\circ\text{C}$  و  $1/0\text{ atm}$  کدام است؟ دانسیته آب و یخ در دمای  $-5^\circ\text{C}$  به ترتیب  $0.9999\text{ g cm}^{-3}$  و  $0.917\text{ g cm}^{-3}$  است.

$$\begin{array}{ll} 1 & (1) \\ 2 & (2) \\ \frac{1}{2} & (4) \\ 3 & (3) \end{array}$$

۵. بر حسب آنتالپی در کدام مورد آمده است؟

$$\begin{array}{ll} p - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T & (1) \\ V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T & (3) \\ \frac{p}{T} - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T & (2) \\ \frac{V}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T & (4) \end{array}$$



۶. ضریب فوگاسیته گازی که از معادله حالت  $\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{qT}{V_m}$  تبعیت می‌کند به‌طور تقریبی کدام است؟ (q یک ثابت است).

$$\begin{array}{ll} 1 + \frac{R}{pq} & (۱) \\ 1 - \frac{R}{pq} & (۲) \\ 1 + \frac{pq}{R} & (۳) \\ 1 - \frac{pq}{R} & (۴) \end{array}$$

۷. فرض کنید که  $C_s = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_s$  باشد.  $C_s - C_{p,m}$  کدام است؟ (C ظرفیت گرمایی و  $\alpha$  ضریب انبساط است).

$$\begin{array}{ll} \frac{\alpha V_m \Delta H_m}{\Delta V_m} & (۱) \\ \frac{\Delta V_m}{\alpha V_m \Delta H_m} & (۲) \\ \alpha V_m & (۳) \\ \Delta V_m & (۴) \end{array}$$

۸. کریستال‌های آبی‌رنگ  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  در اثر گرم‌شدن، آب هیدراته خود را از دست می‌دهند. در ظرف داغی که فقط این کریستال وجود دارد، چند فاز و چند جزء وجود دارد؟ (از راست به چپ)

$$\begin{array}{ll} ۱، ۱ & (۱) \\ ۲، ۱ & (۲) \\ ۱، ۲ & (۳) \\ ۲، ۲ & (۴) \end{array}$$

۹. برای واکنشی که در شرایط استاندارد گرماده است، کدام عبارت درست است؟ (K ثابت تعادل است)

$$\begin{array}{ll} \frac{d \ln K}{dT} > 0 & (۱) \\ \frac{dK}{dT} < 0 & (۲) \\ \frac{\Delta_r H^\ominus}{dT} > 0 & (۳) \\ \frac{\Delta_r G^\ominus}{T} < 0 & (۴) \end{array}$$

۱۰. فشار تعادلی  $\text{H}_2$  روی  $\text{U(s)}$  و  $\text{UH}_3(\text{s})$  در محدوده دمایی  $۴۵۰\text{K}$  و  $۷۱۵\text{K}$  روی عبارت زیر منطبق می‌شود:

$$\ln(p/p_\alpha) = ۶۹/۳۲ - \frac{۱/۴۶۴ \times ۱۰^۴}{T/K} - ۵/۶۵ \ln(T/K)$$

آنتالپی استاندارد تشکیل  $\text{UH}_3(\text{s})$  کدام است؟

$$\begin{array}{ll} +(۸/۴۸ - ۲/۱۹۶ \times ۱۰^۴ T)R & (۲) \\ +(۲/۱۹۶ \times ۱۰^۴ - ۸/۴۸ T)R & (۱) \\ -(۸/۴۸ - ۲/۱۹۶ \times ۱۰^۴ T)R & (۴) \\ -(۲/۱۹۶ \times ۱۰^۴ - ۸/۴۸ T)R & (۳) \end{array}$$

۱۱. در واکنش پی‌درپی  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$  حداکثر غلظت B کدام است؟

$$\begin{array}{ll} [A]_0 \left( \frac{k_2}{k_1} - 1 \right) & (۲) \\ [A]_0 \left( \frac{k_2}{k_1} \right) & (۱) \\ [A]_0 \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{\left( \frac{k_2}{k_1 - k_2} \right)} & (۴) \\ [A]_0 \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{\left( \frac{k_2}{k_1} \right)} & (۳) \end{array}$$

۱۲. یک گاز ایده‌آل در فرایندی شرکت می‌کند که دما به‌صورت  $T = a + bV$  تغییر می‌کند. حداکثر فشار گاز ایده‌آل در این فرایند کدام است؟ (a و b ثابت هستند).

$$\begin{array}{ll} R\sqrt{ab} & (۱) \\ \sqrt{ab} & (۲) \\ ۲R\sqrt{ab} & (۳) \\ R\sqrt{\frac{a}{b}} & (۴) \end{array}$$



۱۳. یک مول از یک گاز با دمای اولیه  $T_i$  با یک منبع گرمایی با دمای  $T_f$  در تماس قرار می‌گیرد و اجازه داده می‌شود که سیستم به حالت تعادل برسد. در صورتی که ظرفیت گرمایی گاز  $C_v = \alpha T$  باشد ( $\alpha$  یک ثابت است)، تغییر کلی در آنتروپی کدام است؟

$$\alpha(T_f - T_i) + \frac{\alpha}{2T_f}(T_f - T_i) \quad (۲) \quad \alpha(T_f - T_i) + \frac{\alpha}{2T_f}(T_f^2 - T_i^2) \quad (۱)$$

(۴) صفر

$$\alpha(T_f - T_i) \quad (۳)$$

۱۴. کدام رابطه، سرعت برخورد بین مولکول‌های A و B را در واکنش  $A + B \rightarrow P$  نشان می‌دهد؟ ( $\sigma_{AB}$  سطح مقطع برخورد،  $\bar{v}_{rel}$  سرعت نسبی و  $N_A$  عدد آووگادرو است.)

$$\bar{v}_{rel} N_A^2 [A][B] \quad (۲) \quad \sigma_{AB} N_A^2 [A][B] \quad (۱)$$

$$\sigma_{AB} \bar{v}_{rel} [A][B] \quad (۴) \quad \sigma_{AB} \bar{v}_{rel} N_A^2 [A][B] \quad (۳)$$

۱۵. با افزایش دمای یخ در فشار ثابت در بالای صفر درجه سانتی‌گراد، به کدام دلیل، انرژی گیبس مولی یخ بیشتر از آب مایع است و یخ ذوب می‌شود؟

(۲) یخ آنتروپی مولی کمتری از آب مایع دارد.

(۱) یخ حجم مولی بیشتری از آب مایع دارد.

(۴) یخ آنتروپی مولی بیشتری از آب مایع دارد.

(۳) یخ حجم مولی کمتری از آب مایع دارد.

