

به نام یزدان پاک

همه سوال های

دکترای تخصصی (Ph.D)

شیمی کاربردی

۱۴۰۴-۱۴۰۵

گردآورندگان

گروه مولفین پردازش

فهرست مطالب

جدول فراوانی

مقدمه تحلیلی

پیش گفتار ۷

آزمون دکترای شیمی کاربردی ۱۴۰۴

۱۱.....	کنترل دستگاه‌ها و گسترش شیمی از آزمایشگاه به صنعت.....
۱۴.....	پاسخ‌نامه کنترل دستگاه‌ها و گسترش شیمی از آزمایشگاه به صنعت.....
۳۳.....	درسنامه مروری کنترل دستگاه‌ها و گسترش شیمی از آزمایشگاه به صنعت.....
۳۵.....	واکنش‌گاه‌های شیمیایی.....
۳۸.....	پاسخ‌نامه واکنش‌گاه‌های شیمیایی.....
۵۶.....	درسنامه مروری واکنش‌گاه‌های شیمیایی.....
۵۸.....	شیمی تجزیه پیشرفته.....
۶۱.....	پاسخ‌نامه شیمی تجزیه پیشرفته.....
۸۰.....	درسنامه مروری شیمی تجزیه پیشرفته.....

آزمون دکترای شیمی کاربردی ۱۴۰۵

۸۱.....	کنترل دستگاه‌ها و گسترش شیمی از آزمایشگاه به صنعت.....
۸۳.....	پاسخ‌نامه کنترل دستگاه‌ها و گسترش شیمی از آزمایشگاه به صنعت.....
۱۰۷.....	درسنامه مروری کنترل دستگاه‌ها و گسترش شیمی از آزمایشگاه به صنعت.....
۱۰۸.....	واکنش‌گاه‌های شیمیایی.....
۱۱۰.....	پاسخ‌نامه واکنش‌گاه‌های شیمیایی.....
۱۲۸.....	درسنامه مروری واکنش‌گاه‌های شیمیایی.....
۱۳۰.....	شیمی تجزیه پیشرفته.....
۱۳۲.....	پاسخ‌نامه شیمی تجزیه پیشرفته.....
۱۵۳.....	درسنامه مروری شیمی تجزیه پیشرفته.....
۱۵۵.....	واژه‌نامه.....
۱۶۳.....	ضمایم.....
۱۷۱.....	منابع.....

**جدول بودجه‌بندی و تحلیل فراوانی سوالات آزمون دکتری تخصصی شیمی کاربردی بر اساس داده‌های آزمون‌های ۶ ساله
(۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵)**

جدول ۱: توزیع کلی سوالات آزمون دکتری شیمی کاربردی به تفکیک درس و سال (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵)

عنوان درس امتحانی	۱۴۰۰	۱۴۰۱	۱۴۰۲	۱۴۰۳	۱۴۰۴	۱۴۰۵	مجموع ۶ سال	میانگین سالانه
واکنش‌گاه‌های شیمیایی (سینتیک و طراحی راکتور)	۱۵	۱۸	۲۰	۲۰	۲۰	۱۵	۱۰۸	۱۸
کنترل دستگاه‌ها و ابزار دقیق	۱۰	۱۰	۷	۸	۸	۶	۴۹	۸٫۲
گسترش شیمی از آزمایشگاه به صنعت و طراحی آزمایش	۱۰	۷	۸	۷	۷	۹	۴۸	۸
شیمی تجزیه پیشرفته و دستگاهی	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۵	۶۵	۱۰٫۸
مجموع کل سوالات	۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۲۷۰	۴۵

جدول ۲: تحلیل فراوانی و بودجه‌بندی مباحث درس واکنش‌گاه‌های شیمیایی

سرفصل / مبحث تخصصی	۱۴۰۰	۱۴۰۱	۱۴۰۲	۱۴۰۳	۱۴۰۴	۱۴۰۵	مجموع	درصد فراوانی
مبانی سینتیک، مرتبه، انرژی فعال‌سازی و وابستگی دمایی	۲	۲	۳	۲	۳	۲	۱۴	۱۳٫۰٪
راکتورهای تک‌فاز ایده‌آل (ناپیوسته، CSTR و PFR) و موازنه جرم	۴	۵	۵	۵	۴	۳	۲۶	۲۴٫۱٪
شبکه‌ها و چیدمان راکتورها (سری، موازی و مقایسه حجم)	۳	۴	۳	۴	۴	۳	۲۱	۱۹٫۴٪
واکنش‌های چندگانه (موازی، سری، زنجیری و گزینش‌پذیری)	۳	۳	۳	۳	۳	۲	۱۷	۱۵٫۷٪
راکتورهای با جریان برگشتی (Recycle) و اتوکاتالیستی	۱	۲	۲	۲	۲	۱	۱۰	۹٫۳٪
سیستم‌های گازی با تغییر حجم و ضرایب انبساط (EA)	۱	۱	۲	۲	۲	۱	۹	۸٫۳٪
راکتورهای ناپایده‌ال، توزیع زمان اقامت (RTD) و اثرات انتقال جرم	۱	۱	۲	۲	۲	۳	۱۱	۱۰٫۲٪

جدول ۳: تحلیل فراوانی و بودجه‌بندی مباحث درس کنترل دستگاه‌ها و گسترش شیمی به صنعت

سرفصل / مبحث تخصصی	۱۴۰۰	۱۴۰۱	۱۴۰۲	۱۴۰۳	۱۴۰۴	۱۴۰۵	مجموع	درصد فراوانی
مدل‌سازی دینامیکی و سیستم‌های درجه اول و دوم	۴	۳	۳	۳	۲	۱	۱۶	۱۶٫۵٪
تابع تبدیل، خطای ماندگار و مشخصه‌های کنترلرها (P, PI, PD, PID)	۳	۴	۳	۳	۳	۲	۱۸	۱۸٫۶٪

سرفصل / مبحث تخصصی	۱۴۰۰	۱۴۰۱	۱۴۰۲	۱۴۰۳	۱۴۰۴	۱۴۰۵	مجموع	درصد فراوانی
جبر بلوک دیاگرام‌ها، مکان ریشه‌ها، فیدبک و فیدفوروارد	۲	۲	۱	۲	۲	۱	۱۰	۱۰,۳٪
شیرهای کنترل، عملکرد ایمن (Fail-Safe) و پاسخ فرکانسی	۱	۱	۰	۱	۱	۲	۶	۶,۲٪
طراحی آزمایش به روش فاکتوریل کامل، جزئی و رویه پاسخ	۴	۳	۴	۴	۴	۰	۱۹	۱۹,۶٪
آنالیز واریانس (ANOVA)، رگرسیون، خطاها و آزمون‌های آماری	۲	۲	۲	۱	۱	۰	۸	۸,۲٪
تحلیل ابعادی، تشابه دینامیکی، اعداد بی بعد و میکسینگ	۲	۱	۲	۲	۲	۳	۱۲	۱۲,۴٪
اصول بزرگ‌نمایی (Scale-up)، پایلوت پلنت و انتقال حرارت/جرم	۲	۱	۰	۰	۰	۵	۸	۸,۲٪

جدول ۴: تحلیل فراوانی و بودجه‌بندی مباحث درس شیمی تجزیه پیشرفته

سرفصل / مبحث تخصصی	۱۴۰۰	۱۴۰۱	۱۴۰۲	۱۴۰۳	۱۴۰۴	۱۴۰۵	مجموع	درصد فراوانی
تعدادلات اسید-باز، تیتراسیون‌ها، بافرها و حلالیت رسوبات	۳	۲	۲	۲	۲	۳	۱۴	۲۱,۵٪
روش‌های الکتروشیمیایی (ولتامتری، پلاروگرافی، پتانسیومتری و کولومتری)	۲	۲	۱	۳	۳	۳	۱۴	۲۱,۵٪
طیف‌سنجی مولکولی (UV-Vis, FT-IR, NMR, Raman و فلوئورسانس)	۲	۳	۳	۲	۲	۳	۱۵	۲۳,۱٪
طیف‌سنجی اتمی (AAS, ICP-AES/OES, AFS و تداخلات)	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۶	۹,۲٪
روش‌های جداسازی و کروماتوگرافی (GC, HPLC, TLC و ون دیمتر)	۲	۲	۳	۲	۲	۵	۱۶	۲۴,۶٪

جدول ۵: مهم‌ترین الگوهای مفهومی و پرتکرار مباحث در آزمون‌های ۱۴۰۴ و ۱۴۰۵

درس	الگوهای پرتکرار و مباحث کلیدی تثبیت‌شده در دو سال اخیر ۲+
واکنش‌گاه‌های شیمیایی	واکنش‌های کاتالیستی با تغییر مرتبه، بهینه‌سازی توالی راکتورها بر پایه نمودارهای لوشیل، گزینش‌پذیری واکنش‌های موازی با درجات متفاوت، و اثر تغییر حجم در راکتورهای CSTR گازی.
کنترل و گسترش شیمی	طراحی فاکتوریل 2^{k-p} و تعیین واژه‌های معرف، عملکرد Fail-Safe شیرهای کنترلی (Air-to-Open)، تحلیل زمان مرده در بزرگ‌نمایی و تشابه دینامیکی همزن‌ها با حفظ عدد توان و توان ویژه.
شیمی تجزیه پیشرفته	کاربرد GC-MS در آنالیز ترکیبات فرار (اسانس‌ها و VOCs)، تلفیق قانون بیر-لامبرت با تعدادلات pK_a ، مقایسه الکترولیز توده به عنوان روش مطلق با روش‌های نسبی، و تحلیل اثر قدرت یونی و لیگاند بر حلالیت رسوبات.

مقدمه تحلیلی بر روند شش ساله آزمون‌های دکترای تخصصی شیمی کاربردی (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵)

بررسی و واکاوی محتوایی دفترچه‌های آزمون ورودی دکترای تخصصی شیمی کاربردی در طول دوره شش ساله (۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵) نشان می‌دهد که این آزمون تحولی عمیق و هوشمندانه را پشت سر گذاشته است. برخلاف سال‌های نخست که سؤالات عمدتاً متکی بر حفظیات، فرمول‌های کلیشه‌ای و محاسبات طولانی جبری بودند، جریان طراحی در سال‌های اخیر به‌وضوح به‌سوی «درک فیزیکی و مفهومی»، «بینش تحلیلی بر پایه هندسه نمودارها» و «تلفیق مستقیم نتایج آزمایشگاهی با واقعیت‌های صنعتی و فرایندی» هدایت شده است. هدف از این مقدمه، ارائه یک نقشه راه استراتژیک برای شناخت الگوهای فکری طراحان و هدایت بهینه توان ذهنی داوطلبان به سمت مباحث با بالاترین بازدهی است.

