

آیا می‌دانستید با عضویت در سایت جزوه بان می‌توانید به صورت رایگان جزوات و نمونه

سوالات دانشگاهی را دانلود کنید؟؟

فقط کافیست روی لینک زیر ضربه بزنید



[ورود به سایت جزوه بان](#)

Jozveban.ir

telegram.me/jozveban

sapp.ir/sopnuu

جزوات و نمونه سوالات پیام نور



@sopnuu

jozveban.ir

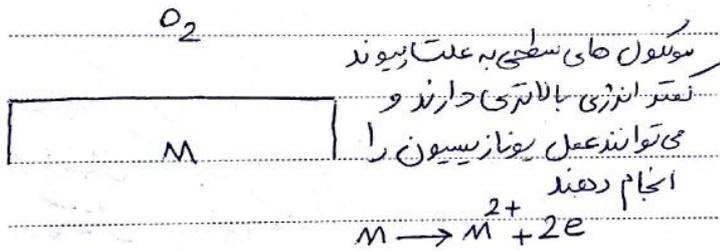
سینیک مواد

به نام خدا

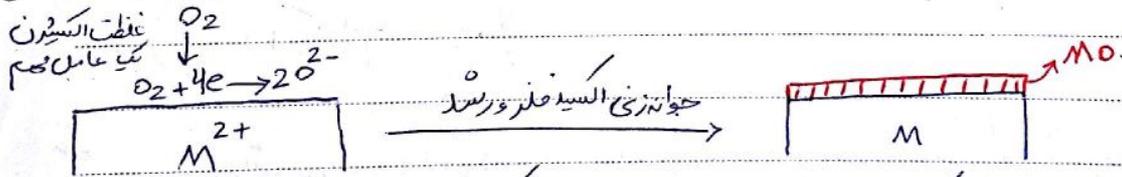
جلسه اول 6, 20

برای آشنایی مقدماتی با درس سینیک مواد می توان مباحث تغییر رنگ بارچمه در معرض نور خورشید و بخار شدن آب درون لیوان و ... را بیان کرد.
 برخی از این موارد در طی دوره زمانی اندک (تجربیات) و برخی از آنها نیازمند زمان های بیشتری می باشند.
 در درس سینیک مواد به بررسی سرعت واکنش های شیمیایی می پردازد.
 در درس با در صحبت اصلی برخورد می کنیم:

سینیک
 سرعت
 مکانیزم
 برای مثال



مولکول های سطحی - منظور کاهش سطح انرژی در رسیدن به حالتی پایدارتر با اکسید شدن و ورود واکنش می شوند (جز سطحی)



در فلز آلومینیوم لایه اکسیدی تشکیل شده غشردیده بوده و پس از تسلیل آن ادامه فرایند اکسید شدن نیازمند نفوذ می باشد

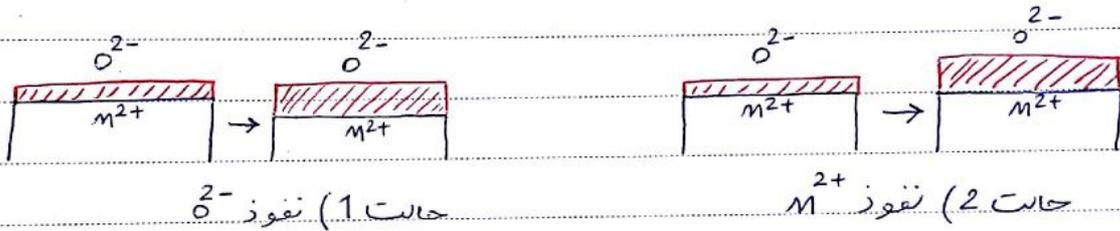
نفوذ: حرارت اتم ها به صورت تک به تک

جاب جایی: حرارت دسته جمعی اتم ها

به منظور بررسی فرآیندها دیدگاه ترمودینامیکی و سینتیکی مطلق باید بدی می باشند برای مثال در نمودار اینکهام آومنیوم پایین تر از آهن قرار گرفته است و این نتیجه برداشت می شود که سرعت اکسید شدن آومنیوم بالاتر از آهن است **دیدگاه ترمودینامیکی** در دیدگاه سینتیکی عواملی همچون فشردهی اکسید، هدایت الکتریکی اکسید و ... بیان می شود

هدایت الکتریکی اکسید بالاتر رساندن الکترون
 سریعتر و سرعت اکسید شدن بیشتر

حجم رسانندگی اکسیدی مهم می باشد:



برای تشکیل لایه اکسیدی:

- 1- انتقال اکسژن به سطح
 - 2- جذب سطحی
 - 3- سرعت یونازیسون M_2O_2
 - 4- واکنش سینتیکی اکسیداسون $M^{2+} + O^{2-} \rightarrow MO$
 - 5- جوانه زنی و رشد MO
 - 6- انتقال جرم
- موارد بالا در سرعت واکنش دخیل هستند.
 مهم ترین عامل کدام است؟

الر عوامل واکنشی سری باشند سرعت واکنش به کمترین سرعت برمی گردد (مانند حرکت ماشین ها در جاده تک بانده در این مورد کمترین ماشین ملاکی برای انعام واکنش است) الر عوامل موازی باشند (مانند جذب انتقال جرم) این قانون صدق نمی کند. در انتهای این درس محاسبه سرعت هدایت از مراحل فرآیند تعیین مهم ترین آن ها در وقوع فرآیند امکان پذیر می باشد.

همان گونه که گفته شد در درس سینتیک با دو بحث کلی مکانیزم (در مثال ۶ مرحله ای) و سرعت (بحسب سرعت هر مرحله و تعیین سرعت کنترل کننده) سروکار داریم. و گاه حتی با نسبت آن

مهم ترین نیاز این درس شناخت مکانیزم های لازم جهت وقوع واکنش می باشد.

جلسه دوم 6/25

همان طور که گفته شد یکی از عوامل مؤثر در سرعت واکنش انتقال حریم است

انتقال حریم (جنبه حبابی) نفوذی
convection

عامل دیگری که می تواند به عنوان یکی از مراحل تعیین کننده سرعت باشد واکنش سینمایی است
 $M^{2+} + O^{2-} \rightarrow MO$

عامل دیگر دما می باشد که می تواند تأثیر بسزایی در سرعت داشته باشد. دما هست که در این مورد مباحث کلیونگی بالا بردن دما مطرح می شود.

حک دما در این درس به صورت انتقال حرارت (انرژی) بررسی می شود. بنا بر مطالب بالا، در بحث درس سینتیک عوامل زیر دخیل می باشند:

انتقال حریم
واکنش سینمایی

دما

که با در نظر گرفتن موارد بالا می توان دسته بندی کلی تر زیر را بیان کرد:

سینتیک سینمایی

سینتیک
سینتیک انتقال

کتاب های مهندسی مواد :

خواص Properties

- Mechanical
- physical
- chemical
- Thermal
- electricity
- magnetic
- optic

ساختار Structure

- atomic ذراتی
 - electronic الکترونی
 - crystals ساختارها
 - micro structure
- ↓ size distribution
↓ phases

فرآیند Processing

- Raw material
- compounding آمیختگی
- shaping شکل دهی (نورد، فوج، ...)
- Heat treatment گرمایش
- finishing پایان بندی

فرآیندها ؟

ساختار ؟

خواص ؟

کاربرد ؟

material selection →

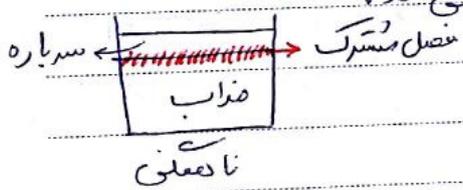
درس سینتیک به بررسی فاکتورهای پردازد .

سینتیک شیمیایی :

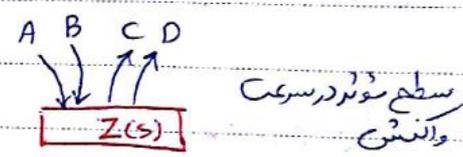
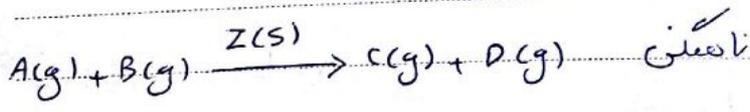
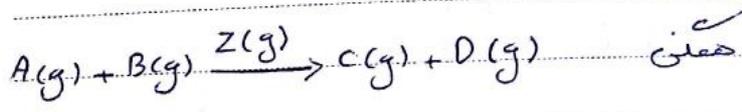
سبب مورد بررسی در این قسمت واکنش های شیمیایی می باشند که به دو دسته ی فصلی و نافصلی تقسیم می شوند .