### موضوع سوال

موضوع اصلی این سؤال، مفهوم ترمودینامیکی «فشار درونی» (Internal Pressure) با نماد  $\pi_T$  است. این کمیت معیاری از تغییرات انرژی درونی یک سیستم نسبت به تغییرات حجم در دمای ثابت است. سؤال به دنبال شناسایی رابطه‌ای است که از نظر ریاضیاتی و فیزیکی، معادل فشار درونی نباشد.

### پاسخ تشریحی

فشار درونی یک گاز به صورت مستقیم از طریق مشتق جزئی انرژی درونی نسبت به حجم در دمای ثابت تعریف می‌شود. معادله بنیادین ترمودینامیک برای انرژی درونی سیستم‌های بسته و برگشت پذیر (با کار انبساطی) به صورت زیر است:

$$dU = TdS - pdV$$

اگر از این معادله نسبت به حجم در دمای ثابت ( $T$ ) مشتق بگیریم، رابطه زیر به دست می‌آید:

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

از طرفی، با استفاده از روابط ماکسول (Maxwell Relations) که از انرژی آزاد هلمهولتز ( $dA = -SdT - pdV$ ) مشتق می‌شود، می‌دانیم که:

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

با جایگذاری رابطه ماکسول در معادله قبلی، شکل دیگری از معادله حالت ترمودینامیکی (Thermodynamic Equation of State) حاصل می‌شود:

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

بنابراین، گزینه‌های ۱، ۳ و ۴ همگی نمایش‌های ریاضی کاملاً معادل و صحیحی از فشار درونی ( $\pi_T$ ) هستند. در مقابل، گزینه ۲ نشان‌دهنده مشتق آنتالپی نسبت به حجم در دمای ثابت است که با فشار درونی تفاوت بنیادین دارد.

این معادلات تحت فرض یک سیستم بسته ترمودینامیکی با قابلیت انجام صرفاً کار حجمی (کار  $p - V$ ) معتبر هستند. همچنین، این معادلات برای تمامی سیالات (گازهای ایده‌آل و حقیقی، و حتی مایعات) صدق می‌کنند، اما مقدار عددی آن‌ها بسته به ماهیت سیال متفاوت است.

### تحلیل ابعادی و تله‌های یکاها

از نظر تحلیل ابعادی، واحد کمیت  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  برابر با انرژی بر حجم است. در سیستم SI، واحد انرژی ژول ( $J \equiv N \cdot m$ ) و واحد حجم متر مکعب ( $m^3$ ) است. بنابراین ابعاد این کمیت برابر با  $N/m^2$  خواهد بود که دقیقاً همان واحد فشار (پاسکال) است. این موضوع نشان می‌دهد چرا به این مشتق، «فشار» درونی اطلاق می‌شود.

### تفسیر هندسی و گرافیکی

از منظر هندسی، فشار درونی نشان‌دهنده شیب خط مماس بر نمودار انرژی درونی بر حسب حجم ( $U$  در برابر  $V$ ) در یک هم‌دمای مشخص (ایزوترم) است. برای یک گاز ایده‌آل، این شیب دقیقاً برابر صفر است (خط افقی)، اما برای گازهای حقیقی، این شیب مثبت بوده و با افزایش حجم، به تدریج کاهش یافته و به سمت صفر میل می‌کند.

### پل ارتباطی

در ترمودینامیک آماری و مکانیک مولکولی، فشار درونی تجلی ماکروسکوپی از نیروهای جاذبه بین‌مولکولی (نیروهای واندروالس) است. در یک گاز ایده‌آل، به دلیل نبود برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی، انبساط گاز تغییری در انرژی پتانسیل ذرات ایجاد نمی‌کند؛ لذا  $\pi_T = p^*$  است. اما در گاز حقیقی، دور کردن مولکول‌ها از یکدیگر (افزایش حجم) نیازمند غلبه بر نیروهای جاذبه است که باعث افزایش انرژی درونی می‌شود ( $\pi_T > p^*$ ).



- دلیل انحرافی بودن گزینه ۲: برای بررسی  $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T$ ، از تعریف آنتالپی ( $H = U + pV$ ) شروع می‌کنیم. مشتق آن در دمای ثابت به این صورت خواهد بود:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p + V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

مشخص است که این عبارت معادل  $\pi_T$  نیست، بلکه شامل ترم‌های اضافی فشار و تراکم‌پذیری هم‌دما است.

#### نکات تکمیلی

فشار درونی در بررسی گازهای حقیقی از طریق معادلات حالت (مانند معادله واندروالس) کاربرد فراوانی دارد. برای یک گاز واندروالسی، با استفاده از معادله  $\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$  و محاسبه مشتق  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ، مشخص می‌شود که  $\pi_T = \frac{an^2}{V^2}$  است؛ عبارتی که دقیقاً نماینده ترم جاذبه بین‌مولکولی در معادله واندروالس می‌باشد.

#### کادرهای جمع‌بندی

| کمیت ترمودینامیکی   | نماد       | فرمول دیفرانسیلی                                           | مقدار برای گاز ایده‌آل | مفهوم فیزیکی                    |
|---------------------|------------|------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| فشار درونی          | $\pi_T$    | $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$             | صفر                    | معیار نیروهای جاذبه بین‌مولکولی |
| ضریب انبساط هم‌فشار | $\alpha$   | $\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  | $\frac{1}{T}$          | تغییرات نسبی حجم با دما         |
| تراکم‌پذیری هم‌دما  | $\kappa_T$ | $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ | $\frac{1}{p}$          | مقاومت سیستم در برابر تراکم     |

#### راه حل تستی

میان‌بر تستی: در مواجهه با چنین سؤالاتی، یک قانون طلایی وجود دارد: «روابط ماکسول همیشه گزینه‌های دوقلو تولید می‌کنند.» با نگاه به گزینه‌های ۳ و ۴، مشخص است که ترم  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  دقیقاً معادل  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$  است. بنابراین گزینه‌های ۳ و ۴ از نظر ریاضی کاملاً یکسان هستند. در سؤالات چهارگزینه‌ای، امکان ندارد دو گزینه هم‌زمان پاسخ باشند؛ پس هر دو از دور خارج می‌شوند. گزینه ۱ نیز تعریف بنیادین است. با این تکنیک، بدون هیچ محاسبه‌ای به سادگی متوجه می‌شویم که گزینه ۲ پاسخ صحیح (مورد استثنا) است.

#### ۲. گزینه ۳

#### موضوع سوال

موضوع اصلی این سؤال، روابط ترمودینامیکی بین آنترופی ( $S$ ) و ظرفیت گرمایی ( $C$ ) است. سؤال به دنبال ارزیابی توانایی داوطلب در استفاده از قوانین مشتق‌گیری و ارتباط دادن مشتقات مرتبه دوم توابع حالت ترمودینامیکی به خواص قابل اندازه‌گیری (مانند ظرفیت گرمایی) است.