۱. مباحث ماندگار و پر تکرار (هسته اصلی و بنیادین آزمون)

در تمامی این ۶ سال، مفاهیم زیر بدون کمترین نوسان، ستون فقرات دفترچه تخصصی را شکل داده‌اند و داوطلب باید بر آن‌ها تسلط مطلق مفهومی داشته باشد:

- **در درس واکنش‌های شیمیایی:** تحلیل و بهینه‌سازی توالی راکتورهای پیوسته (PFR و $CSTR$) برای درجات واکنش مختلف؛ رفتار راکتورهای اتوکاتالیتی و تعیین نقطه بیشینه سرعت؛ گزینش‌پذیری ($Selectivity$) و کنترل توزیع محصولات در واکنش‌های موازی و رقابتی بر پایه تنظیم بهینه دما و غلظت؛ واکنش‌های گازی دارای تغییر حجم و استفاده صحیح از ضریب انبساط حجمی (ϵ_A).
- **در درس کنترل دستگاه‌ها و گسترش شیمی از آزمایشگاه به صنعت:** تشخیص رفتار سیستم‌های درجه اول و دوم، محاسبه بهره (K)، ضریب میرایی (ζ) و زمان‌های مشخصه از روی منحنی‌های پاسخ پله ($Step Response$)؛ مقایسه کارکرد ترم‌های کنترلی (P ، I ، D) با تأکید بر نقش عملگر انتگرالی در حذف قطعی خطای ماندگار ($Off-set$)؛ اصول طراحی آزمایش‌های فاکتوریل دوسطحی (2^k)، تفکیک مفهوم اثر ($Effect$) از ضریب رگرسیون (β) و قواعد حاکم بر طرح‌های کسری (2^{k-p})؛ کاربرد اعداد بی‌بعد (رینولدز، توان، فرود) در اختلاط و تشابه هیدرودینامیکی.
- **در درس شیمی تجزیه پیشرفته:** تعادلات پیچیده حلالیت رسوبات در حضور اثر قدرت یونی ($Salting-in$) و عوامل کمپلکس‌دهنده ($Masking$)؛ الکتروشیمی تجزیه، ولتامتری روبش خطی و چرخه‌ای، تقریب تافل در انحلال آندی فازهای جامد و تمایز روش‌های مطلق (کولومتری) از روش‌های نسبی؛ اسپکتروفوتومتری و تلفیق قانون بیر-لامبرت با تعادلات تفکیک اسیدی شناساگرها (pK_a)؛ مقایسه گزینش‌پذیری و حساسیت دستگاه‌های طیف‌سنجی اتمی و مولکولی و روش‌های کالیبراسیون استاندارد داخلی.

۲. چرخش پارادایم طراحان: از محاسبات مکانیکی به مهندسی فرایند و درک فیزیکی

مقایسه سیر سؤالات از سال ۱۴۰۰ تا آزمون‌های ۱۴۰۴ و ۱۴۰۵ نمایانگر سه چرخش استراتژیک در شیوه سنجش داوطلبان است:

۱. **انتقال از انتگرال‌گیری‌های طولانی به استدلال بر پایه هندسه نمودارها:** در سال‌های اولیه، سؤالات راکتور عمدتاً نیازمند فرمول‌نویسی‌های جبری زمان‌بر برای راکتورهای ناپیوسته بودند. در آزمون‌های اخیر، طراحان به‌جای فرمول، نمودارهای معکوس سرعت ($1/-r_A$) یا سرعت بر حسب تبدیل را در اختیار داوطلب قرار می‌دهند تا توانایی وی در تطابق مساحت مستطیل ($CSTR$) با سطح زیر منحنی (PFR) و تشخیص نقاط شکست بهینه برای چیدمان راکتورها را بدون نیاز به ماشین‌حساب بسنجند.
۲. **ارتقای مباحث از «تئوری محض کنترل» به «کنترل فرایندی و ایمنی صنعتی»:** در سال‌های اخیر، سؤالات کنترل دیگر محدود به جبر بلوک دیاگرام‌های مجرد نیست؛ بلکه مستقیماً با فرایندهای ملموس نظیر ستون‌های تقطیر، مبدل‌های حرارتی بخار و بویلرها درگیر شده است. مفاهیمی چون فلسفه طراحی ایمن در مواجهه با قطعی هوا ($Air-to-Open$ یا $Fail-Closed$)، پدیده زمان مرده ($Dead Time$) به عنوان عامل اصلی ناپایداری در بزرگ‌نمایی و اثر بهره بر پایداری لوپ‌های کنترلی به پرسش‌های ثابت تبدیل شده‌اند.

۳. تغییر نگاه به شیمی تجزیه از «تحلیل سنتی محلول‌ها» به «جداسازی ابزاری و تکنیک‌های پیوندخورده (Hyphenated)»: در شیمی تجزیه پیشرفته، روند طراحی به سمت ردیابی و شناسایی آلاینده‌های فرار، اسانس‌های گیاهی، فرمولاسیون‌های دارویی و نمونه‌های بیولوژیکی سوق یافته است. پرسش پیرامون چرایی برتری *GC-MS* بر *HPLC* در آنالیز ترکیبات فرار و یا مقایسه منابع یونش و آشکارسازها نمونه‌ای از این چرخش به سمت کاربردهای مدرن است.

۳. بررسی بسامد دیدگاه‌ها، تئوری‌های مرجع و دانشمندان اثرگذار
با واکاوی ادبیات سؤالات در این ۶ سال، دیدگاه‌های بنیادین چند تن از چهره‌های شاخص این علوم بالاترین بسامد و نفوذ را در متن آزمون به نمایش می‌گذارند:

- اکتاو لون‌شپیل (*Octave Levenspiel*): دیدگاه هندسی و نموداری لون‌شپیل حاکم مطلق بر بخش واکنش‌گاه‌های شیمیایی است. مفاهیمی چون تحلیل نمودارهای $\ln(-r_a)$ ، مقایسه کارایی مساحت مستطیلی با مساحت زیر منحنی، و راهکارهای تماسی در واکنش‌های موازی برگرفته از الگوی فکری این دانشمند است. تسلط بر «منطق چشمی» لون‌شپیل کلید حل نیمی از تست‌های راکتور است.
- جرج باکس و داگلاس مونتگومری (*George Box & Douglas Montgomery*): در بخش گسترش شیمی و کمومتریکس، رد پای الگوی فکری باکس در روش‌شناسی رویه پاسخ (*RSM*) و منطق کتاب مونتگومری در طراحی فاکتوریل کاملاً مشهود است. سؤالات مربوط به روابط معرف (*Defining Relations*)، تفکیک اثرات تداخلی از اثرات اصلی و تحلیل نقاط مرکزی همگی بر اساس چارچوب مدون مونتگومری طراحی می‌شوند.
- پیتر هاریوت (*Peter Harriott*) و داندل کافانوف (*Donald Coughanowr*): رویکرد کتاب‌های کافانوف و هاریوت در نحوه طرح سؤالات کنترل به‌وضوح دیده می‌شود؛ تحلیل فیزیکی فرایندهای حرارتی و سطح مایعات بر حسب متغیرهای انحرافی و ساده‌سازی آن‌ها به مدل استاندارد *FOPDT* (سیستم درجه اول با تأخیر زمانی) دیدگاه مسلط این بخش است.
- آلن بارد (*Allen J. Bard*) و داگلاس اسکوگ (*Douglas Skoog*): در شیمی تجزیه پیشرفته، مرجعیت فکری معادله باتلر-ولمر و رفتار ولتامتری برگرفته از کتاب الکتروشیمی بارد، و معیارهای ارزیابی دستگاهی، قواعد انتخاب نوری و ارقام شایستگی تحلیلی برگرفته از ادبیات استاندارد اسکوگ است.

۴. جمع‌بندی استراتژیک برای موفقیت در آزمون

داوطلب پیشرو برای کسب بالاترین تراز در دفترچه تخصصی شیمی کاربردی باید زمان مطالعه خود را بر پایه این سه اصل طلایی سازمان‌دهی کند:

۱. پرهیز از حفظیات بدون پشتوانه فیزیکی: تمام فرمول‌های سینتیک و کنترل را با واحدهای ابعادی و نمودارهای گرافیکی متناظر آن‌ها به خاطر بسپارید.
۲. تسلط بر میان‌برهای چشمی و هندسی: یادگیری تکنیک‌هایی نظیر قاعده میسون در بلوک دیاگرام‌ها، روش ضرب واژه‌ها در طرح‌های کسری و قوانین سرانگشتی در نمودارهای لون‌شپیل زمان پاسخ‌گویی را به کمتر از نصف تقلیل می‌دهد.
۳. تمرکز بر نقاط اتصال آزمایشگاه به صنعت: همیشه از خود بپرسید: «اگر این پارامتر یا ظرفیت راکتور در مقیاس صنعتی ۱۰۰۰ برابر شود، چه بلایی بر سر انتقال حرارت، اختلاط، پایداری و گزینش‌پذیری می‌آید؟» این همان زاویه دیدی است که طراحان آزمون دکتری به دنبال آن هستند.

پیش‌گفتار و راهنمای جامع مجموعه

گستره علوم کاربردی و به‌ویژه مهندسی و شیمی کاربردی، عرصه تلاقی دانش بنیادین آزمایشگاهی با واقعیت‌های ملموس و پیچیده صنعتی است. آزمون ورودی دکترای تخصصی (Ph.D) در این رشته، نه صرفاً ابزاری برای سنجش حافظه و محفوظات فرمولی، بلکه محکی جدی برای ارزیابی «درک عمیق فیزیکی»، «بینش تحلیلی بر پایه هندسه و نمودارها» و «توانایی مدل‌سازی و توسعه مقیاس (Scale-up)» از مقیاس میکرو به ماکرو است. کتاب پیش‌رو، حاصل تلاشی منسجم، علمی و نقادانه توسط **گروه مؤلفین پردازش** است که با هدف پاسخ به نیازهای پژوهشگران، دانشجویان ممتاز و داوطلبان آزمون دکتری تخصصی شیمی کاربردی تدوین و سامان‌دهی شده است.

تحلیل و واکاوی محتوایی آزمون‌های چند سال اخیر، به‌ویژه ادوار ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵، گویای یک دگرگونی راهبردی و چرخش پارادایم در سبک طراحی سوالات است؛ رویکردی که در آن انتگرال‌گیری‌های مکانیکی و جبری طولانی‌مدت، جای خود را به تحلیل‌های چشمی و هندسی (نظیر نمودارهای لون‌شپیل)، اصول تشابه دینامیکی، ملاحظات ایمنی فرآیندی و استراتژی‌های مدرن آنالیز دستگاهی داده‌اند. مجموعه حاضر، با درک کامل این تغییر پارادایم، چارچوبی نو و استاندارد را برای حل، تحلیل و آموزش پایه‌ریزی کرده است.

ساختار ساختارمند و اجزای مجموعه

محتوای اثر بر اساس آخرین سرفصل‌ها و آزمون‌های تحصیلات تکمیلی، دفترچه‌های تخصصی سال‌های ۱۴۰۴ و ۱۴۰۵ را به‌طور کامل پوشش داده و هر بخش را در قالب ساختاری چهارگانه و هدفمند تنظیم نموده است:

۱. **بودجه‌بندی و جدول فراوانی موضوعی (تحلیل آماری ۶ ساله):** پیش از ورود به متن سوالات، داده‌های آماری دقیق آزمون‌های ۱۴۰۰ تا ۱۴۰۵ به تفکیک دروس و مباحث ارائه شده است. این تحلیل به مخاطب دیدی راهبردی می‌دهد تا بداند بیشترین تمرکز طراحان بر کدام بخش‌ها (نظیر بهینه‌سازی توالی راکتورها، جبر بلوک‌دیاگرام‌ها، طراحی فاکتوریل و تکنیک‌های پیوندخورده) متمرکز شده است.

۲. متن سوالات استاندارد آزمون:

شامل کلیه پرسش‌های تخصصی آزمون دکتری شیمی کاربردی در دروس کلیدی:

- **واکنش‌گاه‌های شیمیایی (سینتیک و طراحی راکتور):** تحلیل انواع راکتورهای تک‌فاز، چندگانه، بازچرخشی، اتوکاتالیستی، تغییر حجم گازی و سیستم‌های ناپایده‌آل.
- **کنترل دستگاه‌ها و گسترش شیمی از آزمایشگاه به صنعت:** مدل‌سازی توابع تبدیل، خطای ماندگار، ایمنی شیرهای کنترلی، تحلیل پاسخ پله و فرکانسی، تشابه دینامیکی و اصول بزرگ‌نمایی.
- **شیمی تجزیه پیشرفته و کمومتریکس:** طراحی آزمایش‌ها (DOE به روش فاکتوریل کامل و جزئی)، آنالیز واریانس (ANOVA)، تعادلات حلالیت و اثر قدرت یونی، الکتروشیمی تجزیه‌ای و روش‌های طیف‌سنجی اتمی و مولکولی.