واکنش فصلی : واکنش رویه رو را در نظر بگیرید
 $A + B \rightarrow C + D$
 واکنش را فصلی می نامیم که در آن فصل مشترک وجود نداشته باشد . اگر فصل مشترکی موجود باشد که سرعت واکنش به آن وابسته باشد ، واکنش نافصلی می باشد .

بنابراین A و B باید در یک فاز باشند و این فاز می تواند جامد باشد .
 $A_{P_1} + B_{P_1} \neq \text{solid}$ اگر فصل مشترک نداشته باشیم ، سرعت واکنش به برخوردگی ذرات بستگی دارد .
 گازها و مایعات در حالتی که فصل مشترک نداشته باشند فصلی اند .



در طی یک واکنش فصلی ، محصولات نیز تولید فصل مشترک مؤثر بر سرعت واکنش ندارند (اگر دو مایع واکنش داده و تشکیل رسوب بردند و این رسوب ته نشین شود و در سرعت واکنش اثری نداشته باشد ، واکنش فصلی است)
 اگر داشته باشیم :



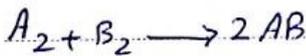
جلسه سوم 6,27

solid-solid / solid-liquid / solid-gas / liquid-liquid / liquid-gas

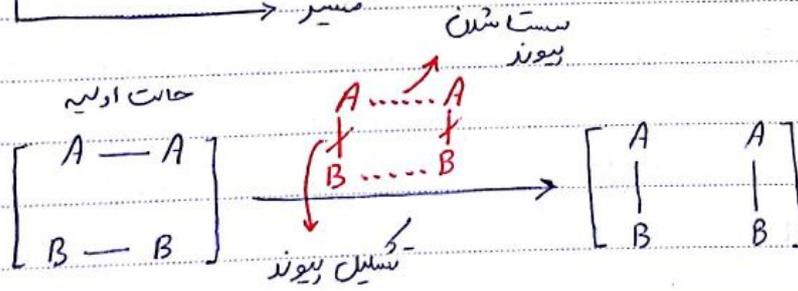
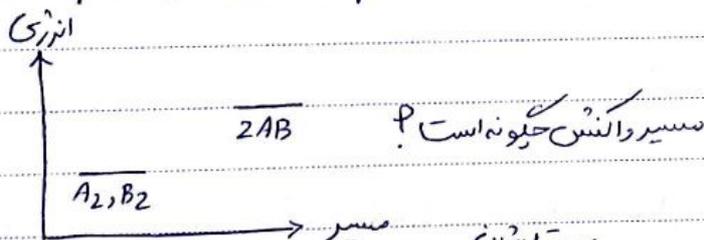
واکنش های سیمیایی (elementary)
واکنش های ناصغنی (complex)

در جلسه قبل به منظور بررسی به وجود عضل نشدن واکنش آن در انجام واکنش پرداخته شد. واکنش های صغنی نیز به دو گروه قابل تکلیف هستند:

واکنش های بنیادی (elementary) و واکنش های بجیده (complex). فرض کنید واکنش صغنی زیر را داریم:



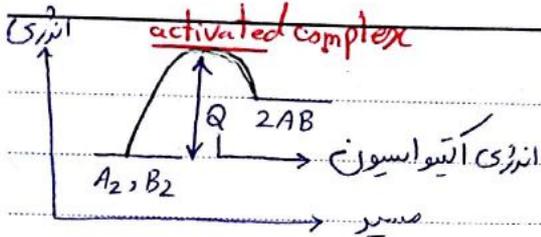
انجام واکنش مستلزم تغییرات انرژی می باشد و مسئله دیگر در انجام واکنش مسیر انجام واکنش یا همان مکانیزم می باشد.



به حالتی که پیوندهایی در حال سیست شدن و پیوندهای جدید در حال شکل شدن می باشند. حالت کمپلکس فعال می گویند. activated complex. برای شکل شدن پیوند به انرژی نیاز داریم که از طریق برخورد تامین می شود. انرژی اکتیواسیون (فعالسازی): مقدار انرژی لازم برای رسیدن به حالت کمپلکس فعال گویند.

Subject

Date

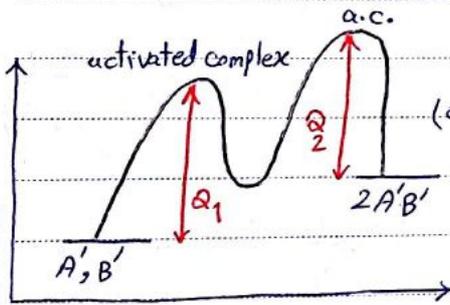


بنابراین حالت های کمپلکس فعال تعیین کننده نوع واکنش می باشند.
 حالت کمپلکس فعال، حالتی بسیار ناپایدار می باشد (به سرعت تشکیل و به سرعت نابود می شود)
واکنش های بنیادی:

واکنش هایی که یک کمپلکس فعال دارند.

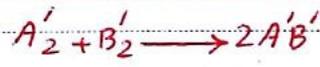
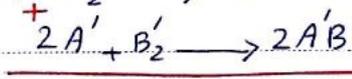
واکنش های پیچیده:

واکنش هایی که از دو یا چند واکنش بنیادی تشکیل شده باشند.



برای انجام واکنش ابتدا نیاز به واکنش مورد نظر (پیچیده) $A'_2 + B'_2 \rightarrow 2A'B'$

به واکنش دوم رو است مکانیزم: $A'_2 \xrightarrow{Q_1} 2A'$



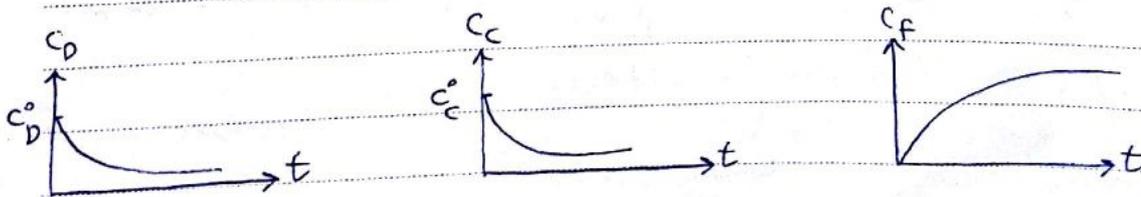
اگر در واکنش کاتالیزور داشته باشیم آن واکنش، واکنش پیچیده است.

در این درس ابتدا به بررسی واکنش های کفکن پرداخته تا پس از آن باقیمانده ها به بررسی واکنش های ناقص پرداختیم.

سرعت واکنش های کفکن:



بررسی نقاط ها بر حسب زمان



PAPCO

سرعت واکنش (تدریجی معمولاً مثبت) عبارت است از سرعت تبدیل واکنشگرها به محصولات (تغییرات غلظت واکنش دهنده‌ها به محصولات در واحد زمان)

$$\text{rate}_D = \frac{c_D^t - c_D^i}{\Delta t}$$

در بازه سرعت متوسط
را داریم

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \text{rate}_D = -\frac{dc_D}{dt} = \text{rate}_D \quad \text{سرعت در هر لحظه را داریم} \quad \text{rate}_f = \frac{dc_f}{dt}$$

باز مثبت بودن سرعت

سوال) سرعت کن واکنش را چگونه تعیین کنیم؟
اینها کنید که:

$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{dc_c}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_D}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dc_f}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dc_E}{dt}$$

تعیین ثابت شود

این ضرایب از کجای بقای جرم آمده اند.

برای تعیین سرعت واکنش که واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌های فراوانی دارد:
تعیین سرعت تغییر غلظت یکی از مواد ← تعیین سرعت واکنش ← تعیین سرعت مواد دیگر

از نظر تئوری: سرعت می‌تواند با رابطه‌های باشد $\text{rate} = f(?)$

$$\left. \begin{array}{l} \text{rate} \propto f(c) \\ \text{rate} \propto f'(T) \\ \text{rate} \propto f''(P) \end{array} \right\} \Rightarrow \text{rate} = f(c) \cdot f'(T) \cdot f''(P)$$

سرعت از سه تابع غلظت، دما و فشار اثر می‌پذیرد.