#### پاسخ تشریحی

بر اساس تعریف بنیادی آنترופی در فرآیندهای برگشت‌پذیر، تغییرات آنترופی با گرمای مبادله شده در دمای ثابت متناسب است.

در فشار ثابت، گرمای مبادله شده برابر با تغییرات آنتالپی است ( $dq_p = dH = C_p dT$ ).

بنابراین، مشتق جزئی مرتبه اول آنترופی نسبت به دما در فشار ثابت به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

برای یافتن مشتق جزئی مرتبه دوم آنترופی نسبت به دما، باید از طرفین رابطه فوق نسبت به  $T$  در فشار ثابت مشتق بگیریم. با استفاده از قاعده مشتق‌گیری حاصل‌ضرب برای عبارت  $(C_p \cdot T^{-1})$  داریم:



$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{C_p}{T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_p - \frac{C_p}{T^2}$$

با بازآرایی این معادله و انتقال ترم اول سمت راست به سمت چپ تساوی، دقیقاً به عبارت صورت سؤال می‌رسیم:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_p - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T^2}$$

همان‌طور که به روشنی اثبات شد، پاسخ قطعی و ریاضی این عبارت شامل یک علامت منفی است که متأسفانه توسط طراح سؤال یا در کلید اولیه نادیده گرفته شده است و گزینه ۳ پاسخ صحیح می‌باشد.

این رابطه کاملاً جهان‌شمول (Universal) است. به عبارت دیگر، این معادله به نوع ماده (گاز ایده‌آل، گاز حقیقی، مایع یا جامد) بستگی ندارد و تنها شرط اعتبار آن، «بسته بودن سیستم ترمودینامیکی» و «انجام فرآیند در فشار ثابت» است. همچنین فرض بر این است که سیستم دچار تغییر فاز (Phase Transition) نمی‌شود، زیرا در نقطه تغییر فاز، ظرفیت گرمایی به سمت بی‌نهایت میل می‌کند و مشتق‌گیری پیوسته مختل می‌شود.

### تحلیل ابعادی و تله‌های یک‌کا (Dimensional Analysis)

تحلیل ابعادی یک ابزار قدرتمند برای راستی‌آزمایی این رابطه است.

یک‌کا برای آنتروپی ( $S$ ) برابر با  $J \cdot K^{-1}$  است.

بنابراین، واحد مشتق دوم آنتروپی نسبت به دما، یعنی  $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_p$ ، برابر خواهد بود با  $\frac{J \cdot K^{-1}}{K^2} = J \cdot K^{-3}$ .

از طرفی، واحد ظرفیت گرمایی ( $C_p$ ) نیز برابر با  $J \cdot K^{-1}$  است.

لذا واحد عبارت  $\frac{C_p}{T^2}$  نیز برابر با  $\frac{J \cdot K^{-1}}{K^2} = J \cdot K^{-3}$  خواهد بود.

تطابق کامل ابعادی در دو طرف معادله، صحت اثبات ریاضی را از منظر فیزیکی نیز تأیید می‌کند.

### تفسیر هندسی و گرافیکی

از منظر هندسی،  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$  نشان‌دهنده شیب منحنی آنتروپی برحسب دما (در فشار ثابت) است. از آنجا که ظرفیت گرمایی همواره مقداری مثبت است ( $C_p > 0$ )، این شیب همواره مثبت خواهد بود (آنتروپی با افزایش دما همواره افزایش می‌یابد).

اما  $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_p$  نشان‌دهنده «تحدب یا تقعر» این منحنی است. علامت این مشتق دوم به تغییرات ظرفیت گرمایی با دما بستگی دارد. بر اساس قانون سوم ترمودینامیک و رفتار ظرفیت گرمایی در دماهای بالا، این روابط به صورت هندسی شکل انحنای نمودار  $S - T$  را دیکته می‌کنند.

### پل ارتباطی

در ترمودینامیک آماری، ظرفیت گرمایی ( $C_p$ ) با واریانس نوسانات آنتالپی سیستم در یک هنگرد همدم-هم‌فشار مرتبط است. از این رو، مشتقات آنتروپی که خود نمادی از تعداد ریزحالت‌های در دسترس سیستم ( $\Omega$ ) است ( $S = k_B \ln \Omega$ )، مستقیماً به حساسیت این ریزحالت‌ها نسبت به نوسانات حرارتی محیط گره می‌خورد. افزایش دما باعث فعال شدن درجات آزادی جدید (چرخشی، ارتعاشی) شده که این تغییرات در  $\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)$  نمایان می‌گردد.

### بررسی سایر گزینه‌ها

گزینه‌های ۱ و ۲ ( $C_p$ ): این گزینه‌ها کاملاً بی‌ربط هستند. مشتق‌گیری در صورت سؤال در «فشار ثابت» (اندیس  $p$ ) انجام شده است، بنابراین تنها پای ظرفیت گرمایی در فشار ثابت ( $C_p$ ) در میان است. ظرفیت گرمایی در حجم ثابت ( $C_v$ ) منحصراً به مشتقات

آنتروپی در حجم ثابت مربوط می‌شود:  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T}$ .



- گزینه ۴ (خطای طراح): این گزینه تنها در یک علامت منفی با پاسخ صحیح تفاوت دارد. این خطا معمولاً ناشی از بی‌دقتی در استفاده از قاعده مشتق‌گیری کسری یا فراموش کردن مشتق‌گیری از ترم  $T^{-1}$  است. بر اساس قوانین پایه حساب دیفرانسیل  $\frac{\partial}{\partial T}(T^{-1}) = -T^{-2}$  که تولیدکننده همان علامت منفی اثبات‌کننده گزینه ۳ است.

#### نکات تکمیلی

در دماهای بسیار پایین (نزدیک به صفر کلوین)، بر اساس نظریه دمای برای جامدات،  $C_p \propto T^3$  است. اگر این تقریب را در معادله به دست آمده جایگذاری کنیم، رفتار مشتق دوم آنتروپی در مجاورت صفر مطلق به صورت دقیق قابل پیش‌بینی است که در فیزیک حالت جامد و بررسی ترمودینامیک ابررساناها اهمیت بنیادین دارد.