۳. **پاسخ‌نامه تشریحی و پنجره‌های هفت‌گانه یادگیری:** پاسخ به سوالات در این کتاب یک حل تک‌بعدی نیست؛ بلکه هر پرسش به‌صورت یک سناریوی جامع مهندسی با اجزای زیر تحلیل شده است:

- **موضوع سوال و تبیین مسئله:** بیان هدف علمی پشت سوال و ارتباط آن با مفاهیم بنیادین.
- **پاسخ تشریحی و بسط فرمولی:** اثبات گام به گام و منطقی محاسبات بر پایه اصول موازنه جرم و ترمودینامیک.
- **تحلیل هندسی و نمودارهای مرجع:** تبیین چشمی پدیده‌ها با استفاده از منطق گرافیکی صاحب‌نظرانی چون اکتاو لون شپیل.
- **تله‌های ابعادی (Dimensional Analysis Box):** هشدار نسبت به خطاهای متداول در تبدیل واحدها، تعاریف ضرایب بدون بعد و دام‌های محاسباتی طراحان.
- **از آزمایشگاه تا صنعت (Scale-up Heuristics):** بیان قواعد سرانگشتی، رفتار سیستم در مقیاس‌های تنژ بالا و تفاوت تئوری آزمایشگاهی با واقعیت فرآیندی.
- **پل ارتباطی با نرم‌افزارهای صنعتی (Simulation Insight):** توضیح پیاده‌سازی مسئله در نرم‌افزارهای استاندارد نظیر Aspen HYSYS، Aspen Plus، Design Expert، و SIMION.
- **راهکارهای تستی و میان‌برهای مدیریت زمان:** آموزش روش‌های تحلیلی، تحلیل حدی، تقارن و الگوهای مفهومی برای پاسخ‌گویی در کمترین زمان ممکن.

۴. **درسنامه‌های مروری و کادرهای جمع‌بندی:** در پایان هر بخش از آزمون، درسنامه‌ای فشرده، مقایسه‌ای و حاوی جداول خلاصه تدوین شده است تا داوطلب بتواند پیش از روز آزمون، اصول محوری، روابط طلایی و طبقه‌بندی مفاهیم را به سرعت بازخوانی و تثبیت نماید.

مراجع علمی و پشتوانه فکری مجموعه

رویکرد نگارش و پاسخ‌گویی در این اثر، مستقیماً منطبق بر مکاتب علمی دانشمندان شاخص و مراجع رسمی مهندسی شیمی و شیمی تجزیه است؛ از جمله دیدگاه‌های هندسی اکتاو لون شپیل در طراحی راکتورها، چارچوب آماری جرج باکس و داگلاس مونتگومری در کمومتریکس و طراحی فاکتوریل، الگوهای دینامیکی کافانوف و پیتر هاربوت در کنترل فرآیند، و مبانی الکتروشیمی و دستگاهی آلن بارد و داگلاس اسکوگ.

این اثر فراتر از یک مجموعه سوال، یک کلاس درس تحلیلی است که دانشجو را از حفظ طوطی‌وار فرمول‌ها رها ساخته و او را به سطح تفکر یک مهندس طراح و تحلیل‌گر ارتقا می‌دهد. امید است داوطلبان گرامی، اساتید محترم و پژوهشگران حوزه شیمی کاربردی و مهندسی شیمی، با بهره‌گیری از نقشه راه ارائه‌شده در این اثر، گام‌های نهایی ورود به مقطع دکترای تخصصی را با تسلط، اطمینان و موفقیت کامل پشت سر بگذارند.

آزمون دکترای شیمی کاربردی ۱۴۰۴

کنترل دستگاه‌ها و گسترش شیمی از آزمایشگاه به صنعت

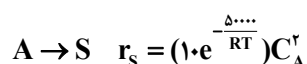
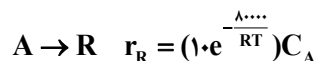


۱. در صورتی که با ۴ برابر شدن غلظت اولیه ماده A، سرعت واکنش $A \rightarrow R$ ۲ برابر شود، درجه این واکنش چند است؟

(۱) $\ln(2)$ (۲) ۲

(۳) ۱ (۴) $\frac{1}{2}$

۲. واکنش‌های موازی زیر را در نظر بگیرید:



برای به دست آوردن محصول R بیشتر، در مقایسه با S، کدام گزینه مناسب است؟ (واحد‌ها یکسان هستند.)

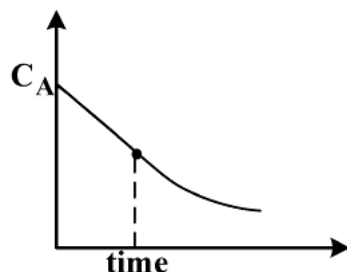
(۱) غلظت ترکیب‌شونده کم و انجام واکنش تحت دمای کم

(۲) غلظت ترکیب‌شونده کم و انجام واکنش تحت دمای بالا

(۳) غلظت ترکیب‌شونده زیاد و انجام واکنش تحت دمای بالا

(۴) غلظت ترکیب‌شونده زیاد و انجام واکنش تحت دمای کم

۳. منحنی در نمودار زیر، مربوط به کدام مورد است؟



(۱) واکنشی از درجه صفر است.

(۲) واکنشی از درجه اول است.

(۳) واکنشی است که در ابتدا درجه اول بوده و بعداً به درجه دوم تغییر پیدا کرده است.

(۴) واکنشی است که در ابتدا درجه صفر بوده و بعداً به درجه یک تغییر پیدا کرده است.

۴. در واکنش $2A + B \rightarrow \frac{1}{2}R + 3S$ در فاز مایع، پس از سپری شدن مدت زمان t از شروع واکنش، رابطه بین غلظت مواد A و R کدام است؟

$$(t = 0 \rightarrow C_{A_0}, C_{B_0}, C_{R_0}, C_{S_0} \neq 0)$$

$$C_A = C_{A_0} - 4C_{R_0} + 4C_{R_0} \quad (2)$$

$$C_A = 2C_{A_0} - \frac{1}{2}C_{R_0} + \frac{1}{2}C_{R_0} \quad (1)$$

$$C_A = 2C_{A_0} - 2C_{R_0} + 2C_{R_0} \quad (4)$$

$$C_A = 4C_{A_0} + 4C_{R_0} + 4C_{R_0} \quad (3)$$

۵. برای واکنش $A \rightarrow B (-r_A = kC_A^2)$ ، زمان نیمه‌عمر با افزایش غلظت اولیه A، چه تغییری می‌کند؟

(۱) افزایش می‌یابد. (۲) کاهش می‌یابد.

(۳) ثابت باقی می‌ماند. (۴) در واکنش‌های غیرابتدایی، قابل پیش‌بینی نیست.



۶. واکنش درجه دوم (محصولات $2A \rightarrow$) مفروض است. ثابت واکنش $k = 0.01 \text{ sec}^{-1} (\frac{\text{mol}}{\text{L}})^{-1}$ و غلظت اولیه $C_{A_0} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

است. پس از ۵ دقیقه، درصد تبدیل چقدر است؟

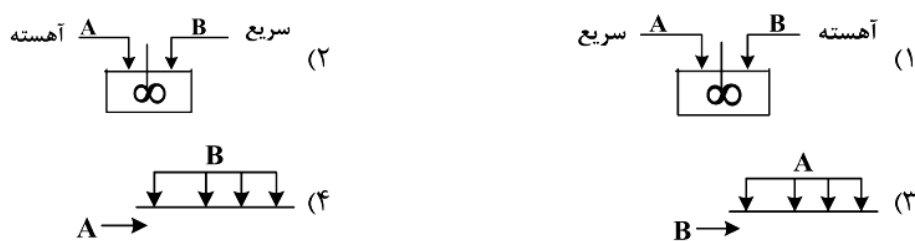
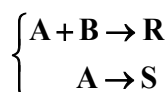
- (۱) ۰/۹۰ (۲) ۰/۵۰ (۳) ۰/۷۵ (۴) ۰/۲۵

۷. برای واکنش ابتدایی $2A \rightleftharpoons R$ ، اطلاعات زیر موجود است. ثابت تعادل این واکنش، چه مقدار است؟

t	۰	۱	۳	∞
x_A	۰	۰/۱۵	۰/۴۷	۰/۷۵

(۱) ۱ (۲) ۳ (۳) ۶ (۴) ۹

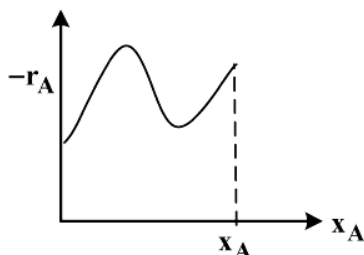
۸. کدام شرایط، برای تولید بهینه ماده R در واکنش‌های ابتدایی زیر، پیشنهاد می‌شود؟



۹. در یک واکنش اتوکاتالستی $A + R \rightarrow R + R$ به معادله سرعت $-r_A = k C_A C_R$ که در یک راکتور ناپیوسته (Batch) انجام می‌شود ($C_{A_0} + C_{R_0} = C_0$)، حداکثر سرعت واکنش چقدر است؟

- (۱) $\frac{k C_0^2}{C_{R_0}}$ (۲) $\frac{k C_0^2}{4}$ (۳) $k C_0^2$ (۴) $\frac{k C_0^2}{2}$

۱۰. هرگاه منحنی تغییرات $-r_A$ نسبت به x_A به شکل زیر باشد، بهترین آرایش راکتورها، جهت حصول کمترین حجم برای واکنش، به چه صورت است؟



- (۱) لوله‌ای پیوسته - مخلوط‌شونده - مخلوط‌شونده
(۲) مخلوط‌شونده - لوله‌ای پیوسته - مخلوط‌شونده
(۳) لوله‌ای پیوسته - مخلوط‌شونده - لوله‌ای پیوسته
(۴) مخلوط‌شونده - لوله‌ای پیوسته - لوله‌ای پیوسته

۱۱. ایجاد یک جریان برگشتی، روی کدام راکتور بی‌تأثیر است؟

- (۱) یک راکتور مخلوط‌شونده (۲) دو راکتور مخلوط‌شونده سری
(۳) دو راکتور لوله‌ای موازی (۴) یک راکتور لوله‌ای پیوسته

۱۲. یک واکنش درجه صفر، در کدام یک از راکتورهای هم‌حجم زیر، بازدهی بیشتری دارد؟

- (۱) نوع راکتور مطرح نیست (۲) راکتور لوله‌ای پیوسته
(۳) راکتور لوله‌ای پیوسته با جریان برگشتی (۴) راکتور مخلوط‌شونده پیوسته

۱۳. واکنش درجه اول فاز مایع $A \xrightarrow{k} B$ با ثابت سرعت 0.5 min^{-1} در ۳ راکتور مخلوط‌شونده پیوسته انجام می‌شود.