اگر تحولات ما در فشار ثابت $f''(P)$ مانند عدد ثابت داریم

$$\text{rate} = k \cdot f(c) \quad \leftarrow \text{اگر واکنش در دمای ثابت باشد} \quad f'(T) = k$$

تبعی از غلظت می‌شود
به این k ثابت سرعت واکنش گویند

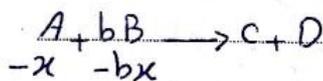
جلسه چهارم 7, 01



$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$

اثبات:

اگر داشته باشیم:



اگر اول x از A معریف شود

$$C_A = C_A^0 - x \quad \frac{dC_A}{dt} = \frac{d(C_A^0 - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = \frac{d(C_B^0 - bx)}{dt} = -b \frac{dx}{dt}$$

$$\text{rate} = -\frac{1}{1} \frac{dC_A}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$\text{rate} = \frac{dx}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt}$$

$$\text{rate} = -\frac{1}{1} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \dots$$

تعییم که سرعت واکنش تابع دو چیز است:

$$\text{rate} = f(T) \cdot f(c) \Rightarrow \text{rate} = k f(c)$$

ثابت سرعت واکنش
k

انرژی آنتالپی

مکانیزم واکنش

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

بدون صدا است

خواهیم دید که برای k داریم:

ثابت فزایش برخورد

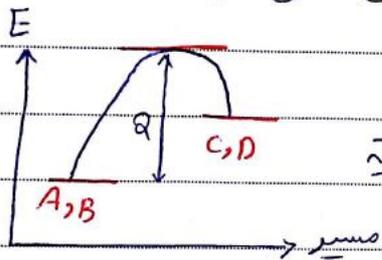
Q: از بعد انرژی فعال وارد واکنش شده است و جز ماهیت واکنش است و عدد واکنش Q مخصوص خود را دارد.

برای اظهار نظر در این درس با سه بار استر کاربرد داریم : $f(c)$ و Q, A

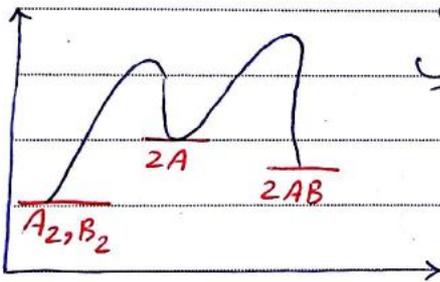
به منظور ایجاد مقدمه برای بررسی $f(c)$ نیاز به دو مسئله داریم :
 مولکولاریته (مرتبه واکنش)

مولکولاریته :

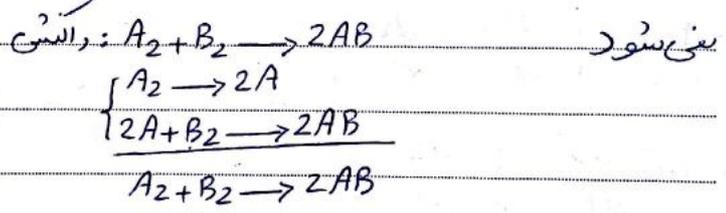
تعداد ذراتی (مولکول، اتم، یون) که در تشکیل یک کمپلکس فعال شرکت می کنند مولکولاریته نام دارد.



ما مولکولاریته از 3 به بالا نداریم (احتمال برخورد لایزه = 2 مولکولاریته به صورت همزمان از نظر آماری هست)
 1 or 2 or 3 مولکولاریته



مولکولاریته تنها برای واکنش های بنیادی که یک کمپلکس فعال دارند تعریف می شود و برای واکنش های پیوسته و تعریف



مرتبه واکنش :

حقیقتاً تعریف کننده $f(c)$ است. $A + B \rightarrow C + D$

$rate = k \cdot f(c)$

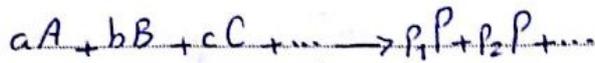
$f(c) = c_A \rightarrow rate = k c_A$ $n = 1$ (مرتبه واکنش)

$f(c) = c_A c_B \rightarrow rate = k c_B c_A$ $n = 2$

$rate = k c_A^{1/2} c_B^{1/2}$ $n = 1$

$rate = k c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma c_D^\delta$ $n = \alpha + \beta + \gamma + \delta$

$-\infty < n < +\infty$



$$\text{rate} = k C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\delta \dots \quad n = \alpha + \beta + \delta + \dots$$

در واکنش‌های بنیادی، توان‌ها همان ضرایب استوکیومتری اند.
توان‌های محصولات در واکنش‌های بنیادی صفر است و در سرعت تأثیری ندارند.



$$\text{rate} = k C_A C_B$$



$$\text{واکنش بنیادی است} \rightarrow \text{rate} = k C_A^1 C_B^2$$

آیا در صورت دانستن اینکه $\text{rate} = k C_A^1 C_B^2$ می‌توان نتیجه گرفت که واکنش $A + 2B \rightarrow AB_2$ یک واکنش بنیادی است؟ **خیر**

$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} \quad *$$

آریدانیم به صورت روبرو بنیادی است: $A + 2B \rightarrow AB_2 \quad \text{rate} = k C_A C_B^2$

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B^2 \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = -a k C_A C_B^2 \quad (1)$$

اگر x مول از غلظت A کم شده باشد داریم:

$$C_A = C_A^0 - x \Rightarrow \frac{dC_A}{dt} = -\frac{dx}{dt} \quad (2)$$

$$C_B = C_B^0 - 2x$$

$$(1), (2) \rightarrow \frac{dx}{dt} = k' (C_A^0 - x)(C_B^0 - 2x)^2$$

Maral



حساب پنجم 07, 03

rate = k . f(c)

مرتبه واکنش = مولکولاریته : واکنش بنیادی

مجموع ضرایب استوکیومتری واکنش در $n = a + b$ مرتبه واکنش

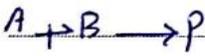
الرواکنش پیچیده باشد هیچگاه بین $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ و ضرایب استوکیومتری ارتباطی وجود ندارد:

rate = $k \frac{\alpha}{A} \frac{\beta}{B} \frac{\gamma}{C} \frac{\delta}{D}$

rate = $K C_A^a C_B^b$ آیا واکنش بنیادی است؟

یعنی توان بدون آگاهی از مکانیزم نظری داد.

مرتبه واکنش هم واکنش های پیچیده قابل تعیین نمی باشد:



مرتبه = 1 $1 \gg K_2 C_A \Rightarrow rate = k_1 C_A$ برای تعیین مرتبه در حواصت در نظریه لندیم

rate = $\frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$

or

مرتبه = 0 $1 \ll K_2 C_A \Rightarrow rate = \frac{k_1 C_A}{K_2 C_A} = k'$

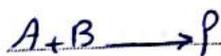


مرتبه = $\frac{3}{2}$ $C_{Br_2} \gg K_2 C_{HBr} : rate = \frac{k_1 C_{H_2} \cdot C_{Br_2}^{\frac{3}{2}}}{C_{Br_2}}$

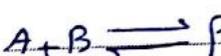
مرتبه = $\frac{3}{2}$ $C_{Br_2} \ll K_2 C_{HBr} : rate = \frac{k_1 C_{H_2} \cdot C_{Br_2}^{\frac{3}{2}}}{K_2 C_{HBr}} = k' C_{H_2} \cdot C_{Br_2}^{\frac{3}{2}}$

در موارد بالا به غیر از موارد خاصی که اعلام کردیم، در جای دیگر می توان نظر داد.

انالیزها سینتیکی : به دو صورت می توان کار کرد:



الف) واکنش های سینتیکی یک طرفه



ب) واکنش های سینتیکی رو به پس

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \left(\frac{a_p}{a_A \cdot a_B} \right)^K$$

$$\text{در حالت تعادل: } \Delta G_r^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_p}{a_A \cdot a_B} \right)_{eq}^{K_e}$$

$$K_e = \left(\frac{a_p}{a_A \cdot a_B} \right)_{eq} = \frac{X_p \gamma_p}{X_A \gamma_A \cdot X_B \gamma_B} = \left(\frac{X_p}{X_A X_B} \right) \underbrace{\left(\frac{\gamma_p}{\gamma_A \gamma_B} \right)}_{K'}$$

$$C_A + C_B + C_p = C_t \quad \leftarrow \text{cte}$$

$$X_p = \frac{C_p}{C_t}, \quad X_A = \frac{C_A}{C_t}, \quad X_B = \frac{C_B}{C_t}$$

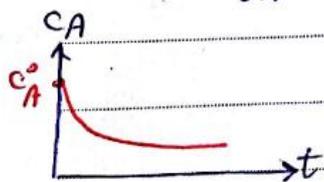
$$\ln \gamma_A = \left(\frac{\Omega}{RT} \right) X_B^2$$

$$K_e = \left(\frac{\frac{C_p}{C_t}}{\frac{C_A}{C_t} \cdot \frac{C_B}{C_t}} \right) K' \Rightarrow K_e = K' C_t \left(\frac{C_p}{C_A \cdot C_B} \right) \Rightarrow \boxed{K_e = K'' \left(\frac{C_p}{C_A \cdot C_B} \right)}$$

تغییرات غلظت یکی از محصولات یا واکنش‌گرها را بر حسب زمان داشته باشیم و بخواهیم $f(c)$ ، rate را محاسبه کنیم: واکنش‌های سینمایی یک طرفه

$$\text{rate} = k f(c)$$

$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = -\frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}$$



$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt}$$

در صورت داشتن تغییرات یکی از مواد: غلظت

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = k f(c) \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = a k f(c) \Rightarrow \boxed{-\frac{dC_A}{dt} = k' f(c)}$$



$$C_A = C_A^\circ - X_A \Rightarrow X_A = C_A^\circ - C_A$$

$$C_B = C_B^\circ - X_B \Rightarrow X_B = C_B^\circ - C_B$$

Subject:

Year:

Month:

Day:

Page: ()

اکنون می خواهم بین X_A و X_B رابطه برقرار کنیم. برای این منظور عدد $\frac{1}{a}$ ضرب می کنیم:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \quad \times \frac{1}{a} \rightarrow A + \frac{b}{a}B \rightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D$$

حال بکتاب تناسب ساده داریم:

میزان مصرف A

میزان مصرف B

1 mol

$\frac{b}{a}$ mol

X_A mol

X_B mol

$$\Rightarrow X_B = \frac{b}{a} X_A \quad *$$

بزرگ بعد

اکنون باید کسر انجام واکنش (α) را به گونه ای تعریف کنیم که در $t=0$ ، $\alpha=0$ شود (در این هنگام غلظت مواد واکنش دهنده همان غلظت ابتدایی (C^0) است و هنوز واکنش انجام نشده است) و در $t=\infty$ ، $\alpha=1$ (در این صورت تمامی واکنش دهنده ها مصرف و فراورده ها تبدیل و واکنش به صورت کامل انجام شده است)

تعریف می کنیم:

$$\alpha_A = \frac{C_A^0 - C_A}{C_A^0}$$

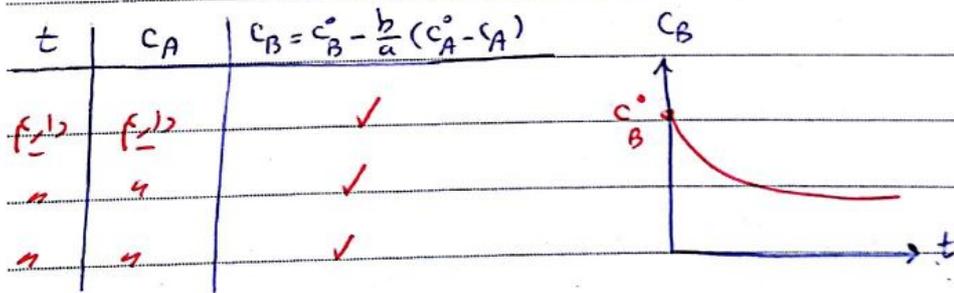
$$t=0 \Rightarrow C_A = C_A^0 \Rightarrow \alpha=0 \quad \checkmark$$

$$t=\infty \Rightarrow C_A = 0 \Rightarrow \alpha=1 \quad \checkmark$$

$$X_A = C_A^0 \cdot \alpha_A$$

$$* \rightarrow \frac{b}{a} (C_A^0 - C_A) = C_B^0 - C_B \Rightarrow C_B = C_B^0 - \frac{b}{a} (C_A^0 - C_A)$$

بنابراین:



تقریب روابط را برای محصولات به دست آورید.

$rate = k \cdot f(c)$	t	CA	rate
$\frac{dCA}{dt} = k' \cdot f(c)$			✓
			✓
			✓

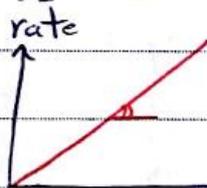
حاسب سرعت با داشتن غلظت یکی از مواد:

حال برای محاسبه $f(c)$ چگونه عمل کنیم؟

برای این منظور رابطه ای وجود ندارد و نحوه محاسبه سعی و خطایی باشد:

می دانیم که معادله rate بر حسب $f(c)$ معادله ای خطی با شیب k می باشد

$rate = k \cdot f(c)$



* اگر در امتحان از این روش سوال بیاید برای مشخص کردن rate

از روش آزمون rate داریم

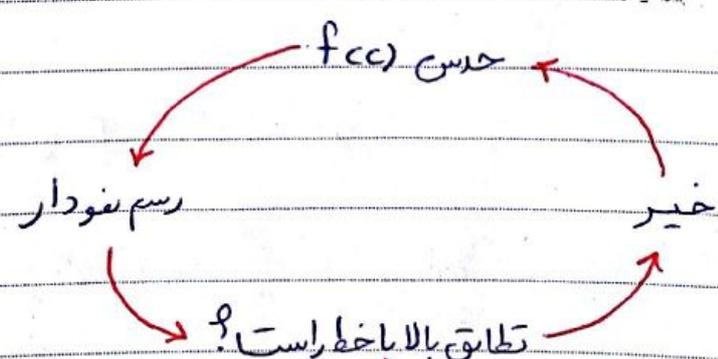
(1) نمودار رسم می دهد

$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = -\frac{dC}{dt} = rate$

(2) به ما جدول می دهد

t	CA	rate	$f(c) = C_A$
داریم	داریم	✓	✓
داریم	داریم	✓	✓
داریم	داریم	✓	✓

حدس می زنیم که اینگونه باشد



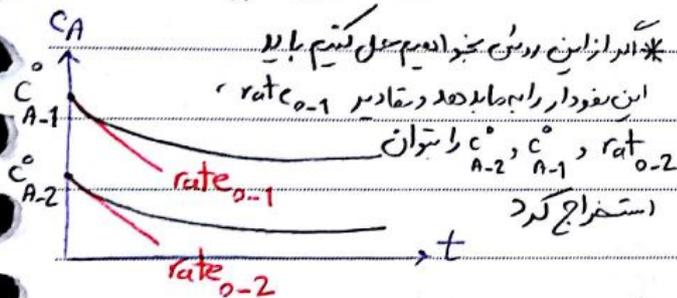
حلبه جدید 16
7,10

در حلبه قبل برای مشخص کردن (f.c.c) روش سعی و خطا مورد بررسی قرار گرفت روش ذکر شده زمان بر بوده و برای رسیدن سریع تر به (f.c.c) روش های دیگری نیز وجود دارد:

روش غلظت اولیه: اگر دانسته باشیم

$$aA + bB + \dots \rightarrow p_1P + p_2P + \dots$$

$$rate = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \dots$$



برای محاسبه α فرضی می کنیم که در واکنش غلظت C_A^0 تغییر می کند در حالی که غلظت های دیگر ثابت هستند

$$rate_{0-1} = k \cdot C_{A-1}^\alpha \cdot C_B^\beta \dots$$

$$rate_{0-2} = k \cdot C_{A-2}^\alpha \cdot C_B^\beta \dots$$

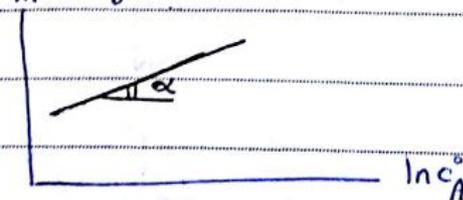
$$\left. \begin{array}{l} rate_{0-1} \\ rate_{0-2} \end{array} \right\} \frac{rate_{0-1}}{rate_{0-2}} = \left(\frac{k \cdot C_B^\beta \dots}{k \cdot C_B^\beta \dots} \right) \left(\frac{C_{A-1}^\alpha}{C_{A-2}^\alpha} \right)$$

$$\ln \rightarrow \ln \left(\frac{rate_{0-1}}{rate_{0-2}} \right) = \alpha \ln \left(\frac{C_{A-1}^0}{C_{A-2}^0} \right) \Rightarrow \alpha = \dots$$

به همین خوبی توان β را محاسبه کرد.
روش کلی تر:

$$rate_{0+} = (k \cdot C_B^\beta \cdot C_C^\gamma \dots) C_A^\alpha \Rightarrow rate_{0+} = k' \cdot C_A^\alpha \quad \ln \rightarrow \ln rate_{0+} = \ln k' + \alpha \ln C_A^0$$

با این داده با استفاده از اطلاعات را استخراج کرد



- روش انتگرال:

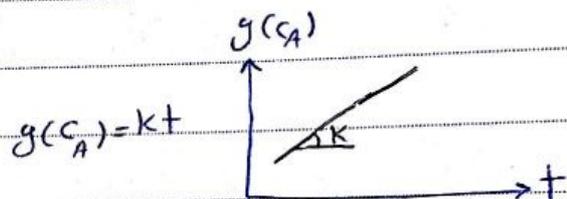
$$\begin{cases} \text{rate} = k \cdot f(c) \\ \text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} \end{cases} \Rightarrow k \cdot f(c) = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} \Rightarrow -\frac{dc_A}{dt} = k' \cdot f(c)$$

تأخیر غلظت یک طرف و تأخیر زمان طرف دیگر

$$\frac{dc_A}{f(c)} = k' dt \Rightarrow \int_{c_A^0}^{c_A} \frac{dc_A}{f(c)} = \int_0^t k dt = kt$$

تعریف می شود

$$g(c) = kt \Rightarrow \int_{c_A^0}^{c_A} \frac{dc_A}{f(c)} = g(c)$$



ما معادله هر $f(c)$ یک $g(c)$ داریم.