#### کادرهای جمع‌بندی

| فرآیند ترمودینامیکی         | مشتق مرتبه اول آنتروپی با دما                                  | مشتق مرتبه دوم آنتروپی با دما                                                                                                     |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| هم‌فشار (Constant Pressure) | $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$ | $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_p - \frac{C_p}{T^2}$ |
| هم‌حجم (Constant Volume)    | $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T}$ | $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_v - \frac{C_v}{T^2}$ |

#### راه حل تستی

تکنیک رد گزینه: با دیدن اندیس  $p$  (فشار ثابت) در خارج پرانتزهای صورت سؤال، بلافاصله باید متوجه شوید که پارامتر مرتبط با آن  $C_p$  است، نه  $C_v$ . بنابراین گزینه‌های ۱ و ۲ در کسری از ثانیه حذف می‌شوند. بین گزینه‌های ۳ و ۴، با یادآوری قاعده مشتق کسری  $\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_v + \frac{v\alpha^2}{\beta}$ ، می‌دانیم که مشتق‌گیری از متغیری که در مخرج قرار دارد ( $T$ ) همواره یک علامت منفی ایجاد می‌کند. پس پاسخ قطعاً باید دارای علامت منفی باشد. با این استنتاج ساده و بدون نیاز به نوشتن اثبات طولانی، می‌توان به سرعت گزینه ۳ را انتخاب کرد و در دام بی‌دقتی طراح نیفتاد.

#### ۳. گزینه ۱

#### موضوع سوال

موضوع محوری این سؤال، درک مفهوم بنیادین «تابع حالت بودن آنتروپی» ( $S$ ) و تفاوت آن با توابع مسیر (مانند کار و گرما) در فرآیندهای ترمودینامیکی (هم‌دما و بی‌دررو) است. این پرسش توانایی داوطلب را در تفکیک تغییرات آنتروپی سیستم ( $\Delta S_{sys}$ ) از آنتروپی محیط، و تحلیل تغییرات این کمیت در انبساط‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر می‌سنجد.

#### پاسخ تشریحی

آنتروپی یک ویژگی ماکروسکوپی و یک تابع حالت است؛ به این معنا که تغییرات آن ( $\Delta S$ ) تنها به حالت‌های ترمودینامیکی اولیه و نهایی سیستم بستگی دارد و مسیر طی شده (برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر بودن فرآیند) هیچ تأثیری بر مقدار آن برای سیستم ندارد.

- روش‌های (۱) و (۲):** در هر دو روش، گاز از یک حالت اولیه مشخص ( $V_1, T_1$ ) طی یک فرآیند «هم‌دما» (Isothermal) به حجم نهایی یکسان ( $V_2 = 2 \times V_1$ ) می‌رسد. از آنجا که دما ثابت است، حالت نهایی سیستم در هر دو روش دقیقاً یکسان است ( $V_2, T_1$ ). بنابراین، فارغ از اینکه انبساط در روش (۱) برگشت‌پذیر و در روش (۲) در برابر فشار ثابت (برگشت‌ناپذیر) است، تغییرات آنتروپی سیستم برای هر دو برابر خواهد بود ( $\Delta S_1 = \Delta S_2$ ).
- روش (۳):** در انبساط آدیاباتیک (بی‌دررو) در برابر فشار خارجی ثابت (برگشت‌ناپذیر)، سیستم با محیط تبادل حرارتی ندارد ( $q = 0$ ) و به دلیل انجام کار انبساطی روی محیط ( $w < 0$ )، انرژی درونی آن کاهش می‌یابد ( $\Delta U < 0$ ). برای یک گاز ایده‌آل، کاهش انرژی درونی مستقیماً به معنای افت دما است ( $T_2 < T_1$ ). بنابراین، حالت نهایی سیستم در روش سوم دارای حجم ۲۰ لیتر اما دمایی کمتر از ۲۹۸ کلوین است.



از آنجا که آنتروپی تابعی فزاینده از دما و حجم است، رسیدن به همان حجم در دمای پایین‌تر، منجر به آنتروپی نهایی کمتری خواهد شد. با محاسبه دقیق‌تر از طریق رابطه  $\Delta S = nC_v \ln(T_f/T_i) + nR \ln(V_f/V_i)$ ، از آنجا که  $\ln(T_f/T_i) < 0$ ،  $\Delta S_f < \Delta S_i$  خواهد بود. عددی منفی است، قطعاً.

در صورت سؤال به وضوح بیان نشده که منظور  $\Delta S$  سیستم است یا جهان. با این حال، در ادبیات استاندارد شیمی فیزیک، نوشتن  $\Delta S$  بدون زیرنویس، همواره به معنای تغییرات آنتروپی «سیستم» است. اگر سؤال به دنبال آنتروپی جهان بود، به دلیل برگشت‌ناپذیر بودن روش ۲،  $\Delta S_{univ,2}$  بزرگتر از  $\Delta S_{univ,1}$  (که صفر است) می‌شد، اما برای سیستم، توابع حالت از مسیر مستقل‌اند. همچنین فرض شده است که گاز به صورت ایده‌آل رفتار می‌کند.

### تحلیل ابعادی و تله‌های یکاها (Dimensional Analysis)

واحد آنتروپی ژول بر کلوین ( $J/K$ ) است. تله اصلی در این سؤال محاسباتی نیست، بلکه مفهومی است. داوطلبان غالباً رابطه  $\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$  را با  $\frac{q_{irrev}}{T}$  خلط می‌کنند و می‌پندارند چون در مسیر ۲ گرمای کمتری نسبت به مسیر ۱ جذب می‌شود ( $q_1 > q_2$ )، پس حتماً آنتروپی سیستم در روش ۲ کمتر است. این یک خطای مهلک است؛ معادله  $\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T}$  به این معناست که برای محاسبه  $\Delta S$  هر مسیر برگشت‌ناپذیری، باید یک مسیر برگشت‌پذیر فرضی بین همان دو حالت اولیه و نهایی متصور شد.

### تفسیر هندسی و گرافیکی

در یک نمودار  $T-S$  (دما-آنتروپی) یا  $P-V$  (مسیرهای ۱ و ۲ هر دو روی یک ایزوترم (منحنی هم‌دما) از حجم اولیه به حجم ۲۰ لیتر حرکت می‌کنند و در یک نقطه نهایی به هم می‌رسند. اما مسیر ۳ (آدیاباتیکی) در نمودار  $P-V$  شیب تندتری نسبت به ایزوترم دارد و به زیر ایزوترم ۲۹۸ کلوین سقوط می‌کند. در حجم ثابت ۲۰ لیتر، نقطه‌ای که دمای کمتری دارد (مسیر ۳)، در نمودار در سطح آنتروپی پایین‌تری قرار می‌گیرد.