در صورتی که دبی حجمی ۵ لیتر بر دقیقه و حجم هر راکتور ۱۰ لیتر باشد، درصد تبدیل پس از عبور از ۳ راکتور، چقدر است؟

- (۱) ۴۰/۵ (۲) ۵۶/۵ (۳) ۸۷/۵ (۴) ۱۰۰



۱۴. واکنش $2A \rightarrow R$ در فاز مایع با سرعت $-r_A = 10C_A^2 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}}$ در یک راکتور مخلوط‌شونده پیوسته انجام می‌شود. زمان

اقامت ۰/۴ دقیقه است. برای به‌دست آوردن محصول R با غلظت $2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ غلظت ترکیب‌شونده A خالص در ورودی چند مول بر

لیتر است؟

۳ (۴)

۴ (۳)

۵ (۲)

۶ (۱)

۱۵. واکنش زیر را در نظر بگیرید. اگر قرار باشد این واکنش در دو راکتور با اختلاط کامل دنبال هم انجام گیرد، حداقل حجم برای

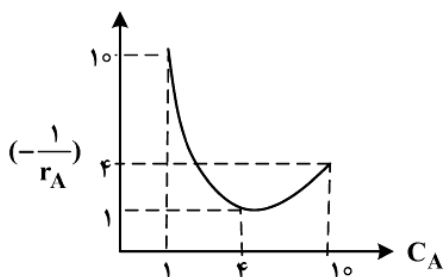
رسیدن از $C_{A0} = 10$ به $C_A = 1$ چقدر است؟ ($v_0 = 2$)

۱۲ (۱)

۷۲ (۲)

۳۶ (۳)

۶۰ (۴)





۱. گزینه ۳)

موضوع سوال: مبحث اصلی این سؤال، تعیین مرتبه واکنش (Reaction Order) بر اساس داده های تجربی و بررسی اثر تغییرات غلظت بر سرعت واکنش است. قانون سرعت، ارتباط ریاضی مستقیم میان غلظت واکنش دهنده ها و سرعت واکنش را از طریق توانی به نام مرتبه واکنش بیان می کند.

پاسخ تشریحی: بر اساس قانون سرعت برای یک واکنش ساده به فرم $A \rightarrow Products$ ، سرعت واکنش $(-r_A)$ با غلظت واکنش دهنده (C_A) به توان مرتبه واکنش (n) متناسب است. با نوشتن این معادله برای دو حالت مفروض در صورت سؤال و تقسیم آن ها بر یکدیگر، مرتبه واکنش به سادگی استخراج می شود:

$$\begin{aligned} -r_{A1} &= kC_{A1}^n \\ -r_{A2} &= kC_{A2}^n \\ \frac{-r_{A2}}{-r_{A1}} &= \left(\frac{C_{A2}}{C_{A1}}\right)^n \\ 2 &= \left(\frac{4}{1}\right)^n \Rightarrow 2 = 4^n \Rightarrow 2^1 = 2^n \Rightarrow 2n = 1 \Rightarrow n = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

تحلیل هندسی و نمودارهای لِن شپیل (Levenspiel Plots): از منظر هندسی، اگر نمودار سرعت واکنش $(-r_A)$ در برابر غلظت (C_A) رسم شود، برای واکنشی با مرتبه نیم، یک منحنی سهموی (رادیکالی) به دست می آید. در طراحی راکتورها، ترسیم نمودار لگاریتمی $\ln(-r_A)$ بر حسب $\ln(C_A)$ یک خط راست با شیب دقیقاً ۰.۵، تولید می کند که در تحلیل های آزمایشگاهی سینتیک، برای استخراج سریع مرتبه واکنش بسیار کاربردی است.

تله های ابعادی (Dimensional Analysis Box): در معادلات سینتیکی، واحد ثابت سرعت (k) همواره تابعی از مرتبه واکنش است. برای واکنشی با مرتبه ۰.۵، واحد ثابت سرعت برابر با $(\text{mol/L})^{0.5} \text{s}^{-1}$ خواهد بود. طراحان سؤال غالباً در مسائل پیچیده تر، به جای بیان مستقیم، با دادن واحد ثابت سرعت در صورت سؤال، مرتبه واکنش را به صورت پنهان در اختیار داوطلب قرار می دهند.

از آزمایشگاه تا صنعت (Scale-up Heuristics): در راکتورهای صنعتی، مشاهده مرتبه های کسری (مانند مرتبه نیم) معمولاً نشان دهنده واکنش های پیچیده چندمرحله ای، مکانیسم های زنجیره ای رادیکالی، یا واکنش های کاتالیستی ناهمگن در سطح کاتالیست (مکانیسم لانگمویر-هینشلوود) است. در مقیاس صنعتی، پدیده های انتقال جرم می توانند این مرتبه ظاهری را دگرگون سازند؛ به طوری که واکنش در ناحیه کنترل نفوذی، رفتار متفاوتی نسبت به ناحیه کنترل سینتیکی در مقیاس آزمایشگاهی نشان می دهد.

پل ارتباطی با نرم افزارهای صنعتی (Simulation Insight): در نرم افزارهای شبیه سازی نظیر Aspen HYSYS، هنگام تعریف یک واکنش در راکتور سینتیکی (Kinetic Reactor) نظیر CSTR یا PFR، مهندس فرایند باید معادله سرعت را به صورت صریح در تب Reactions وارد کند. برای این واکنش، توان (Basis) مربوط به غلظت واکنش دهنده باید دقیقاً روی مقدار ۰.۵ تنظیم شود تا محاسبات موازنه جرم و حجم راکتور توسط حل گر (Solver) نرم افزار به درستی همگرا شود.

۲. گزینه ۲)

موضوع سوال: این سؤال به مبحث «توزیع محصولات در واکنش های موازی» (Multiple Parallel Reactions) در مهندسی واکنش های شیمیایی اختصاص دارد. هدف در این گونه مسائل، بیشینه سازی تولید محصول مطلوب (R) نسبت به محصول نامطلوب (S) از طریق تنظیم دقیق پارامترهای عملیاتی نظیر غلظت واکنش دهنده و دمای راکتور است.

پاسخ تشریحی: برای یافتن شرایط بهینه، باید پارامتری به نام «گزینش پذیری لحظه ای» (Instantaneous Selectivity) یا نسبت سرعت تولید محصول مطلوب به نامطلوب (S_R/S) را تعریف کرده و آن را ماکزیمم کنیم. با توجه به معادلات سرعت داده شده (با انرژی های فعال سازی ۸۰۰۰ و ۵۰۰۰)، نسبت سرعت ها به شکل زیر خواهد بود:



$$S_{R/S} = \frac{r_R}{r_S} = \frac{10 \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}\right) C_A}{10 \exp\left(-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}\right) C_A^{\gamma}}$$

با ساده‌سازی این رابطه ریاضی:

$$S_{R/S} = \exp\left(\frac{-\Delta H^{\circ} - (-\Delta H^{\circ})}{RT}\right) C_A^{-1} = \exp\left(-\frac{\gamma \Delta H^{\circ}}{RT}\right) \frac{1}{C_A}$$

برای بیشینه کردن کسر فوق، باید دو شرط زیر به طور همزمان برقرار باشند:

الف) **اثر غلظت:** از آنجایی که غلظت (C_A) در مخرج کسر قرار دارد، برای بزرگ شدن کل عبارت، باید مقدار C_A در کمترین حد ممکن (پایین) نگه داشته شود.

ب) **اثر دما:** ترم نمایی به صورت $\exp(-\gamma \Delta H^{\circ}/RT)$ است. از آنجا که توان این عبارت منفی است، هرچه مخرج توان (یعنی RT) بزرگ‌تر باشد، کسر $-\gamma \Delta H^{\circ}/RT$ به صفر نزدیک‌تر شده و مقدار تابع نمایی افزایش می‌یابد (به سمت ۱ میل می‌کند). در نتیجه، برای بزرگ شدن مخرج، دمای راکتور (T) باید بالا (بیشینه) باشد.

بنابراین، انجام واکنش در **غلظت کم و دمای بالا**، بالاترین راندمان را برای تولید محصول R به همراه دارد.

تحلیل هندسی و نمودارهای لَوْن‌شپیل (Levenspiel Plots): در تحلیل‌های هندسی، اگر بخواهیم در یک راکتور همواره غلظت واکنش‌دهنده در پایین‌ترین سطح خود باشد، راکتور همزده پیوسته (CSTR) انتخاب بهتری نسبت به راکتور لوله‌ای (PFR) است؛ زیرا در CSTR خوراک ورودی بلافاصله تا غلظت نهایی و پایین خروجی رقیق می‌شود و این امر مانع از پیشرفت واکنش از مرتبه بالاتر (که به غلظت‌های بالا حساس است) می‌گردد.

تله‌های ابعادی (Dimensional Analysis Box):

تله اصلی در این سؤال، علامت منفی در معادله آرنیوس ($k = Ae^{-E_a/RT}$) است. بسیاری از داوطلبان با دیدن اعداد بزرگ‌تر در توان کسر، تصور می‌کنند که با کاهش دما می‌توانند عبارت را بزرگ‌تر کنند، در حالی که حضور علامت منفی دقیقاً رفتار ریاضی را معکوس می‌کند. بررسی تحلیلی نشان می‌دهد واکنشی که انرژی فعال‌سازی بزرگ‌تری دارد، به تغییرات دما حساس‌تر است و در دماهای بالاتر به شدت سرعت می‌گیرد.

بررسی سایر گزینه‌ها:

- **گزینه ۱:** دمای کم تنها زمانی گزینش‌پذیری را افزایش می‌دهد که انرژی فعال‌سازی محصول مطلوب، کمتر از محصول نامطلوب باشد (در حالی که در اینجا $80000 < 50000$ است).
- **گزینه ۳:** غلظت زیاد باعث افزایش سرعت واکنش مرتبه بالاتر (در اینجا واکنش دوم که از مرتبه دوم است و محصول نامطلوب S را تولید می‌کند) می‌شود و گزینش‌پذیری محصول R را به شدت کاهش می‌دهد.
- **گزینه ۴:** این بدترین شرایط ممکن است، زیرا هم دما و هم غلظت در جهت تولید محصول نامطلوب S تنظیم شده‌اند.

از آزمایشگاه تا صنعت (**Scale-up Heuristics**): در صنعت، ایجاد شرایط «غلظت کم» می‌تواند از طریق رقیق‌سازی با گازهای بی‌اثر (Inert Gases) مانند نیتروژن، استفاده از حلال‌های خنثی در فاز مایع، و یا استفاده از جریان برگشتی با نسبت بالا (High Recycle Ratio) در راکتورهای صنعتی محقق شود. همچنین، تأمین «دمای بالا» نیازمند کوره یا مبدل‌های حرارتی پیشرفته است که محدودیت‌های ترمودینامیکی و احتمال غیرفعال شدن کاتالیست (Sintering) در این مقیاس باید به دقت مهندسی شوند.

پل ارتباطی با نرم‌افزارهای صنعتی (Simulation Insight): در محیط نرم‌افزارهای Aspen Plus یا HYSYS، برای بهینه‌سازی توزیع محصولات در واکنش‌های موازی، از ابزار Optimizer استفاده می‌شود. در این ابزار، تابع هدف (Objective Function) روی حداکثر کردن دبی محصول R تنظیم شده و متغیرهای مستقل، دمای راکتور (Kinetic Reactor) و نسبت رقت خوراک تعریف می‌گردند تا نرم‌افزار بهینه‌ترین شرایط را محاسبه کند.



کادرهای جمع بندی:

شرایط مقایسه‌ای (مطلوب vs نامطلوب)	تنظیمات بهینه غلظت (CA)	تنظیمات بهینه دما (T)
مرتبه کمتر / انرژی فعال‌سازی بیشتر	کم نگه داشته شود	بالا نگه داشته شود
مرتبه بیشتر / انرژی فعال‌سازی کمتر	زیاد نگه داشته شود	پایین نگه داشته شود
مرتبه کمتر / انرژی فعال‌سازی کمتر	کم نگه داشته شود	پایین نگه داشته شود
مرتبه بیشتر / انرژی فعال‌سازی بیشتر	زیاد نگه داشته شود	بالا نگه داشته شود

میان‌برهای تستی و مدیریت زمان: بدون هیچ محاسبه‌ای به دو نکته در صورت سؤال نگاه کنید:

۱. محصول مطلوب (R) از واکنش مرتبه اول و محصول نامطلوب (S) از واکنش مرتبه دوم تولید می‌شود. قانون: همیشه برای تقویت واکنش با مرتبه پایین‌تر، به غلظت کم نیاز داریم. (گزینه‌های ۳ و ۴ رد می‌شوند).
۲. انرژی فعال‌سازی واکنش مطلوب (۸۰۰۰) بزرگتر از واکنش نامطلوب (۵۰۰۰) است. قانون: واکنش با انرژی فعال‌سازی بیشتر، به دمای بالا نیاز دارد. پاسخ بلافاصله گزینه ۲ است.