$$\text{rate} = k \cdot c_A$$

فرقی: واکنش مرتبه یک به صورت:

فرم مستقیم: $f(c_A) = c_A$ فرم انتگرالی: $g(c) = \int c_A$

$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = k' c_A \Rightarrow -\frac{dc_A}{c_A} = k' dt \Rightarrow \int_{c_A^0}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k' dt \Rightarrow \ln\left(\frac{c_A}{c_A^0}\right) = -k't$$

$$\ln\left(\frac{c_A}{c_A^0}\right) = -k't \Rightarrow \ln\left(\frac{c_A}{c_A^0}\right) = -k't \Rightarrow \boxed{c_A = c_A^0 \exp(-k't)}$$

$$\text{rate} = k c_A^n$$

واکنش مرتبه n به صورت:

$$\frac{dc_A}{dt} = k c_A^n \Rightarrow \frac{dc_A}{c_A^n} = k dt \Rightarrow \int_{c_A^0}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^n} = \int_0^t k dt \Rightarrow \boxed{\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_A^0{}^{n-1}} \right] = kt}$$

$$\boxed{g(c_A) = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_A^0{}^{n-1}} \right]}$$

Subject:

Year:

Month:

Day:

Page: ()

زمان نیم عمر: زمانی که غلظت ماده نصف خود را برسد

$$t=0 \quad C_A = C_A^0$$

$$t = t_{1/2} \quad C_A = C_A^0 / 2$$

زمان نیم عمر

* حساب با استفاده از $g(c)$

محاسبه زمان نیم عمر در واکنش مرتبه اول:

$$-\ln \frac{C_A}{C_A^0} = k't \Rightarrow -\ln \frac{C_A^0/2}{C_A^0} = k't_{1/2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}} \quad \text{تابعی از غلظت ندارد}$$

محاسبه زمان نیم عمر در واکنش مرتبه صفر:

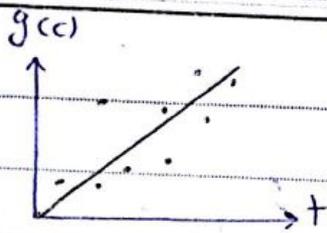
$$\frac{dC_A}{dt} = -k \Rightarrow -dC_A = k dt \Rightarrow -\int_{C_A^0}^{C_A} dC_A = k t \Rightarrow C_A^0 - C_A = k t$$

$$\rightarrow C_A^0 - \frac{C_A^0}{2} = k t_{1/2} \Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \frac{C_A^0}{2k}} \quad \text{بغلظت بستگی دارد}$$

محاسبه زمان نیم عمر برای واکنش مرتبه n:

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(C_A^0/2)^{n-1}} - \frac{1}{C_A^{0n-1}} \right] = k t_{1/2} \Rightarrow \frac{1}{n-1} \left[\frac{2^{n-1} - 1}{C_A^{0n-1}} \right] = k t_{1/2}$$

$$\Rightarrow \boxed{t_{1/2} = \left[\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} \right] C_A^{01-n}} \quad \text{برای } n > 2 \text{ جواب می دهد}$$



$$g(c) = - \int \frac{dc_A}{f(c_A)} = kt$$

7,15
حلبه هفتم
رودن انتگرال
رودن مستقیم

با معادله هر $f(c)$ یک $g(c)$ داریم و به جای $f(c)$ به سراغ $f(c)$ می رویم که کار با آن راحت تر است.

$$\frac{dc_A}{dt} = k \cdot f(c) \Rightarrow \frac{dc_A}{f(c_A)} = k dt$$

دیدیم که واکنش مرتبه صفر : (rate = k)

$$g(c_A) = c_A^0 - c_A$$

واکنش مرتبه 1 : (rate = $k c_A$)

$$g(c_A) = - \ln \frac{c_A}{c_A^0}$$

واکنش مرتبه n : (rate = $k c_A^n$)

$$g(c_A) = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_A^0{}^{n-1}} \right]$$

بنابراین برای واکنش $aA + bB \rightarrow cC + dD$ اگر سرعت به صورت $k c_A^2$ یا $k c_A$ قابل محاسبه است. اما اگر دانسته باشیم $rate = k c_A c_B$ چگونه عمل کنیم؟

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{c_A = c_A^0 - X_A}{X_A = c_A^0 \alpha_A} \rightarrow \frac{d}{dt} \left(\frac{c_A^0 (1 - \alpha_A)}{1} \right) = c_A^0 \frac{d\alpha_A}{dt} *$$

$$\frac{dc_A}{dt} = k (c_A^0 (1 - \alpha_A)) (c_B^0 (1 - \alpha_B)) \xrightarrow{X_B = \frac{b}{a} X_A, X_A = c_A^0 \alpha_A} X_B = c_B^0 \alpha_B, *$$

$$c_A^0 \frac{d\alpha_A}{dt} = k c_A^0 (1 - \alpha_A) c_B^0 \left(1 - \left(\frac{b}{a} \frac{c_A^0}{c_B^0} \alpha_A \right) \right) = k c_A^0 (1 - \alpha_A) \frac{b}{a} \frac{c_B^0}{c_A^0} \left(\frac{a}{b} \frac{c_B^0}{c_A^0} - \alpha_A \right)$$

$$\Rightarrow \frac{d\alpha_A}{(1 - \alpha_A) \left(\frac{a}{b} \frac{c_B^0}{c_A^0} - \alpha_A \right)} = \underbrace{\left(\frac{k b}{a} c_A^0 \right)}_{k'} dt \Rightarrow \dots \Rightarrow \frac{1}{w-1} \ln \left[\frac{w - \alpha_A}{w(1 - \alpha_A)} \right] = k' t$$

Maral $\leftarrow c^w$

Subject:

Year: _____ Month: _____ Day: _____

Page: ()

$$\int_0^{\alpha_A} \frac{d\alpha_A}{dt} = \int_0^{\alpha_A} k' (a - \alpha_A)(b - \alpha_A) = \frac{1}{b-a} \left[\ln \frac{a(b - \alpha_A)}{b(a - \alpha_A)} \right] = k't$$

تقریباً (آب شرایط به صورت زیر باشند بدست آورید).

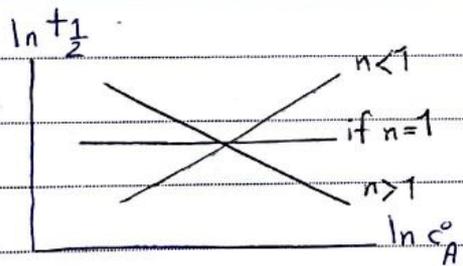


$$\text{rate} = k C_A C_B C_C = ?$$

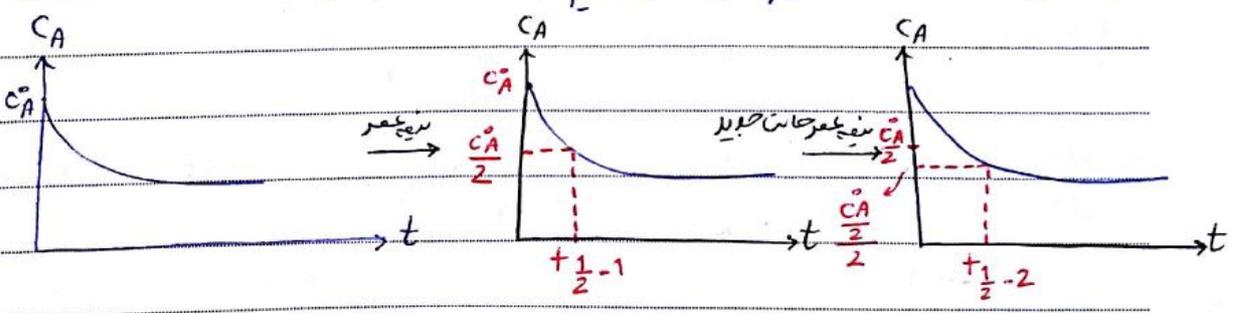
$$\text{rate} = k C_A^2 C_B$$

روشن بنفش عمر: زیر مجموعه ای از روش انتگرال است
در محاسبه زمان بنفش عمر برای واکنش مرتبه n بدست آمد:

$$t_{\frac{1}{2}} = - \left[\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} \right] C_A^{0.1-n} \xrightarrow{\ln} \ln t_{\frac{1}{2}} = \ln \left[\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \right] + (1-n) \ln C_A$$

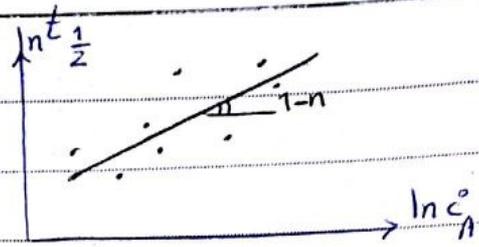


آگر منحنی روبه رو را داشته باشیم چگونه کمره بگیریم؟ (از معادله بالا)