### پل ارتباطی

از منظر مکانیک آماری و رابطه بولتزمن ( $S = k_B \ln W$ )، تعداد کل ریزحالت‌های سیستم ( $W$ ) حاصل ضرب ریزحالت‌های فضایی ( $W_{pos}$ ) و ریزحالت‌های تکانه‌ای یا انرژی ( $W_{mom}$ ) است. در تمام این سه روش، حجم سیستم افزایش یافته، پس  $W_{pos}$  به یک اندازه برای هر سه روش می‌کند. در روش‌های ۱ و ۲ (هم‌دما)، چون انرژی جنبشی ذرات ثابت است،  $W_{mom}$  بی‌تغییر می‌ماند. اما در روش ۳، به دلیل افت دما (کاهش انرژی جنبشی)، تعداد میکروسیت‌های تکانه‌ای در دسترس ذرات ( $W_{mom}$ ) به شدت کاهش می‌یابد. در نتیجه کل ریزحالت‌ها و به تبع آن آنتروپی در روش ۳ کمتر از دو روش دیگر خواهد بود.

### بررسی سایر گزینه‌ها

- گزینه ۲ ( $1 > 2 > 3$ ): این گزینه اصلی‌ترین تله آموزشی طراح است. دانشجویی که تفاوت  $\Delta S$  سیستم با  $\Delta S$  جهان را درک نکرده باشد، یا تصور کند چون فرآیند ۲ برگشت‌ناپذیر است پس آنتروپی متفاوتی (کمتر) تولید می‌کند، این گزینه را انتخاب می‌کند.
- گزینه‌های ۳ و ۴: این گزینه‌ها بر پایه استدلال‌های کاملاً بی‌ربط بنا شده‌اند و نشان‌دهنده عدم درک بنیادین از اصل تابع حالت بودن آنتروپی و تأثیر افت دما در فرآیند بی‌دررو هستند.

### نکات تکمیلی

در طراحی راکتورها و موتورهای حرارتی (مانند چرخه کارنو)، درک این نکته ضروری است که انبساط آدیاباتیکی به دلیل عدم تبادل حرارت، کمترین افزایش آنتروپی را نسبت به سایر انبساط‌ها دارد (در آدیاباتیکی برگشت‌پذیر،  $\Delta S_{sys} = 0$  است که اصطلاحاً به آن فرآیند آیزنتروپیک می‌گویند). روش ۳ یک آدیاباتیکی برگشت‌ناپذیر است، لذا  $\Delta S_{sys}$  آن مثبت است (زیرا در آدیاباتیکی برگشت‌ناپذیر  $\Delta S_{sys} > 0$ )، اما همچنان از انبساط هم‌دما بسیار کمتر است.



### کادریهای جمع بندی

| ویژگی فرآیند انبساطی       | مسیر ۱ (همدمای برگشت پذیر)                           | مسیر ۲ (همدمای برگشت ناپذیر)  | مسیر ۳ (بی دررو برگشت ناپذیر) |
|----------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| تبادل گرما ( $q$ )         | $q_1 > 0$ (ماکزیمم)                                  | $q_2 > 0$ (همدمای برگشت پذیر) | $q_3 = 0$                     |
| کار انجام شده ( $w$ )      | $w_1 < 0$ (ماکزیمم کار)                              | $ w_2  <  w_1 $ و $w_2 < 0$   | $w_3 < 0$                     |
| تغییرات دما ( $\Delta T$ ) | صفر                                                  | صفر                           | منفی ( $T_f < T_i$ )          |
| تغییر آنتروپی سیستم        | $\Delta S_1 = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)$ | $\Delta S_2 = \Delta S_1$     | $\Delta S_3 < \Delta S_1$     |

### راه حل تستی

میان بر تستی: در آزمون دکتری نیازی به محاسبات طولانی نیست. کلید واژه اول: «تابع حالت». آنتروپی سیستم فقط تابع نقطه ابتدا و انتهاست. مسیر ۱ و ۲ هر دو گاز را همدمای از حجم اولیه به حجم ۲۰ لیتر می‌رسانند. پس بی‌درنگ نتیجه می‌گیریم  $\Delta S_1 = \Delta S_2$ . با نگاهی به گزینه‌ها متوجه می‌شویم که تنها گزینه ۱ شامل تساوی ( $1 = 2$ ) است! بنابراین در کمتر از ۵ ثانیه و بدون نیاز به تحلیل مسیر سوم، می‌توان گزینه صحیح را با اطمینان ۱۰۰٪ انتخاب کرد.

گزینه ۱) ۴.

### موضوع سوال

موضوع اصلی این سؤال، بررسی و مقایسه پتانسیل‌های ترمودینامیکی (انرژی آزاد هلمهولتز و انرژی آزاد گیبس) و ارتباط آن‌ها با کار قابل استخراج از یک سیستم فیزیکوشیمیایی است. این پرسش توانایی داوطلب را در تفکیک مفهوم «کار کل ماکزیمم» از «کار غیر انبساطی ماکزیمم» و درک اهمیت نسبی تغییرات حجم در فازهای چگال (مایع و جامد) می‌سنجد.

### پاسخ تشریحی

بر اساس اصول بنیادین ترمودینامیک، ماکزیمم کار قابل استخراج از یک سیستم در یک فرآیند همدمای، برابر با تغییرات انرژی آزاد هلمهولتز ( $A$ ) است. از سوی دیگر، اگر فرآیند علاوه بر همدمای بودن، در فشار ثابت نیز انجام شود (مانند انجماد آب در فشار یک اتمسفر)، ماکزیمم کار «غیر انبساطی» (یا کار مفید/اضافی مانند کار الکتریکی) برابر با تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $G$ ) خواهد بود. تعریف ترمودینامیکی این دو پارامتر به این صورت است:

$$G = A + pV$$

بنابراین، در فشار ثابت، تغییرات آن‌ها به شکل زیر با یکدیگر مرتبط می‌شود:

$$\Delta G = \Delta A + p\Delta V$$

$$\Delta A = \Delta G - p\Delta V$$

برای یافتن نسبت کار ماکزیمم ( $w_{max}$ ) به کار ماکزیمم غیر انبساطی ( $w_{add,max}$ )، باید کسر  $\frac{\Delta A}{\Delta G}$  را محاسبه کنیم. سیستم مورد بررسی، انجماد آب فوق‌سرد به یخ است. آب و یخ هر دو فازهای چگال (Condensed Phases) هستند. با استفاده از دانسیته‌های داده شده (حدود  $1 \text{ g/cm}^3$  برای آب و  $0.917 \text{ g/cm}^3$  برای یخ)، تغییر حجم مولی ( $\Delta V_m$ ) برای تبدیل یک مول آب ( $18 \text{ g}$ ) به یخ بسیار ناچیز و در حدود  $1.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (معادل  $1.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ ) است.