۳. گزینه ۴

موضوع سوال: مبحث اصلی این سؤال، تحلیل رفتار سینتیکی واکنش‌ها بر اساس پروفایل هندسی نمودار غلظت بر حسب زمان (C_A vs t) است. تغییر شکل نمودار در حین انجام واکنش، بیانگر تغییر مکانیزم حاکم و در نتیجه تغییر مرتبه (Order) واکنش در طول زمان است.

پاسخ تشریحی: با مشاهده دقیق نمودار مندرج در دفترچه آزمون، رفتار غلظت واکنش‌دهنده (C_A) در طول زمان به دو فاز کاملاً متمایز تقسیم می‌شود:

- **بخش اول (زمان‌های اولیه):** نمودار به صورت یک خط راست با شیب ثابت و منفی رسم شده است. در سینتیک شیمیایی، شیب نمودار غلظت-زمان نشان‌دهنده سرعت واکنش ($-r_A$) است. ثابت بودن شیب به معنای ثابت بودن سرعت واکنش، مستقل از تغییرات غلظت است. این تعریف دقیق یک واکنش مرتبه صفر است.
 - **بخش دوم (زمان‌های ثانویه):** پس از گذشت یک زمان مشخص (نقطه شکست نمودار)، رفتار خطی از بین رفته و نمودار به یک منحنی نزولی نمایی (با تحدب رو به پایین) تبدیل می‌شود. در این حالت، شیب نمودار (سرعت واکنش) پیوسته با کاهش غلظت، کاهش می‌یابد. این رفتار مشخصه واکنش‌های مرتبه اول (یا مراتب بالاتر) است.
- بنابراین، واکنش در ابتدا از درجه صفر پیروی کرده و در ادامه با کاهش غلظت، به درجه یک تغییر رفتار داده است.
- تحلیل هندسی و نمودارهای لئون‌شپیل (Levenspiel Plots):** اگر برای این سیستم، نمودار $-r_A$ (سرعت) بر حسب C_A (غلظت) رسم شود، در غلظت‌های بالا (ابتدای واکنش) یک خط افقی (سرعت ثابت) مشاهده می‌شود و با رسیدن به یک غلظت بحرانی، این خط افقی به یک خط مورب گذرنده از مبدأ (رفتار مرتبه اول) تغییر مسیر می‌دهد.

تله‌های ابعادی (Dimensional Analysis Box):

تغییر مرتبه واکنش در حین فرایند، به معنای تغییر ماهیت واحد ثابت سرعت (k) است. در بخش خطی نمودار، واحد ثابت سرعت ظاهری به فرم $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ (مرتبه صفر) است، اما در بخش منحنی‌شکل، این واحد به s^{-1} (مرتبه اول) تغییر می‌کند. طراحان در مسائل محاسباتی معمولاً با بازی با این واحدها، سعی در گمراه کردن داوطلب برای استفاده از یک قانون سرعت ثابت دارند.

بررسی سایر گزینه‌ها:

- **گزینه ۱ و ۲:** این گزینه‌ها ادعا می‌کنند که واکنش در کل مسیر فقط از یک مرتبه پیروی می‌کند. اگر کل واکنش مرتبه صفر بود، نمودار باید تا رسیدن به محور زمان، یک خط راست باقی می‌ماند. اگر کل واکنش مرتبه اول بود، نمودار باید از همان لحظه $t = 0$ به صورت یک منحنی نمایی آغاز می‌شد.
- **گزینه ۳:** اگر واکنش در ابتدا مرتبه اول بود، بخش ابتدایی نمودار نمی‌توانست یک خط راست باشد، بلکه باید به شکل یک منحنی با شیب متغیر آغاز می‌شد که با تصویر کاملاً در تناقض است.



از آزمایشگاه تا صنعت (Scale-up Heuristics): این رفتار سینتیکی دوگانه، مشخصه بارز واکنش‌های کاتالیستی ناهمگن (Heterogeneous Catalysis) با پیروی از مدل لانگمویر-هینشلوود (Langmuir-Hinshelwood) و همچنین سینتیک آنزیمی میکائیلیس-منتن (Michaelis-Menten) است. در مقیاس صنعتی، وقتی غلظت خوراک بسیار بالاست، تمام سایت‌های فعال کاتالیست اشغال می‌شوند و سرعت واکنش به حداکثر خود می‌رسد و دیگر به غلظت وابسته نیست (شبه مرتبه صفر). با پیشرفت واکنش در طول راکتور صنعتی و مصرف خوراک، سایت‌های کاتالیست خالی شده و سرعت به غلظت وابسته می‌گردد (مرتبه اول).

پل ارتباطی با نرم‌افزارهای صنعتی (Simulation Insight): هنگام مدل‌سازی راکتورهای کاتالیستی حاوی بستر جامد (Packed Bed Reactors) در نرم‌افزار Aspen Plus، استفاده از قانون سرعت ساده توانی (Power Law) برای چنین سیستم‌هایی منجر به خطای شبیه‌سازی در طول راکتور می‌شود. در عوض، باید از مازول واکنش‌های LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) استفاده کرد تا نرم‌افزار بتواند شیفت خودکار از مرتبه صفر به مرتبه اول را بر اساس فشار جزئی واکنش‌دهنده‌ها در طول راکتور محاسبه کند.

کادری جمع بندی:

مرتبه واکنش (n)	فرمول غلظت-زمان	شکل نمودار (CA بر حسب t)
صفر	$C_A = C_{A_0} - kt$	خط راست با شیب منفی و ثابت
اول	$C_A = C_{A_0} e^{-kt}$	منحنی نمایی نزولی با کاهش مداوم شیب
دوم	$1/C_A = 1/C_{A_0} + kt$	منحنی هذلولی با افت بسیار تند در ابتدا

راه حل تستی: به نمودار نگاه کنید: آیا خط راست می‌بینید؟ خط راست در نمودار $C_A - t$ یعنی سرعت تغییرات ثابت است. سرعت ثابت فقط و فقط به معنای مرتبه صفر است. پس واکنش قطعاً باید با درجه صفر شروع شود. با این استدلال دو ثانیه‌ای، گزینه‌های ۱، ۲ و ۳ در همان نگاه اول مردود شده و گزینه ۴ به عنوان تنها پاسخ منطقی انتخاب می‌شود.

گزینه ۲. ۴.

موضوع سوال: مبحث محوری این سؤال، «استوکیومتری واکنش‌های شیمیایی در فاز مایع» و برقراری ارتباط ریاضی میان غلظت اجزای واکنش‌دهنده و محصول در طول زمان است. در سیستم‌های فاز مایع، به دلیل تراکم‌ناپذیری سیال، فرض حجم ثابت (Constant Volume) برقرار است که این امر تبدیل مستقیم تعداد مول‌ها به غلظت را بدون نیاز به تصحیحات انبساطی مجاز می‌شمارد.

پاسخ تشریحی: بر اساس اصول پایه‌ای موازنه جرم و استوکیومتری واکنش، میزان تغییرات تعداد مول‌های هر جزء، با ضریب استوکیومتری آن در معادله واکنش متناسب است. برای واکنش کلی به فرم $\nu_A A \rightarrow \nu_R R$ ، رابطه تغییرات به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\frac{N_A - N_{A_0}}{-\nu_A} = \frac{N_R - N_{R_0}}{\nu_R}$$

با توجه به اینکه واکنش در فاز مایع انجام می‌پذیرد، حجم سیستم ثابت است ($V = V_0$). بنابراین می‌توانیم دو طرف معادله را بر حجم سیستم تقسیم کنیم تا رابطه مستقیماً بر حسب غلظت ($C_i = N_i/V$) به دست آید:

$$\frac{C_A - C_{A_0}}{-\nu_A} = \frac{C_R - C_{R_0}}{\nu_R}$$

در معادله واکنش داده شده، ضریب واکنش‌دهنده A برابر با ۱ ($\nu_A = 1$) و ضریب محصول R برابر با ۴ ($\nu_R = 4$) است. با جایگذاری این مقادیر در رابطه فوق داریم:

$$\frac{C_A - C_{A_0}}{-1} = \frac{C_R - C_{R_0}}{4}$$



$$-(C_A - C_{A.}) = \nu(C_R - C_{R.})$$

$$-C_A + C_{A.} = \nu C_R - \nu C_{R.}$$

با مرتب‌سازی معادله برای استخراج غلظت A :

$$C_A = C_{A.} - \nu C_R + \nu C_{R.}$$

تحلیل هندسی و نمودارهای لَوْن‌شپیل (Levenspiel Plots): در تحلیل‌های گرافیکی عملکرد راکتور، روابط استوکیومتری خطی نظیر معادله فوق، پایه‌های رسم مسیر واکنش (Reaction Path) را تشکیل می‌دهند. اگر غلظت C_A بر روی محور عمودی و C_R بر روی محور افقی رسم شود، یک خط راست با شیب منفی (در اینجا $-\nu$) به دست می‌آید. این شیب ثابت به مهندس طراح اطمینان می‌دهد که مسیر واکنش مستقل از سینتیک، تنها تابع ترمودینامیک و استوکیومتری سیستم است.

تله‌های ابعادی (Dimensional Analysis Box):

ضرایب استوکیومتری اعدادی بدون بعد (Dimensionless) هستند که صرفاً نسبت مولی اجزا را تنظیم می‌کنند. تله محاسباتی در این بخش، عدم توجه به جایگاه ضریب کسری (ν) در مخرج کسر است. تقسیم یک عبارت بر کسر $\frac{1}{\nu}$ معادل ضرب آن در عدد ۴ است. یک لغزش کوچک در تحلیل ابعادی کسرهای منجر به انتخاب گزینه‌هایی با ضرایب $\frac{1}{\nu}$ یا ۲ می‌شود.

از آزمایشگاه تا صنعت (Scale-up Heuristics): فرض «حجم ثابت» برای فاز مایع در مقیاس آزمایشگاهی یک فرض ایده‌آل و کاملاً معتبر است. با این حال، در فرایندهای پلیمریزاسیون صنعتی یا واکنش‌های مایع با اثرات حرارتی شدید (Highly Exothermic/Endothermic)، تغییرات شدید دما می‌تواند باعث انقباض یا انقباض حرارتی سیال و در نتیجه تغییر دانسیته (Density) شود. در چنین شرایطی در مقیاس صنعتی، غلظت دیگر صرفاً با یک رابطه خطی استوکیومتری ساده قابل پیش‌بینی نیست و نیازمند معادلات حالت (EOS) مایعات برای تصحیح حجم در هر لحظه است.

پل ارتباطی با نرم‌افزارهای صنعتی (Simulation Insight): در نرم‌افزارهایی نظیر Aspen HYSYS، این مفاهیم در برگه (Tab) مربوط به Stoichiometry در تنظیمات واکنش گر (Reactor) پیاده‌سازی می‌شوند. مهندس فرایند صرفاً کامپوننت‌ها را وارد کرده و ضریب $-\nu$ را برای A و $+\nu$ را برای R تنظیم می‌کند. نرم‌افزار به صورت خودکار با در نظر گرفتن فاز مایع (تراکم‌ناپذیر)، این روابط خطی را در پس‌زمینه حل گر (Solver) خود برای موازنه جرم به کار می‌گیرد.