Maral

t	C_A	$t_{1/2}$	$\frac{C_A}{2}$
-----	-------	-----------	-----------------



در صورتی که مکان هندسی نقاط خط شود، سبب این خط $1-n$ است و n محاسبه می شود
 آیا روش دیگری موجود است؟

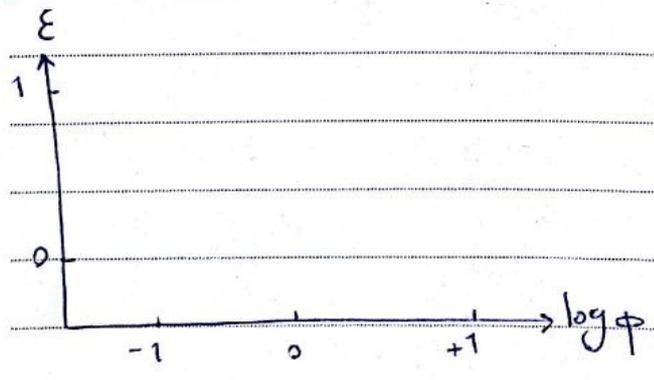
if: $rate = k C_A^n \quad n \neq 1$

روش منحنی باور:

دانشم: $g(c) = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_A^0{}^{n-1}} \right] = kt \Rightarrow \frac{1}{n-1} \left[\frac{C_A^{0n-1}}{C_A^{n-1}} - 1 \right] = k C_A^{0n-1} t$

$\varepsilon = \frac{C_A}{C_A^0} \Rightarrow \frac{1}{n-1} [\varepsilon^{1-n} - 1] = k C_A^{0n-1} t$

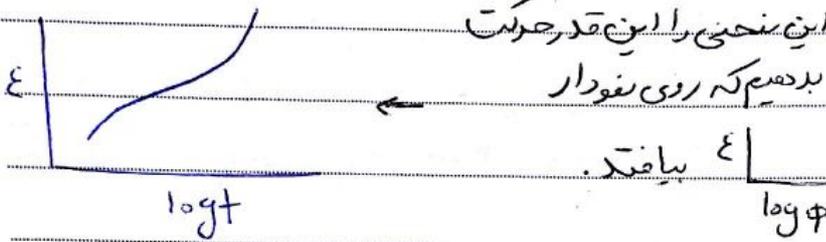
$\phi = k C_A^{0n-1} t \Rightarrow \log \phi = \log k C_A^{0n-1} + \log t$



t	C _A	ε	log t
دارم	دارم		

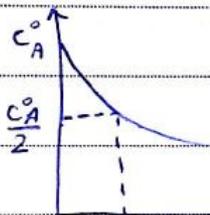
n=0 ?
n=2 ?
n=3 ?

تقریباً در منحنی یاور



rate = kC_A
روشی نیم عمر
منحنی یاور

حساب جدید
7,17



$$\log \phi = \log k C_A^{n-1} + \log t$$



$$\text{rate} = k C_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma$$

اگر واکنش ها تابع فرم بالا می باشد و به فرم زیر می باشد:
در این موارد از روش زیر که می بینیم:

کاملاً مرتبه:

تغییرات غلظت یکی از مواد را داریم (C_A). غلظت های C_B و C_C را تا حدی بالاتر نظر می گیریم که تغییرات واکنش اثری بر غلظت آن ها نداشته باشد.

$$(C_A^0 - X_A)(C_B^0 - X_B)(C_C^0 - X_C) \xrightarrow{C_B^0, C_C^0 \gg C_A^0} C_B^0 \gg X_B, C_C^0 \gg X_C$$

$$\Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = k (C_A^0 - X_A)^\alpha (C_B^0)^\beta (C_C^0)^\gamma$$

$$\Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = [k C_B^\beta C_C^\gamma] (C_A^0 - X_A)^\alpha = k' (C_A)^\alpha$$

روشی نیم عمر
α = 1
روشی یاور

$$n = \alpha + \beta + \gamma = 1$$

به همین روش β و γ نیز قابل محاسب می باشند و

سه تایی های سینتیکی :

$$(A, Q, f(c))$$

$$(A, Q, g(c))$$

می توان معادله سرعت را تعیین کرد (از یک تغییر غلظت بر حسب زمان به معادله سرعت می رسم)

روش مستقیم
روش انتگرال
روش کاهش مرتبه

$$g(c) \text{ یا } f(c)$$

برای تشخیص

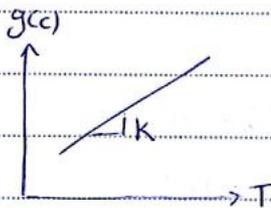
حال برای محاسبه A و Q چگونه عمل کنیم؟

$$\text{rate} = k \cdot f(c)$$

$K = F(T)$: تقسیم که k تابع دماست

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

دماهای (فرکانس برخورد)



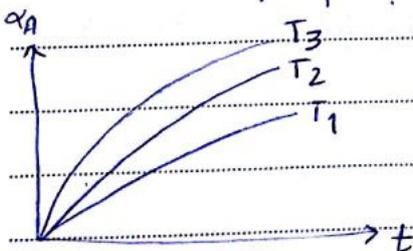
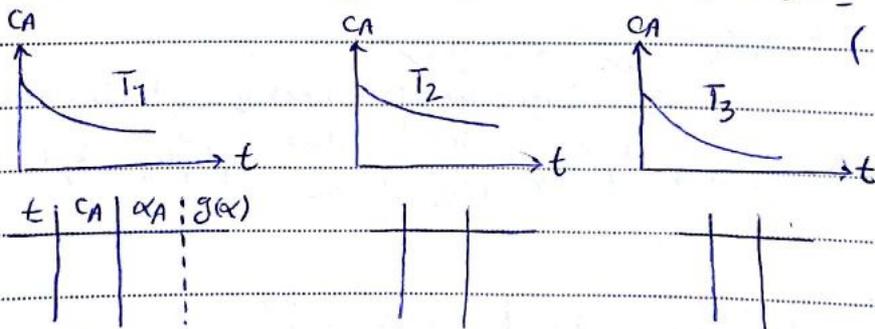
رابطه $g(c)$ را در نظر می گیریم

پس برای تعیین A و Q :

الف) مشخص شدن معادله کینتیک واکنش ($f(c)$ یا $g(c)$ ← معادله سرعت)

ب) تغییرات یکی از واکنش دهنده ها یا محصولات (C_A) در دماهای مختلف نسبت به زمان

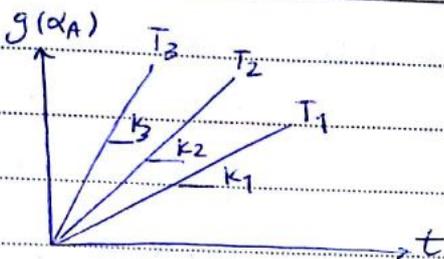
(جدول 3 دما)



جدول باید سه دما در نظر بگیریم که $g(c)$ و α_A در آن سه دما ثابت باشند (یک ماهیت داشته باشند)

Subject :

Date _____



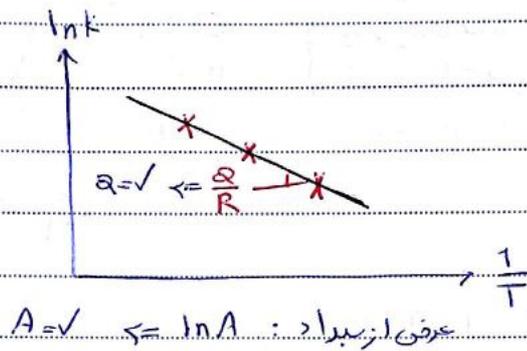
$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$T_1: k_1 \quad T_2: k_2 \quad T_3: k_3$$

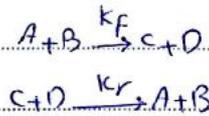
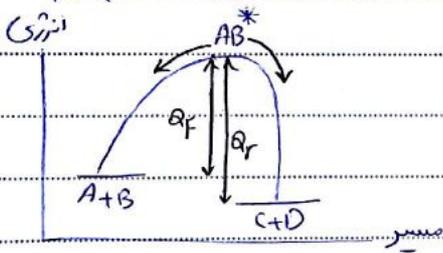
$$\ln \rightarrow \ln k = \ln A - \left(\frac{Q}{R}\right) \frac{1}{T}$$