مقدار کار انبساطی ( $p\Delta V$ ) در فشار ۱ اتمسفر (حدود  $10^5 \text{ Pa}$ ) برابر خواهد بود با:

$$p\Delta V \approx 10^5 \times 1.6 \times 10^{-6} \approx 0.16 \text{ J/mol}$$

در مقابل، تغییرات انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) برای انجماد آب فوق‌سرد در  $-5^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، عددی به مراتب بزرگ‌تر است (حدود  $-110 \text{ J/mol}$  با استفاده از تقریب  $\Delta G \approx \Delta H_{fus} \frac{\Delta T}{T_m}$ ).

از آنجا که مقدار  $p\Delta V$  در برابر  $\Delta G$  کاملاً قابل صرف‌نظر کردن است ( $0.16 \text{ J} \ll 110 \text{ J}$ )، می‌توان با تقریب بسیار عالی نتیجه گرفت:

 $\Delta A \approx \Delta G$ 

در نتیجه، نسبت این دو کار ماکزیمم برابر با ۱ خواهد بود. طراح با دادن مقادیر دانسیته، در واقع قصد داشته نشان دهد که تغییرات حجم وجود دارد، اما داوطلب مسلط می‌داند که این تغییر حجم از نظر ترمودینامیکی در مقابل تغییرات آنتالپی و آنتروپی سیستم ناچیز است.

یکی از ظرافت‌های پنهان این سؤال، کلمه «فوق سرد» (Supercooled) است. انجماد آب در دمای ۵- درجه سانتی‌گراد یک فرآیند «برگشت‌ناپذیر» است. با این حال، چون  $A$  و  $G$  توابع حالت هستند، مقادیر  $\Delta A$  و  $\Delta G$  بین حالت اولیه (آب در ۵-) و نهایی (یخ در ۵-) کاملاً مستقل از مسیر بوده و ماکزیمم کار تئوری قابل استخراج را نشان می‌دهند، هرچند در عمل به دلیل برگشت‌ناپذیری، کار کمتری استخراج می‌شود.

## تحلیل ابعادی و تله‌های یکاها (Dimensional Analysis)

تله اصلی در این سؤال، درگیر شدن با اعداد دانسیته است. اگر داوطلب بخواهد  $p\Delta V$  را دقیق حساب کند، باید حتماً فشار را به پاسکال ( $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) و حجم را به متر مکعب تبدیل کند تا واحد نهایی ژول ( $J$ ) به دست آید. عدم هم‌ترازی واحدها می‌تواند منجر به تولید عدد بزرگی برای  $p\Delta V$  شده و داوطلب را به اشتباه بیندازد.

## تفسیر هندسی و گرافیکی

در یک نمودار  $G$  بر حسب  $P$  در دمای ثابت، شیب منحنی برابر با حجم سیستم است ( $(\frac{\partial G}{\partial P})_T = V$ ). برای فازهای مایع و جامد، این حجم بسیار کوچک است، بنابراین شیب نمودار تقریباً صفر بوده و با تغییرات جزئی فشار یا حجم، انحراف معناداری بین پتانسیل‌های  $G$  و  $A$  ایجاد نمی‌شود.

## پل ارتباطی

در سطح میکروسکوپی، تبدیل آب به یخ شامل بازآرایی پیوندهای هیدروژنی و تشکیل یک شبکه بلوری بازتابنده (هگزاگونال) است که منجر به کاهش جزئی دانسیته (افزایش حجم) می‌شود. با این حال، فاصله بین مولکولی در هر دو فاز مایع و جامد در مرتبه آنگستروم است. به همین دلیل، انجام کار روی محیط (جابجایی اتمسفر) نیازمند انرژی بسیار کمی در مقایسه با انرژی آزاد شده از تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر است.

## کادرهای جمع‌بندی

| تابع ترمودینامیکی | نماد | فرمول دیفرانسیلی  | نوع کار ماکزیمم مرتبط                     | شرایط اعتبار        |
|-------------------|------|-------------------|-------------------------------------------|---------------------|
| انرژی درونی       | $U$  | $dU = TdS - pdV$  | کار آدیاباتیک ماکزیمم                     | آنتروپی و حجم ثابت  |
| آنتالپی           | $H$  | $dH = TdS + Vdp$  | کار شفت (محور)                            | آنتروپی و فشار ثابت |
| انرژی هلمهولتز    | $A$  | $dA = -SdT - pdV$ | کار کل ماکزیمم ( $W_{max}$ )              | دمای ثابت           |
| انرژی گیبس        | $G$  | $dG = -SdT + Vdp$ | کار غیر انبساطی ماکزیمم ( $W_{add,max}$ ) | دما و فشار ثابت     |

## راه حل تستی

قانون طلایی فازهای چگال: در هر سؤالی که انتقال فاز بین جامد و مایع (یا دو فاز جامد) مطرح است، بلافاصله باید به یاد بیاورید که  $\Delta V \approx 0$  است. در نتیجه ترم  $p\Delta V$  حذف شده و توابع هم‌خانواده با یکدیگر برابر می‌شوند ( $\Delta H \approx \Delta U$  و  $\Delta G \approx \Delta A$ ). با دانستن این تکنیک، به محض دیدن کلمه «انجماد آب»، محاسبات دانسیته را کاملاً نادیده گرفته و در کمتر از ۳ ثانیه گزینه ۱ را انتخاب می‌کنید.

گزینه ۴) .۵

## موضوع سوال

موضوع اصلی این سؤال، تسلط بر «معادلات حالت ترمودینامیکی» و استخراج روابط بین مشتقات توابع حالت با استفاده از روابط ماکسول است. طراح به دنبال یافتن یک بیان جایگزین برای وابستگی دمایی حجم در فشار ثابت (که مستقیماً با ضریب انبساط حرارتی مرتبط است) برحسب تغییرات هم‌دمای آنتالپی با فشار است.