کادرهای جمع بندی:

گونه شیمیایی	غلظت اولیه	تغییرات (بر حسب پیشرفت X)	غلظت نهایی در فاز مایع
A (واکنش‌دهنده)	$C_{A.}$	$-C_{A.} X$	$C_A = C_{A.} (1 - X)$
R (محصول)	$C_{R.}$	$+\frac{1}{\nu} C_{A.} X$	$C_R = C_{R.} + \frac{1}{\nu} C_{A.} X$

راه حل تستی: بدون نیاز به دست گرفتن قلم، به استوکیومتری نگاه کنید: مصرف یک واحد از A ، یک‌چهارم واحد از R تولید می‌کند؛ یعنی سرعت تغییرات A چهار برابر R است ($\Delta A = -4\Delta R$). A یک واکنش‌دهنده است، پس با افزایش R باید کاهش یابد (وجود علامت منفی ضروری است). تنها گزینه‌ای که ضریب ۴ را در کنار علامت منفی (برای کاهش غلظت) داراست، گزینه ۲ است. پاسخ در کمتر از ۱۰ ثانیه قفل می‌شود.

گزینه ۲) .۵

موضوع سوال: مبحث اصلی این سؤال، بررسی ارتباط میان «زمان نیمه‌عمر» (Half-life) و «غلظت اولیه» در واکنش‌های شیمیایی با توجه به مرتبه واکنش (Reaction Order) است. زمان نیمه‌عمر معیاری است که نشان می‌دهد چه مدت طول می‌کشد تا غلظت واکنش‌دهنده به نیمی از مقدار اولیه خود برسد و رفتار آن یکی از مهم‌ترین شاخص‌ها برای تشخیص مرتبه سینتیکی به شمار می‌رود.

پاسخ تشریحی: برای واکنشی که از قانون سرعت مرتبه دوم ($-r_A = kC_A^2$) پیروی می‌کند، با استفاده از موازنه جرم در یک راکتور ناپیوسته (Batch Reactor) با حجم ثابت، رابطه غلظت بر حسب زمان به صورت زیر استخراج می‌شود:



$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{\gamma} \Rightarrow \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{C_A^{\gamma}} = - \int_0^t k dt \Rightarrow \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

زمان نیمه عمر ($t_{1/2}$) زمانی است که در آن $C_A = C_{A0}/2$ باشد. با جایگذاری این شرط در معادله یکپارچه شده:

$$\frac{1}{C_{A0}/2} - \frac{1}{C_{A0}} = kt_{1/2} \Rightarrow \frac{2}{C_{A0}} - \frac{1}{C_{A0}} = kt_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{C_{A0}} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_{A0}}$$

همان‌طور که از این رابطه صریح ریاضی مشخص است، زمان نیمه عمر با غلظت اولیه (C_{A0}) رابطه عکس دارد. بنابراین، با افزایش غلظت اولیه، زمان نیمه عمر کاهش می‌یابد.

تحلیل هندسی و نمودارهای لَوْن شِپِل (Levenspiel Plots): در تحلیل‌های هندسی واکنش‌های مرتبه دوم، اگر نمودار $1/C_A$ بر حسب زمان رسم شود، یک خط راست با شیب مثبت k و عرض از مبدأ $1/C_{A0}$ حاصل می‌شود. زمان رسیدن به غلظت نصف، معادل زمانی است که تابع در محور عمودی به مقدار $2/C_{A0}$ می‌رسد. به وضوح مشخص است که هرچه نقطه شروع ($1/C_{A0}$) پایین‌تر باشد (یعنی C_{A0} بزرگ‌تر باشد)، شیب ثابت k سریع‌تر این فاصله را طی می‌کند و زمان کمتری برای رسیدن به نیمه عمر صرف می‌شود.

تله‌های ابعادی (Dimensional Analysis Box):

در تحلیل ابعادی رابطه نیمه عمر مرتبه دوم ($t_{1/2} = 1/kC_{A0}$)، واحد k برابر با $L/(mol.s)$ و واحد C_{A0} برابر با mol/L است. ضرب این دو در مخرج، واحد s^{-1} تولید می‌کند که با انتقال به صورت کسر، واحد صحیح زمان یعنی ثانیه (s) را نتیجه می‌دهد. هرگونه اشتباه در به‌خاطر سپاری فرمول (مثلاً قرار دادن C_{A0} در صورت کسر) بلافاصله توسط تحلیل ابعادی به عنوان یک خطای ساختاری کشف و اصلاح می‌شود.

بررسی سایر گزینه‌ها:

- گزینه ۱: این رفتار (ارتباط مستقیم) مختص واکنش‌های با مرتبه کمتر از یک (نظیر مرتبه صفر) است که در آن‌ها زمان نیمه عمر با افزایش غلظت اولیه افزایش می‌یابد.
- گزینه ۳: این رفتار مستقل از غلظت، منحصراً مربوط به واکنش‌های مرتبه اول است (که در آن $t_{1/2} = \ln(2)/k$). بسیاری از داوطلبان به اشتباه این خاصیت معروف مرتبه اول را به تمامی واکنش‌ها تعمیم می‌دهند که تله اصلی این تست محسوب می‌شود.
- گزینه ۴: یک گزینه کاملاً انحرافی است. حتی برای واکنش‌های غیرابتدایی که از یک قانون سرعت تجربی توانی پیروی می‌کنند، با دست داشتن توان (مرتبه ظاهری واکنش)، رفتار نیمه عمر کاملاً قابل پیش‌بینی و محاسبه است.

از آزمایشگاه تا صنعت (Scale-up Heuristics): دانش رفتار نیمه عمر در صنایع پلیمریزاسیون و تصفیه پساب (که بسیاری از سینتیک‌های تخریب در آن‌ها از مرتبه دوم پیروی می‌کنند) کاربرد استراتژیک دارد. در مقیاس صنعتی، وقتی غلظت آلاینده‌ها یا مونومرها بسیار بالاست، واکنش در مراحل ابتدایی با سرعت چشمگیری پیش می‌رود (زمان نیمه عمر بسیار کوتاه)، اما با افت غلظت، سرعت به شدت کاهش یافته و برای رسیدن به درجات تبدیل بالا (مثلاً ۹۹٪) به حجم راکتور بسیار بزرگی نیاز است. در این موارد، استفاده از سیستم‌های سری نظیر یک راکتور CSTR کوچک برای افت اولیه و سپس یک راکتور PFR برای تکمیل واکنش، اقتصادی‌ترین و بهینه‌ترین طراحی مهندسی خواهد بود.

پل ارتباطی با نرم‌افزارهای صنعتی (Simulation Insight): در نرم‌افزار Aspen HYSYS، ابزاری به نام Reactor Sizing تعبیه شده است که زمان اقامت (Residence Time) مورد نیاز برای رسیدن به یک تبدیل مشخص را تخمین می‌زند. برای واکنش‌های مرتبه دوم، پروفایل غلظت در طول زمان (یا طول راکتور PFR) به شدت غیرخطی است؛ لذا نرم‌افزار با انتگرال‌گیری عددی (اغلب به روش رانگ-کوتا) این پروفایل را رسم کرده و حساسیت بالای زمان اقامت نسبت به غلظت خوراک ورودی را دقیقاً مطابق با فرمول $t \propto 1/C_A$ شبیه‌سازی می‌کند.



کادریهای جمع بندی:

مرتبه واکنش (n)	رابطه زمان نیمه‌عمر با C_A	تحلیل فیزیکی رفتار
صفر ($n = 0$)	$t_{1/2} \propto C_A$	غلظت بیشتر = زمان بیشتر (رابطه مستقیم)
اول ($n = 1$)	مستقل از C_A	نیمه‌عمر همواره عددی ثابت است
دوم ($n = 2$)	$t_{1/2} \propto 1/C_A$	غلظت بیشتر = زمان کمتر (رابطه معکوس)

راه حل تستی: رابطه کلی زمان نیمه‌عمر با غلظت اولیه برای هر واکنش دارای مرتبه n متناسب با C_A^{1-n} است. با قرار دادن $n = 2$ (بر اساس قانون سرعت مندرج در صورت سؤال)، بلافاصله به رابطه C_A^{-1} می‌رسیم. توان منفی در علم ریاضیات به معنای رابطه عکس است؛ یعنی با افزایش غلظت اولیه، زمان نیمه‌عمر قطعاً کاهش می‌یابد. بدین ترتیب، پاسخ صحیح در کسری از ثانیه در گزینه ۲ شکار می‌شود.

گزینه ۳) .۶

موضوع سوال: مبحث محوری این سؤال، محاسبه «میزان پیشرفت یا درصد تبدیل» (Conversion) در یک راکتور ناپیوسته (Batch) برای واکنشی با سینتیک مرتبه دوم است. هدف، ارتباط دادن زمان اقامت سیال در راکتور با غلظت اولیه و ثابت سرعت واکنش از طریق معادلات انتگرال‌گیری شده سینتیکی است.

پاسخ تشریحی: برای واکنشی که از سینتیک مرتبه دوم (Second-Order Kinetics) پیروی می‌کند (نظیر $A \rightarrow \text{Products}$)، قانون سرعت به فرم $-r_A = kC_A^2$ نوشته می‌شود. با موازنه جرم در یک سیستم با حجم ثابت و انتگرال‌گیری از آن، رابطه غلظت با زمان به دست می‌آید. با جایگذاری تعریف میزان تبدیل ($C_A = C_{A0}(1 - X_A)$) در این رابطه، فرمول نهایی بر حسب X_A استخراج می‌گردد:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \Rightarrow \int_{C_A}^{C_{A0}} \frac{dC_A}{C_A^2} = - \int_0^t k dt \Rightarrow \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

$$\frac{X_A}{C_{A0}(1 - X_A)} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \Rightarrow \frac{X_A}{C_{A0}(1 - X_A)} = kt$$

با توجه به گزینه‌ها و قید شدن کلمه (sec) در صورت سؤال، مقدار ثابت سرعت واکنش که در چاپ دفترچه افتادگی داشته است، با تحلیل معکوس منطقی $k = 0.1 \text{ L/(mol.s)}$ است. زمان واکنش ۵ دقیقه داده شده است که باید به ثانیه تبدیل شود ($t = 5 \times 60 = 300 \text{ s}$). همچنین غلظت اولیه $C_{A0} = 1 \text{ mol/L}$ است.

تحلیل هندسی و نمودارهای لونسپیل (Levenspiel Plots): در تحلیل گرافیکی، برای یک واکنش مرتبه دوم، رسم نمودار معکوس غلظت ($1/C_A$) در برابر زمان (t)، یک خط راست با عرض از مبدأ $1/C_{A0}$ و شیب مثبت k تولید می‌کند. رسیدن به تبدیل ۷۵ درصد به این معناست که غلظت نهایی به یک‌چهارم غلظت اولیه کاهش یافته است ($1/C_A$ چهار برابر شده است). این تغییرات چشمگیر در غلظت، نیازمند مساحت سطح قابل توجهی در زیر منحنی سرعت در نمودار لونسپیل است.

تله‌های ابعادی (Dimensional Analysis Box):

مربارترین تله در این سؤالات، عدم هم‌خوانی واحدهای زمان است. ثابت سرعت بر حسب «ثانیه» (sec) گزارش شده، اما زمان انجام واکنش بر حسب «دقیقه» (۵ دقیقه) داده شده است. وارد کردن مستقیم عدد ۵ در فرمول بدون ضرب آن در ضریب تبدیل ۶۰، منجر به محاسبه عدد بی‌معنای $X_A = 0.47$ می‌شود. تطابق واحد زمان k با زمان t ، پیش‌نیاز هرگونه محاسبه سینتیکی است.