T	lnk
T ₁	lnk ₁
T ₂	lnk ₂
T ₃	lnk ₃

نقطه 3



عرف از پیدا: $A = \sqrt{\quad} \leftarrow \ln A$



پیشگام و انرژی های برآیند پذیر:
روم منحنی مسیر انرژی

معمول تعادل در ترمودینامیک: $\Delta G = 0$
معمول تعادل در سینتیک:

$$\text{rate} = \text{rate}_f - \text{rate}_r$$

$$\text{rate} = k_f c_A c_B - k_r c_C c_D$$

و انرژی ها همگامی به تعادل می رسد که سرعت واکنش رفت و برگشت برابر (rate = 0):

$$\text{rate}_f = \text{rate}_r \Rightarrow k_f c_A c_B = k_r c_C c_D \quad \text{در تعادل غلظت ها} \quad k_f c_A^0 c_B^0 = k_r c_C^0 c_D^0$$

نسبت تعادل

$$K_{e-ch} = \frac{c_C^0 \cdot c_D^0}{c_A^0 \cdot c_B^0}$$

$$\frac{k_f}{k_r} = \frac{c_C^0 \cdot c_D^0}{c_A^0 \cdot c_B^0}$$

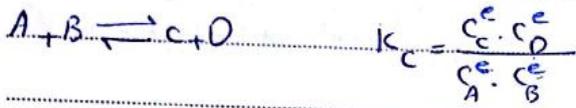
$$K_e = \frac{k_f}{k_r}$$

رابطه بین ترمودینامیک و سینتیک

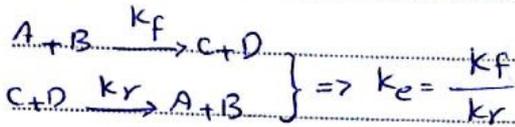
k_f و k_r ثابت می باشند و به انرژی ها و T بستگی دارند

Subject :

Date



جلسه جدید 7, 22



برای حالت های که هنوز واکنش به تعادل نرسیده :

$$\text{rate} = k_f C_A C_B - k_r C_C C_D$$

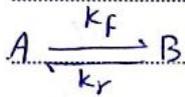
فرض شود غلظت C_A

$$\frac{dC_A}{dt} = k_f C_A C_B - k_r C_C C_D$$

بیش از تولید مصرف می شود

فرض: $C_C^e = C_D^e = 0$

$$\frac{dC_A}{dt} = k_f (C_A^0 - X_A)(C_B^0 - X_B) - k_r X_C X_D$$



فرض کنید واکنش رو به رو داریم که در سبیل است :

$$t: C_A + C_B = C_A^e + C_B^e = C_A^0 + C_B^0$$

$$k_e = \frac{C_B^e}{C_A^e}$$

$$k_e = \frac{k_f}{k_r} = \frac{C_B^e}{C_A^e}$$

$$\text{rate} = k_f C_A - k_r C_B \quad \begin{array}{l} C_B + C_A = C_A^e + C_B^e \\ C_B = C_A^e + C_B^e - C_A \end{array}$$

$$\text{rate} = k_f C_A - k_r (C_A^e + C_B^e - C_A)$$

$$= (k_f + k_r) C_A - k_r C_A^e (1 + k_e) =$$

$$(k_f + k_r) C_A - k_r C_A^e \left(1 + \frac{k_f}{k_r}\right) =$$

$$(k_f + k_r) C_A - k_r C_A^e \left(\frac{k_r + k_f}{k_r}\right)$$

$$\Rightarrow \text{rate} = (k_f + k_r) (C_A - C_A^e)$$

$$\text{rate} \propto (C_A - C_A^e)$$

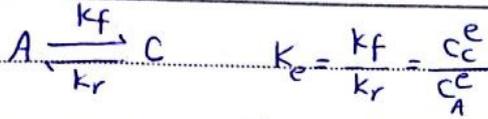
حرفه اختلاف C_A و C_A^e بزرگتر باشد، سرعت هم بیشتر است.

$$\text{rate} \propto (C_B^e - C_B)$$

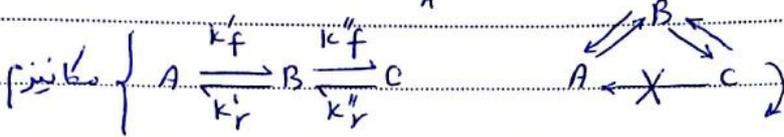
بزرگترین

Subject :

Date



سوال) فرقی کنید که داشته باشیم



طرح اصل موازنه تشریحی: اگر A از یک مسیر به محصول بخای رسید حتما باید از همان مسیر برگردد و محصول به A تبدیل شود (هیچ مسیری دیگری نداریم)

1) موازنه 1) $\frac{k_f'}{k_r'} = \frac{c_B^e}{c_A^e} \quad A \rightleftharpoons B$

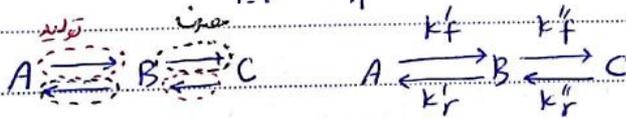
2) موازنه 2) $\frac{k_f''}{k_r''} = \frac{c_C^e}{c_B^e} \quad B \rightleftharpoons C$

$$c_B^e = \frac{k_r''}{k_f''} c_C^e$$

$$\frac{k_f'}{k_r'} = \frac{k_r''}{k_f''} \frac{c_C^e}{c_A^e} \Rightarrow \frac{c_C^e}{c_A^e} = \frac{k_f' k_f''}{k_r' k_r''}$$

پس: $K_e = \prod_{i=1}^n \left(\frac{k_{f_i}}{k_{r_i}} \right)$

پای: \sum همانند \sum تنها حاصل مثبت است



احتمال از دست رفتن B

P_2 : بر روی حالت واسطه B

میزان مصرف احتمالی B: $A \xleftarrow{k_r'} B \xrightarrow{k_f''} C$

P_1
احتمال اینکه B به C تبدیل شود

$$P_1 = \frac{k_f'' c_B}{k_r' c_B + k_f'' c_B} = \frac{k_f''}{k_r' + k_f''}$$

$$\text{rate}_f = k_f' c_A P_1$$

مسیر رفت

$$P_2 = \frac{k_r' c_B}{k_r' c_B + k_f'' c_B} = \frac{k_r'}{k_r' + k_f''}$$

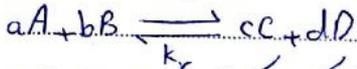
$$\text{rate}_r = k_r'' c_C P_2$$

مسیر برگشت

صبر در است = صبر در است => $k_f' c_A^e \left(\frac{k_f''}{k_f'' + k_r'} \right) = k_r'' c_C^e \left(\frac{k_r'}{k_f'' + k_r'} \right) \Rightarrow \frac{c_C^e}{c_A^e} = \frac{k_f' k_f''}{k_r' k_r''}$ رابطه
عقل

جلسه دهم 7, 24

در ادامه بررسی واکنش های برگشت پذیر واکنش به صورت زیر باشد :



اگر واکنش بنیادی باشد در رفت و برگشت بنیادی است حال اگر ندانیم که واکنش بنیادی است :

معادله سرعت برای واکنش های پیچیده رو سیل :

$$rate = k_f c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma c_D^\phi - k_r c_A^{\alpha'} c_B^{\beta'} c_C^{\gamma'} c_D^{\phi'}$$

برقراری رابطه بین

α, β, \dots

α', β', \dots

می دانیم: $k_e = \frac{k_f}{k_r} = \frac{(c_C^e)^c (c_D^e)^d}{(c_A^e)^a (c_B^e)^b}$

تادل $\xrightarrow{rate=0} \frac{k_f}{k_r} = \frac{(c_A^e)^{\alpha-\alpha'} (c_B^e)^{\beta-\beta'} (c_C^e)^{\gamma-\gamma'} (c_D^e)^{\phi-\phi'}}{(c_A^e)^{\alpha-\alpha'} (c_B^e)^{\beta-\beta'}}$

برقراری روابط $a = \alpha - \alpha' \quad c = \gamma - \gamma'$

$b = \beta - \beta' \quad d = \phi - \phi'$

اگر بدانیم $rate = k_f c_A^2 - k_r c_A^{\alpha'} c_B^{\beta'} c_C^{\gamma'} c_D^{\phi'}$

رفتار بدانیم \uparrow برگشت بدانیم \uparrow

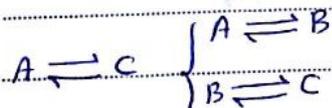
$a = \alpha - \alpha' \Rightarrow \alpha' = \alpha - a = 2 - 2 = 0$

در این حالت: $\alpha = 2, \beta = \gamma = \phi = 0 \Rightarrow b = \beta - \beta' \Rightarrow \beta' = \beta = 0$

$c = \gamma - \gamma' \Rightarrow \gamma' = \gamma = 0$

$d = \phi - \phi' \Rightarrow \phi' = \phi = 0$

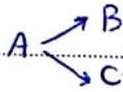
حال به سراغ واکنش های می رویم که دارای چند مرحله می باشند برای مثال



معادله سرعت در واکنش های چند مرحله ای :



واکنش ها سری اند

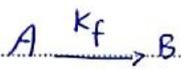


واکنش ها موازی اند

در حالت داریم

تمام واکنش های بنیادی پیوسته از مجموعی از واکنش های بنیادی تشکیل شده اند.