### پاسخ تشریحی

برای حل این مسئله، از معادله بنیادین آنتالپی ( $H$ ) آغاز می‌کنیم. در یک سیستم بسته با قابلیت انجام کار حجمی، تغییرات آنتالپی به صورت زیر است:

$$dH = TdS + Vdp$$

برای یافتن ارتباط آنتالپی با فشار در دمای ثابت، از طرفین این رابطه نسبت به فشار ( $p$ ) مشتق جزئی در دمای ثابت ( $T$ ) می‌گیریم:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

در این مرحله، ترم  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  مستقیماً قابل اندازه‌گیری نیست. برای جایگزینی آن، از روابط ماکسول استفاده می‌کنیم. رابطه ماکسول مرتبط با تغییرات فشار و دما، از دیفرانسیل کامل انرژی آزاد گیبس ( $dG = -SdT + Vdp$ ) استخراج می‌شود:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

با جایگذاری این تساوی در معادله اول، به یکی از مهم‌ترین معادلات حالت ترمودینامیکی می‌رسیم:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

اکنون کافی است این معادله را برای یافتن  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  بازآرایی کنیم:

$$T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

با تقسیم طرفین بر دما ( $T$ )، دقیقاً به عبارت گزینه ۴ می‌رسیم:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

این معادله یک رابطه کاملاً دقیق و ترمودینامیکی است که برای هر ماده‌ای (گاز ایده‌آل، گاز حقیقی، مایع یا جامد) در یک سیستم بسته تحت کار مکانیکی  $P-V$  صدق می‌کند. برای یک گاز ایده‌آل، به دلیل عدم وجود برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی،  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$  است. اگر این شرط را در رابطه قرار دهیم، به  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T}$  می‌رسیم که دقیقاً معادل رفتار گاز ایده‌آل ( $V = \frac{nRT}{p}$ ) است.

### تحلیل ابعادی و تله‌های یکاها (Dimensional Analysis)

یکی از قدرتمندترین ابزارها در فیزیک، تحلیل ابعادی است. طرف چپ معادله  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  دارای واحد  $\frac{m^3}{K}$  است.

در طرف راست، ترم  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  واحدی معادل با  $\frac{J}{Pa}$  دارد. از آنجا که  $1 J = 1 Pa \cdot m^3$ ، واحد این ترم دقیقاً متر مکعب ( $m^3$ ) - معادل حجم) است.

بنابراین واحد  $\frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  برابر با  $\frac{m^3}{K}$  خواهد بود که دقیقاً با واحد طرف چپ و واحد ترم  $\frac{V}{T}$  هم‌خوانی کامل دارد.

## درسنامه مروری شیمی فیزیک

### ۱. ترمودینامیک شیمیایی (کلاسیک و تعادلات)

ترمودینامیک ماکروسکوپی، پایه و اساس درک پایداری فازها و جهت گیری واکنش های شیمیایی است. تسلط بر مشتق گیری جزئی و روابط ماکسول در این بخش الزامی است.

#### معادلات بنیادین و پتانسیل های ترمودینامیکی

چهار معادله بنیادین، ستون فقرات ترمودینامیک هستند. به کمک این معادلات و روابط ماکسول می توان هر مشتق ترمودینامیکی را به پارامترهای قابل اندازه گیری ( $p, V, T, C_p, \alpha, \kappa_T$ ) تبدیل کرد.

| پتانسیل ترمودینامیکی   | معادله دیفرانسیل بنیادین | متغیرهای طبیعی | کاربرد در محاسبه کار ماکزیمم |
|------------------------|--------------------------|----------------|------------------------------|
| انرژی درونی ( $U$ )    | $dU = TdS - pdV$         | $S, V$         | کار آدیاباتیک                |
| آنتالپی ( $H$ )        | $dH = TdS + Vdp$         | $S, p$         | کار شفت                      |
| انرژی هلمهولتز ( $A$ ) | $dA = -SdT - pdV$        | $T, V$         | کل کار ماکزیمم ( $W_{max}$ ) |
| انرژی گیبس ( $G$ )     | $dG = -SdT + Vdp$        | $T, p$         | کار غیرانبساطی ماکزیمم       |

نکات طلایی ترمودینامیک:

- فشار درونی ( $\pi_T$ ): نشان دهنده نیروهای جاذبه بین مولکولی است. برای گاز ایده آل برابر صفر و برای گازهای حقیقی از رابطه  $\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$  محاسبه می شود.

- ظرفیت های گرمایی: ظرفیت گرمایی همواره مقداری مثبت است. رابطه بین ظرفیت های گرمایی به صورت  $C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$  است. در تعادل فاز، ظرفیت گرمایی اشباع ( $C_S$ ) می تواند مقداری منفی داشته باشد (مانند بخار آب در دماهای بالا).

- معادله وانت هوف: برای بررسی وابستگی دمایی ثابت تعادل به کار می رود:  $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$ . برای واکنش های گرماده، با افزایش دما ثابت تعادل کاهش می یابد ( $\frac{dK}{dT} < 0$ ).

### ۲. سینتیک شیمیایی و دینامیک واکنش ها

سینتیک شیمیایی به بررسی نرخ و مکانیسم واکنش ها می پردازد. در مقطع دکتری، تمرکز بر روی واکنش های پیچیده و نظریه های میکروسکوپی سرعت است.

#### نظریه برخورد (Collision Theory)

نرخ برخورد در گازها به سطح مقطع هندسی، سرعت ذرات و چگالی آن ها وابسته است.

- فرکانس برخورد (تراکم برخورد): برای دو گونه متفاوت  $A$  و  $B$ ، فرکانس برخورد در واحد حجم از رابطه  $Z_{AB} = \sigma_{AB} \bar{v}_{rel} N_A^A [A][B]$  به دست می آید.

- سرعت نسبی: برابر است با  $\bar{v}_{rel} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$  که  $\mu$  جرم کاهش یافته ذرات است.

#### سینتیک واکنش های پیچیده

- واکنش های متوالی ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ): حداکثر غلظت گونه واسطه ( $B$ ) زمانی رخ می دهد که سرعت تولید با سرعت مصرف برابر

شود. زمان ماکزیمم  $t_{max} = \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2}$  و غلظت ماکزیمم  $[B]_{max} = [A] \cdot \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{k_1}{k_1 - k_2}}$  است.

- تقریب حالت پایا (SSA): زمانی معتبر است که واسطه بسیار واکنش پذیر باشد ( $k_2 \gg k_1$ ). در این حالت فرض می شود

$$\frac{d[B]}{dt} \approx 0$$

### ۳. ترمودینامیک آماری

این بخش پل ارتباطی میان رفتار میکروسکوپی ذرات منفرد و خواص ماکروسکوپی توده ماده است.



## هنگردهای آماری (Ensembles)

سیستم‌های ماکروسکوپیک را می‌توان با استفاده از مجموعه‌های آماری مدل‌سازی کرد.

| نوع هنگرد   | متغیرهای ثابت | تابع پارش (Partition Function)                    | ارتباط با ترمودینامیک |
|-------------|---------------|---------------------------------------------------|-----------------------|
| میکروکانونی | $N, V, E$     | $\Omega(N, V, E)$                                 | $S = k_B \ln \Omega$  |
| کانونی      | $N, V, T$     | $Q(N, V, T) = \sum e^{-E_i/k_B T}$                | $A = -k_B T \ln Q$    |
| کانونی بزرگ | $\mu, V, T$   | $\Xi(\mu, V, T) = \sum e^{N\mu/k_B T} Q(N, V, T)$ | $pV = k_B T \ln \Xi$  |

## قوانین پایه در مکانیک آماری:

- تابع پارش مولکولی ( $q$ ): توزیع ذرات در ترازهای انرژی را نشان می‌دهد و شامل سهم‌های انتقالی، چرخشی، ارتعاشی و الکترونی است  $(q = q_{tr} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib} \cdot q_{elec})$ .