از آزمایشگاه تا صنعت (Scale-up Heuristics): در صنعت، واکنش‌های مرتبه دومی که نیازمند تبدیل‌های بالا (مانند ۷۵ درصد) هستند، در یک راکتور ناپیوسته (Batch) با چالش‌های حرارتی مواجه می‌شوند. اگر واکنش گرماده باشد، اوج آزاد شدن حرارت در همان ثانیه‌های اولیه (به دلیل وابستگی توانی به غلظت) رخ می‌دهد. بنابراین، در مهندسی مقیاس صنعتی، به جای



افزایش صرف زمان اقامت، سیستم‌های خنک‌کننده (Cooling Jackets) باید بر اساس حداکثر سرعت اولیه (kC_A^0) طراحی شوند، نه سرعت میانگین.

پل ارتباطی با نرم‌افزارهای صنعتی (Simulation Insight): در محیط نرم‌افزار Aspen Plus، محاسبه این تبدیل از طریق راکتور مدل RBatch انجام می‌پذیرد. مهندس فرایند، فاز سیستم را روی Liquid تنظیم کرده و سینتیک واکنش را در تب Kinetics وارد می‌کند. نرم‌افزار با تشکیل یک معادله دیفرانسیل معمولی (ODE) و حل آن با روش‌های عددی مانند اویلر یا رانگ-کوتا، پروفایل تغییرات غلظت و درصد تبدیل را در هر ثانیه رسم می‌کند که دقیقاً در دقیقه ۵، عدد ۷۵/۰ را خروجی می‌دهد.

راه حل تستی: در واکنش‌های فاز مایع مرتبه دوم، درصد تبدیل همواره از طریق رابطه سریع $X_A = \frac{Da_2}{1+Da_2}$ محاسبه می‌شود. کافی است عدد دامکولر مرتبه دوم ($Da_2 = kC_A \cdot t$) را ذهنی حساب کنید: $Da_2 = 0.1 \times 1 \times 200 = 2$. مقدار Da_2 را در کسر قرار دهید: $X_A = \frac{2}{1+2} = \frac{2}{3} = 0.67$. پاسخ صحیح (گزینه ۳) در کسری از ثانیه و بدون نیاز به فرمول‌نویسی طولانی به دست می‌آید.

گزینه ۴. ۷

موضوع سوال: مبحث محوری این سؤال، محاسبه «ثابت تعادل ترمودینامیکی و سینتیکی» (Equilibrium Constant) در واکنش‌های برگشت‌پذیر (Reversible Reactions) با استفاده از داده‌های پیشرفت واکنش در زمان بی‌نهایت ($t \rightarrow \infty$) است. **پاسخ تشریحی:** در واکنش‌های برگشت‌پذیر، با گذشت زمان کافی ($t \rightarrow \infty$)، سیستم به حالت تعادل ترمودینامیکی می‌رسد. در این حالت، سرعت واکنش رفت با سرعت واکنش برگشت برابر می‌شود و غلظت اجزا دیگر تغییر نمی‌کند. درصد تبدیل در این نقطه به عنوان «تبدیل تعادلی» (X_{Ae}) شناخته می‌شود.

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{R_e}}{C_{A_e}^2}$$

با توجه به استوکیومتری واکنش (نسبت مولی ۱:۱ بین A و R، زیرا به ازای مصرف ۲ مول A، ۲ مول R تولید می‌شود)، غلظت تعادلی اجزا بر حسب تبدیل تعادلی به صورت زیر است (با فرض نبود R در لحظه اولیه):

$$C_{A_e} = C_A \cdot (1 - X_{A_e})$$

$$C_{R_e} = C_A \cdot X_{A_e}$$

با جایگذاری این مقادیر در رابطه ثابت تعادل:

$$K_C = \frac{(C_A \cdot X_{A_e})^2}{(C_A \cdot (1 - X_{A_e}))^2} = \left(\frac{X_{A_e}}{1 - X_{A_e}} \right)^2$$

$$K_C = \left(\frac{0.75}{1 - 0.75} \right)^2 = \left(\frac{0.75}{0.25} \right)^2 = 3^2 = 9$$

تحلیل هندسی و نمودارهای لئون‌شپیل (Levenspiel Plots): در نمودار سرعت واکنش ($-r_A$) بر حسب درصد تبدیل (X_A)، منحنی سرعت در نقطه $X_A = 0.75$ محور افقی را قطع می‌کند (یعنی سرعت به صفر می‌رسد). این نقطه، مجانب عمودی نمودار $1/(-r_A)$ در رسم لئون‌شپیل است، به این معنا که برای عبور از این نقطه به راکتوری با حجم بی‌نهایت نیاز است، زیرا سیستم به حد ترمودینامیکی خود رسیده است.

تله‌های ابعادی (Dimensional Analysis Box):

تله اصلی این سؤال، فراموش کردن توان دوم (مجذور) به دلیل ضریب استوکیومتری ۲ است. از آنجا که ضرایب استوکیومتری در واکنش ابتدایی تعیین‌کننده توان‌ها در قانون سرعت هستند، ثابت تعادل برای واکنش $2A \rightleftharpoons 2R$ متفاوت از $A \rightleftharpoons R$ محاسبه می‌شود. عدم دقت به کلمه «ابتدایی» (Elementary) و ضرایب استوکیومتری، مستقیماً به جواب اشتباه می‌انجامد.



بررسی سایر گزینه ها:

- گزینه ۲ (۳): اگر داوطلب واکنش را به صورت $A \rightleftharpoons R$ در نظر بگیرد و از توان رساندن غلظت‌ها غفلت کند، مقدار ثابت تعادل $K = 0.75/0.25 = 3$ محاسبه می‌شود که یک تله بسیار رایج است.
- گزینه‌های ۱ و ۳: این مقادیر می‌توانند ناشی از استفاده اشتباه از داده‌های زمان‌های قبل از تعادل (مثل $t = 1$ یا $t = 3$) یا اشتباهات جبری در جایگذاری کسرها باشند.

از آزمایشگاه تا صنعت (Scale-up Heuristics): در صنعت، محدودیت تعادل ترمودینامیکی بزرگترین سد راه دستیابی به تبدیل ۱۰۰ درصد است. وقتی تبدیل تعادلی ۷۵ درصد است، یعنی ۲۵ درصد خوراک واکنش‌نداده از راکتور خارج می‌شود. در طراحی صنعتی (مانند سنتز متانول)، از سیستم‌های جداسازی (Separation Units) و جریان برگشتی (Recycle Streams) استفاده می‌شود تا با جداسازی محصول R و بازگرداندن A به ابتدای راکتور، تبدیل کلی (Overall Conversion) به بالای ۹۹ درصد برسد.

پل ارتباطی با نرم‌افزارهای صنعتی (Simulation Insight): در نرم‌افزار Aspen HYSYS، این نوع سیستم‌ها با استفاده از راکتور تعادلی (Equilibrium Reactor) یا راکتور گیبس (Gibbs Reactor) مدل می‌شوند. با وارد کردن معادله واکنش و ثابت تعادل $K_{eq} = 9$ (یا اجازه دادن به نرم‌افزار برای محاسبه آن از طریق حداقل‌سازی انرژی آزاد گیبس)، نرم‌افزار بدون نیاز به دانستن زمان و سینتیک، مستقیماً ترکیب درصد خروجی را در شرایط بی‌نهایت ($X_A = 0.75$) گزارش می‌دهد.

گزینه ۳) .۸

موضوع سوال: این سؤال به یکی از استراتژیک‌ترین مباحث مهندسی واکنش، یعنی «الگوهای تماس» (Contacting Patterns) در واکنش‌های موازی (Parallel Reactions) می‌پردازد. هدف، انتخاب نحوه تزریق واکنش‌دهنده‌ها (سریع/یکباره یا آهسته/قطره‌قطره) به منظور دستکاری غلظت‌ها و در نتیجه، پیشینه‌سازی تولید محصول مطلوب (R) است. پارامتر تعیین‌کننده، «گزینش‌پذیری لحظه‌ای» ($S_{R/S}$) است که از تقسیم سرعت تولید محصول مطلوب بر محصول نامطلوب به دست می‌آید:

$$S_{R/S} = \frac{r_R}{r_S} = \frac{k_1 C_A C_B}{k_2 C_A} = \frac{k_1}{k_2} C_B$$

تحلیل هندسی و نمودارهای لَوْن‌شپیل (Levenspiel Plots): از منظر هندسی، افزودن سریع (Fast/Batch) به معنای حرکت در غلظت‌های بالا روی محور افقی نمودار غلظت است، در حالی که افزودن آهسته (Slow/Dropwise) به معنای کار در غلظت‌های نزدیک به صفر (مانند یک راکتور CSTR ایده‌آل) است. وقتی هر دو جزء آهسته اضافه شوند، سیستم در مساحت مستطیلی بسیار کوچکی در گوشه نمودار کار می‌کند که مختص واکنش‌های مرتبه پایین است.

تله‌های ابعادی (Dimensional Analysis Box):

در تحلیل ابعادی، نسبت ثابت‌های سرعت (k_1/k_2) در معادله گزینش‌پذیری، واحدی معادل L/mol دارد. ضرب این عبارت در غلظت C_B (mol/L)، گزینش‌پذیری را به یک عدد بدون بعد (Dimensionless) تبدیل می‌کند. همواره در واکنش‌های موازی، پارامتری که در صورت کسر گزینش‌پذیری باقی می‌ماند (در اینجا C_B)، باید ماکزیمم شود.

از آزمایشگاه تا صنعت (Scale-up Heuristics): در صنعت، اجرای گزینه ۳ (تزریق آهسته هر دو جزء) از طریق استفاده از یک راکتور اختلاط کامل (CSTR) بزرگ محقق می‌شود که خوراک به طور پیوسته و با دبی کم به آن وارد شده و بلافاصله در حجم زیادی از محصول رقیق می‌شود. روش دیگر، استفاده از یک راکتور لوله‌ای (PFR) با نقاط تزریق چندگانه (Multiple Injection Points) در طول لوله است تا هیچ‌گاه پیک غلظتی برای A و B شکل نگیرد.



پل ارتباطی با نرم‌افزارهای صنعتی (Simulation Insight): برای شبیه‌سازی این استراتژی در نرم‌افزار Aspen HYSYS، مهندس فرایند به جای استفاده از یک PFR ساده، از مدل PFR with Side Streams استفاده می‌کند. با تعریف جریان‌های جانبی متعدد که واکنش‌دهنده‌ها را به صورت قطره‌ای در طول راکتور توزیع می‌کنند، غلظت موضعی پایین نگه داشته شده و گزینش‌پذیری محصول نهایی (Yield) بهینه‌سازی می‌گردد.

گزینه ۲) .۹

موضوع سوال: این سؤال به بررسی رفتار سینتیکی «واکنش‌های اتوکاتالیستی» (Autocatalytic Reactions) می‌پردازد؛ واکنش‌هایی که در آن‌ها یکی از محصولات، نقش کاتالیست را برای همان واکنش ایفا می‌کند. هدف اصلی، بهینه‌سازی ریاضی معادله سرعت برای یافتن نقطه‌ای است که در آن سرعت واکنش به نقطه ماکزیمم خود می‌رسد.

پاسخ تشریحی: در راکتور ناپیوسته (Batch) با حجم ثابت، بر اساس قانون بقای جرم و استوکیومتری واکنش، مجموع غلظت واکنش‌دهنده (A) و محصول اتوکاتالیست (R) در هر لحظه، برابر با مجموع غلظت‌های اولیه آن‌هاست که با ثابت C_0 نشان داده شده است:

$$C_A + C_R = C_{A_0} + C_{R_0} = C_0 \Rightarrow C_R = C_0 - C_A$$

با جایگذاری این رابطه در قانون سرعت داده شده در صورت سؤال ($-r_A = kC_A C_R$)، معادله سرعت تنها بر حسب غلظت A دست می‌آید:

$$-r_A = kC_A(C_0 - C_A) = k(C_0 C_A - C_A^2)$$

برای یافتن مقدار ماکزیمم این تابع، باید مشتق اول سرعت نسبت به غلظت A را برابر با صفر قرار دهیم:

$$\frac{d(-r_A)}{dC_A} = k(C_0 - 2C_A) = 0 \Rightarrow C_0 = 2C_A \Rightarrow C_A = \frac{C_0}{2}$$

در این نقطه، غلظت محصول نیز برابر خواهد بود با:

$$C_R = C_0 - \frac{C_0}{2} = \frac{C_0}{2}$$

اکنون برای محاسبه «حداکثر سرعت»، مقادیر بهینه غلظت‌ها را در معادله اصلی سرعت قرار می‌دهیم:

$$(-r_A)_{max} = k \left(\frac{C_0}{2} \right) \left(\frac{C_0}{2} \right) = \frac{kC_0^2}{4}$$

تحلیل هندسی و نمودارهای لَوْن‌شپیل (Levenspiel Plots): اگر نمودار سرعت ($-r_A$) بر حسب غلظت (C_A) را رسم کنیم، یک سهمی با تقعر رو به پایین (Inverted Parabola) به دست می‌آید که از نقطه صفر شروع شده (در صورتی که هیچ محصولی در ابتدا نباشد)، در نقطه $C_A = C_0/2$ به قله خود می‌رسد و سپس دوباره کاهش می‌یابد. در نمودار لَوْن‌شپیل (رسم $1/(-r_A)$ بر حسب C_A)، این رفتار به شکل یک منحنی «U-شکل» دیده می‌شود. کمترین مقدار این منحنی (که معادل کمترین حجم مورد نیاز در یک راکتور CSTR است) دقیقاً در تبدیل ۵۰ درصد کل مواد رخ می‌دهد.

تله‌های ابعادی (Dimensional Analysis Box):

در واکنش‌های اتوکاتالیستی با معادله $-r_A = kC_A C_R$ ، مرتبه کلی واکنش دوم است (مرتبه اول نسبت به A و مرتبه اول نسبت به R). بنابراین، واحد ثابت سرعت (k) باید $L/(mol.s)$ باشد. وقتی حداکثر سرعت را به فرم $\frac{kC_0^2}{4}$ محاسبه می‌کنیم، ضرب k در مجذور غلظت، واحد صحیح سرعت یعنی $mol/(L.s)$ را تولید می‌کند. گزینه‌هایی که غلظت را در مخرج دارند (مانند گزینه ۱)، از نظر تحلیل ابعادی به سرعت منجر نمی‌شوند و فوراً مردود هستند.



از آزمایشگاه تا صنعت (Scale-up Heuristics): واکنش‌های اتوکاتالیستی (مانند تخمیر بیولوژیکی یا برخی واکنش‌های پلیمریزاسیون) در ابتدای کار که محصولی وجود ندارد، با سرعتی نزدیک به صفر پیش می‌روند. در مقیاس صنعتی، راه‌اندازی یک راکتور ناپیوسته برای چنین سیستمی بدون افزودن مقداری از محصول به عنوان «خوراک اولیه» (Seeding) اتلاف شدید زمان و سرمایه است. مهندسان همیشه مقداری از محصول R را به همراه واکنش‌دهنده A وارد راکتور می‌کنند تا واکنش با سرعت معقولی آغاز شود.

پل ارتباطی با نرم‌افزارهای صنعتی (Simulation Insight): هنگام شبیه‌سازی یک سیستم اتوکاتالیستی در نرم‌افزارهای مهندسی نظیر Aspen Plus، استفاده از یک راکتور پلاگ (PFR) برای کل فرایند به شدت غیربهرینه است؛ زیرا در ورودی راکتور لوله‌ای که غلظت محصول کم است، حجم زیادی از راکتور بلااستفاده می‌ماند. بهینه‌ترین طراحی نرم‌افزاری (برای به حداقل رساندن حجم کلی)، استفاده از یک راکتور CSTR (که دقیقاً در نقطه ماکزیمم سرعت یعنی $C_A = C_0/\sqrt{k}$ کار می‌کند) و سپس سری کردن آن با یک PFR برای تکمیل فرایند تا درجات تبدیل بالاست.

کادرهای جمع بندی:

نوع تابع	قید فیزیکی حاکم	نقطه ایجاد ماکزیمم	مقدار ماکزیمم
$-r_A = kC_A C_R$ (اتوکاتالیست)	$C_A + C_R = C_0$	$C_A = C_R = \frac{C_0}{2}$	$\frac{kC_0^2}{4}$
$-r_A = kC_A C_B$ (دو واکنش‌دهنده)	موازنه استوکیومتری	در ابتدای واکنش ($t = 0$)	$kC_{A_0} C_{B_0}$

راه حل تستی: بر اساس قضیه ریاضی «حداکثر حاصل ضرب دو متغیر با مجموع ثابت» (نابرابری حسابی-هندسی AM-GM)، ضرب دو عدد $x \times y$ زمانی که مجموعشان ثابت است ($x + y = S$)، در حالتی به بالاترین حد خود می‌رسد که دو عدد با هم برابر باشند ($x = y = S/2$). در این تست، چون مجموع C_A و C_R برابر عدد ثابت C_0 است، سرعت ماکزیمم بدون نیاز به هیچ مشتق‌گیری، مستقیماً در حالت برابری ($C_A = C_0/2$ و $C_R = C_0/2$) رخ می‌دهد. با ضرب این دو مقدار در ثابت k ، بلافاصله به گزینه ۲ ($\frac{kC_0^2}{4}$) خواهید رسید.

۱۰. گزینه ۲

موضوع سوال: این سؤال به مبحث استراتژیک «بهینه‌سازی شبکه‌های راکتوری» (Reactor Sequencing) بر اساس تحلیل‌های گرافیکی لَوْن‌شپیل (Levenspiel) می‌پردازد. هدف، یافتن چیدمانی از راکتورهای ایده‌آل است که مساحت زیر نمودار (معادل حجم کل سیستم) را برای یک سینتیک پیچیده به حداقل برساند.

پاسخ تشریحی: برای به حداقل رساندن حجم راکتورها، ما همواره نیازمند تحلیل نمودار $\frac{1}{-r_A}$ (معکوس سرعت) بر حسب میزان تبدیل (X_A) هستیم.

نمودار داده شده در صورت سؤال، رفتار سرعت $(-r_A)$ را نشان می‌دهد. برای تحلیل، باید رفتار معکوس آن را در سه ناحیه متمایز هندسی بررسی کنیم:

۱. ناحیه اول (ابتدای واکنش): سرعت $(-r_A)$ در حال افزایش است. در نتیجه، معکوس سرعت $(\frac{1}{-r_A})$ در حال کاهش است. برای منحنی‌های نزولی در نمودار لَوْن‌شپیل، استفاده از راکتور مخلوط‌شونده (CSTR) بهینه‌ترین انتخاب است؛ زیرا راکتور CSTR مستقیماً در شرایط خروجی (کمترین میزان $\frac{1}{-r_A}$ در آن بازه) کار می‌کند و حجم آن (مساحت مستطیل) از مساحت زیر منحنی (حجم PFR) کمتر خواهد بود.



۲. ناحیه دوم (میان واکنش): پس از عبور از نقطه ماکزیمم، سرعت $(-r_A)$ شروع به کاهش می کند. در نتیجه، معکوس سرعت $(-r_A)$ افزایش می یابد. برای منحنی های صعودی، استفاده از راکتور لوله ای پیوسته (PFR) ضروری است؛ زیرا حجم PFR برابر با انتگرال (مساحت دقیق زیر منحنی) است که بسیار کمتر از مساحت مستطیلی است که CSTR بر اساس نقطه نهایی (بالاترین میزان $(-r_A)$) ایجاد می کند.

۳. ناحیه سوم (انتهای واکنش): پس از عبور از یک نقطه مینیمم موضعی، سرعت $(-r_A)$ مجدداً رو به افزایش می گذارد و $(-r_A)$ کاهش می یابد. طبق منطق ناحیه اول، در اینجا نیز باید از یک راکتور مخلوط شونده (CSTR) استفاده کرد. بنابراین، توالی بهینه راکتورها به ترتیب عبارت است از: مخلوط شونده $\rightarrow$ لوله ای پیوسته $\rightarrow$ مخلوط شونده. تحلیل هندسی و نمودارهای لونسپیل (Levenspiel Plots):

قانون طلایی هندسی در نمودارهای لونسپیل $(-r_A)$ در برابر X_A :

- اگر شیب منحنی منفی (نزولی) است، مستطیل CSTR در زیر منحنی قرار می گیرد (حجم کمتر).
- اگر شیب منحنی مثبت (صعودی) است، مساحت انتگرالی PFR در زیر مستطیل CSTR قرار می گیرد (حجم کمتر).

تله های ابعادی (Dimensional Analysis Box):

تله بصری و روان شناختی طراح در این مسأله، رسم نمودار مستقیماً بر حسب $-r_A$ است، نه $(-r_A)$ که فرمت استاندارد لونسپیل است. بسیاری از داوطلبان به دلیل شرطی شدن ذهن، شیب های این نمودار را با شیب های نمودار لونسپیل اشتباه می گیرند و به نتایج کاملاً معکوس (مانند گزینه ۳) می رسند. مهندس طراح باید همواره به محور عمودی (Y-axis) دقت ویژه داشته باشد. از آزمایشگاه تا صنعت (Scale-up Heuristics): چنین رفتارهای سینتیکی پیچیده ای با نقاط عطف متعدد، عموماً در سیستم های پلیمریزاسیون با اثر ترومسدروف (Trommsdorff Effect) یا واکنش های غیرهمدمای (Non-isothermal) صنعتی مشاهده می شود که در آنها تغییرات دما باعث افت و خیز در سرعت واکنش می گردد. در مقیاس صنعتی، اجرای توالی CSTR-PFR-CSTR با استفاده از یک راکتور تانک دار مجهز به همزن، سپس یک راکتور لوله ای، و در نهایت ورود به یک تانک تثبیت کننده نهایی (Finishing CSTR) پیاده سازی می شود تا ضمن کنترل دقیق دما، هزینه های سرمایه ای (CAPEX) ناشی از ساخت تجهیزات با حجم اضافی مینیمم گردد.

پل ارتباطی با نرم افزارهای صنعتی (Simulation Insight): در نرم افزارهای تجاری مانند Aspen Plus، ابزارهای بهینه سازی (Optimization Tools) بر روی یک ساختار فلوشیت (Flowsheet) حاوی توالی راکتورها اعمال می شود. مهندس فرایند تابع هدف (Objective Function) را بر روی حداقل سازی V_{total} تنظیم می کند و نرم افزار به صورت خودکار با ارزیابی

مشتقات سینتیکی (Jacobian Matrix)، متوجه می شود که برای نواحی با $\frac{d(-r_A)}{dX_A} > 0$ باید کسر حجمی CSTR را افزایش دهد و برای نواحی با $\frac{d(-r_A)}{dX_A} < 0$ باید سیال را به مدل PFR (یا Plug Flow) هدایت کند.

راه حل تستی:

بدون نیاز به رسم هیچ منحنی جدیدی، به سادگی این قانون را حفظ کنید:

- منحنی $-r_A$ بالا می رود $\Rightarrow$ CSTR
- منحنی $-r_A$ پایین می آید $\Rightarrow$ PFR

در تصویر صورت سؤال، منحنی ابتدا بالا می رود (CSTR)، سپس پایین می آید (PFR)، و دوباره بالا می رود (CSTR). پاسخ نهایی در کمتر از ۵ ثانیه: CSTR - PFR - CSTR، یعنی گزینه ۲.