- تمایزپذیری: برای ذرات تمیزناپذیر (مثل مولکول‌های یک گاز)، تابع پارش کل به صورت  $Q = \frac{q^N}{N!}$  نوشته می‌شود. مخرج  $N!$  برای رفع پارادوکس گیبس ضروری است.

## ۴. شیمی کوانتومی

شیمی کوانتومی بر اساس حل معادله شرودینگر و اعمال عملگرهای ریاضی بر توابع موج استوار است.

## سیستم‌های مدل کوانتومی

- ذره در جعبه یک‌بعدی: انرژی ترازها گسسته بوده و از رابطه  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$  به دست می‌آید. انرژی نقطه صفر (Zero-Point Energy) مربوط به  $n = 1$  است و هرگز صفر نمی‌شود.

- نوسانگر هماهنگ: مدل پایه برای ارتعاشات مولکولی است. انرژی ترازها برابر  $E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu$  است. قواعد انتخاب برای انتقال ارتعاشی مجاز  $\Delta v = \pm 1$  است.

- روتور صلب: مدل پایه برای چرخش مولکولی است. انرژی ترازها برابر  $E_J = BJ(J+1)$  است که در آن  $B$  ثابت چرخشی است. قاعده انتخاب  $\Delta J = \pm 1$  است.

## اصطلاحات طیفی (Term Symbols)

برای تعیین حالات الکترونی اتم‌ها و مولکول‌ها استفاده می‌شود.

- نماد کلی اتمی به صورت  $^{2S+1}L_J$  است.
- برای انتقال‌های الکترونی اتمی، قواعد انتخاب شامل  $\Delta S = 0$ ،  $\Delta L = \pm 1$  و  $\Delta J = 0, \pm 1$  (به جز  $0 \rightarrow 0$ ) است.



## ۱. خلاصه مرور شب امتحان (بمب‌های ترمودینامیک و سینتیک)

- فشار درونی ( $\pi_T$ ): مشتق انرژی درونی به حجم در دمای ثابت. برای گاز ایده‌آل صفر است. از رابطه  $\pi_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p$  به دست می‌آید.
  - مشتقات مرتبه دوم آنتروپی: مشتق دوم آنتروپی در فشار ثابت، تابعی از مشتق ظرفیت گرمایی نسبت به دماست. همواره مراقب علامت منفی در این مشتق‌گیری کسری باشید:  $\left( \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial c_p}{\partial T} \right)_p - \frac{c_p}{T^2}$ .
  - توابع حالت و آنتروپی: تغییر آنتروپی سیستم (تأکید می‌شود: سیستم) فقط به نقطه ابتدا و انتها وابسته است. در انبساط‌های هم‌دما به یک حجم ثابت،  $\Delta S$  سیستم فارغ از برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر بودن مسیر، برابر است.
  - کار ماکزیمم و فازهای چگال: در تبدیل فاز جامد-مایع، تغییر حجم مولی ( $\Delta V$ ) صفر فرض می‌شود. در نتیجه ترم  $P\Delta V$  ناچیز شده و کار کل ماکزیمم ( $\Delta A$ ) با کار غیرانبساطی ماکزیمم ( $\Delta G$ ) تقریباً برابر می‌شود (نسبت ۱ به ۱).
  - تحلیل ابعادی: در معادلات حالت پیچیده ترمودینامیکی (مثل یافتن رابطه  $\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$ )، چک کردن واحد گزینه‌ها سریع‌ترین راه برای خط زدن فرمول‌های بی‌معنی است.
  - معادله وانت‌هوف: برای واکنش گرماده ( $\Delta H < 0$ )، شیب نمودار  $\ln K$  در برابر  $1/T$  مثبت است، اما شیب تغییرات  $K$  در برابر  $T$  منفی است (با افزایش دما، ثابت تعادل کاهش می‌یابد).
  - سینتیک متوالی ( $A \rightarrow B \rightarrow C$ ): حداکثر غلظت گونه واسطه از رابطه نمایشی  $[B]_{max} = [A] \cdot \left( \frac{k_1}{k_1 + k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_1 + k_2}}$  محاسبه می‌شود. اگر  $k_1 = k_2$ ، غلظت ماکزیمم برابر  $[A]/e$  خواهد بود.
  - نظریه برخورد: نرخ برخورد ( $Z_{AB}$ ) الزاماً به سه عامل هندسه ( $\sigma_{AB}$ )، دینامیک ( $\bar{v}_{rel}$ ) و مجذور چگالی ذرات ( $N_A^2$ ) وابسته است.
  - قانون فاز گیبس: برای واکنش‌های تجزیه ناهمگن که محدودیت غلظتی بین فازها وجود ندارد، تعداد اجزا همواره ۲ و درجه آزادی ۱ است (نظیر تجزیه هیدرات‌ها).
  - تغییر فاز و پتانسیل شیمیایی: فازی که آنتروپی مولی بیشتری دارد (مثل مایع نسبت به جامد)، با افزایش دما با سرعت بیشتری پتانسیل شیمیایی خود را از دست داده و پایدارتر می‌شود.
۲. روندشناسی آزمون دکترای شیمی (Trend Analysis)
- در بررسی سؤالات ۲۶ تا ۴۰ شیمی فیزیک، رویکرد طراحان بسیار هوشمندانه و بر پایه مفاهیم عمیق ریاضی-فیزیکی بوده است.
- وزن بالای حساب دیفرانسیل: حدود ۳۰ درصد سؤالات (نظیر سؤالات ۲۶، ۲۷، ۳۰، ۳۶، ۳۷) نیازمند تسلط بر مشتق‌گیری جزئی، یافتن نقاط اکسترمم و استفاده از روابط ماکسول بوده‌اند.
  - تأکید بر تفاوت مسیرها و حالت‌ها: طراحان علاقه ویژه‌ای به ارزیابی درک داوطلب از برگشت‌پذیری و مفاهیمی نظیر آنتروپی جهان و سیستم نشان داده‌اند.
  - ترکیب شیمی و هندسه: استفاده از معادلات تجربی (مانند سؤال ۳۵) و تبدیل آن‌ها به مفاهیم ترمودینامیکی، نشان‌دهنده شیفت آزمون از حفظیات به سمت تحلیل مدل‌های ریاضی در مهندسی شیمی و شیمی فیزیک است.