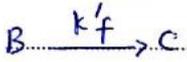
حالت الف) واکنش $A \rightarrow C$ با حالت واسطه B، پیوسته است



بنیادی

$$A: -\frac{dC_A}{dt} = k_f C_A \quad -\ln \frac{C_A}{C_A^0} = k_f t \rightarrow C_A = C_A^0 \exp(-k_f t)$$

$$C_A = C_A^0 \exp(-k_f t)$$



بنیادی

$$B: +\frac{dC_B}{dt} = k_f C_A - k'_f C_B$$

$$C: \frac{dC_C}{dt} = k'_f C_B$$

$$\frac{dC_B}{dt} + k'_f C_B = k_f C_A \Rightarrow \frac{dC_B}{dt} + k'_f C_B = k_f (C_A^0 \exp(-k_f t)) \quad (C_B = F(t))$$

$$C'_B(t) + k'_f C_B(t) = k_f \exp(-k_f t) C_A^0 \times (\exp(k'_f t))$$

$$C'_B(t) \exp(k'_f t) + k'_f \exp(k'_f t) C_B(t) = k_f C_A^0 \exp(-k_f t) \exp(k'_f t)$$

$$\Rightarrow d(C_B(t) \exp(k'_f t)) = k_f C_A^0 \exp(-(k'_f - k_f)t) \Rightarrow \int_0^t = \int_0^t \Rightarrow$$

$$C_B(t) \exp(k'_f t) = \frac{k_f C_A^0}{k'_f - k_f} (\exp[(k'_f - k_f)t] - 1)$$

$$\Rightarrow C_B(t) = \frac{k_f C_A^0}{k'_f - k_f} [\exp(-k_f t) - \exp(-k'_f t)]$$

معادله تغییر غلظت B

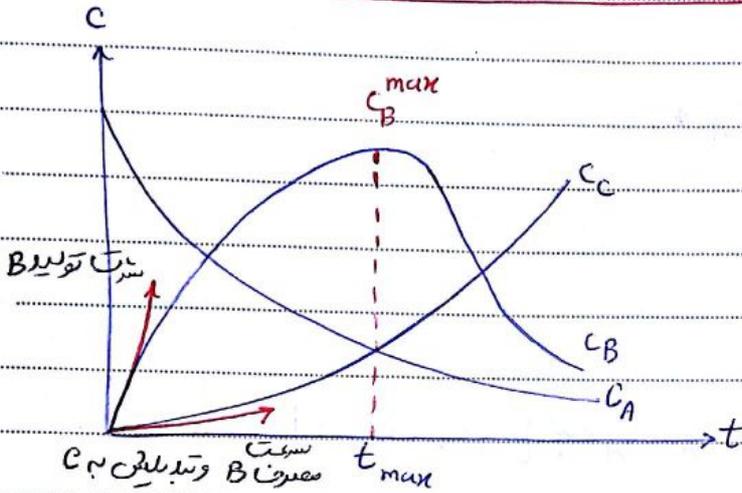
$$1. \text{ا.}) X_A = C_B + C_C \Rightarrow C_C = X_A - C_B \quad X_A = C_A^0 - C_A$$

برای محاسبه C_C :

$$\Rightarrow \dots \Rightarrow C_C = \checkmark$$

$$2. \text{ا.}) \frac{dC_C}{dt} = k'_f C_B \Rightarrow dC_C = k'_f C_B dt \Rightarrow \int dC_C = \int_0^t k'_f C_B \cdot \sqrt{\dots} dt \Rightarrow$$

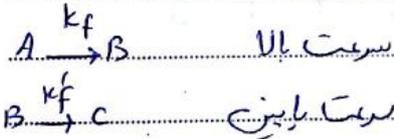
$$C_c(t) = \frac{C_0}{A} \left(\frac{1 - k_f \exp(-k'_f t) - k'_f \exp(-k_f t)}{k'_f - k_f} \right)$$



$$\frac{dC_B}{dt} = 0 \Rightarrow C_B^{max} = \sqrt{\dots}$$

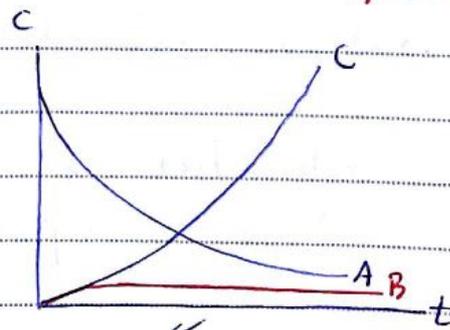
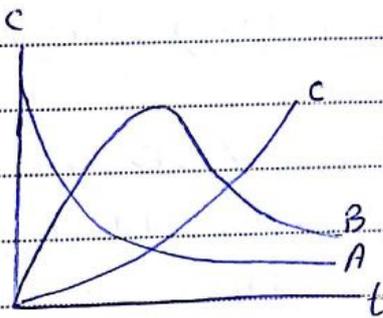
$$t_{max} = \frac{\ln \frac{k_f}{k'_f}}{k_f - k'_f}$$

کدام یک از سه مرحله سرعت را کنترل می کند؟



مشارکت کننده: $k_f C_B$

نسبت یا درصد 7, 26

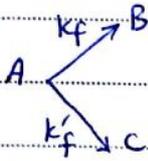


در این حالت غلظت B پایین و به زمان بستگی ندارد و می توان از تقریب حالت پایدار بهره برد:

$$\frac{dB}{dt} = 0$$

Subject :

Date



والنتیج های موازی :

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_f c_A + k'_f c_A = (k_f + k'_f) c_A *$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_f c_A **$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k'_f c_A ***$$

$$* \int \rightarrow -\ln \frac{c_A}{c_A^0} = (k_f + k'_f) t \Rightarrow c_A = c_A^0 \exp [-(k_f + k'_f) t]$$

$$** \rightarrow dc_B = k_f c_A dt \int \rightarrow c_B(t) = k c_A^0 \int \exp [-(k_f + k'_f) t] dt \Rightarrow$$

$$c_B(t) = \frac{-k_f c_A^0}{k_f + k'_f} [\exp [-(k_f + k'_f) t] - 1] = \frac{k_f c_A^0}{k_f + k'_f} [1 - \exp [-(k_f + k'_f) t]]$$

$$*** \rightarrow dc_C = k'_f c_A dt \Rightarrow \dots \Rightarrow c_C(t) = \frac{k'_f c_A^0}{k_f + k'_f} [1 - \exp [-(k_f + k'_f) t]]$$

$$\frac{c_B(t)}{c_C(t)} = \frac{k_f}{k'_f}$$

سرعت متناسب است با ثابت سرعتان

قابلیت سبب سازی ثابت سرعت با مدارهای الکتریکی موجود می باشد.

$$\text{rate} = k f(c) \leftarrow f(c) = \sqrt{\quad} \leftarrow \text{کانیزم /}$$

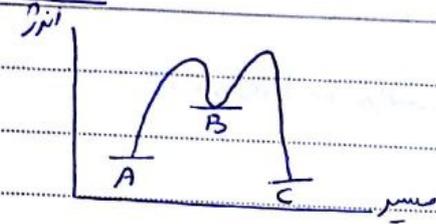
چگونه از مدار سرعت می توان یک کانیزم را مشخص کرد ؟

یعنی کانیزم از مدار سرعت :

ابتدا کانیزم را تعریف می کنیم :

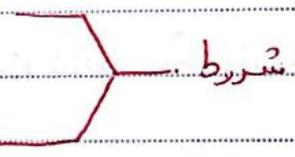
کانیزم : عبارت است از مجموعه ای از واکنش های بنیادی که حلویکی روند تبدیل واکنش

دهنده ها (در مقیاس میکرو سکوی) محصولات را نشان می دهد.



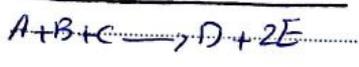
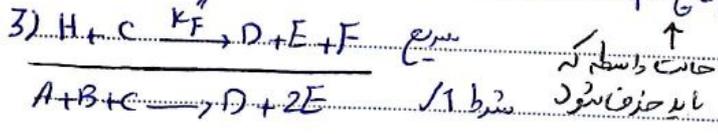
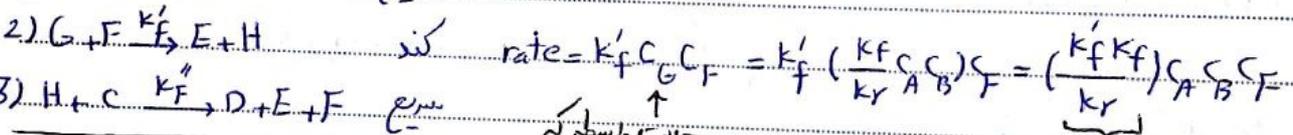
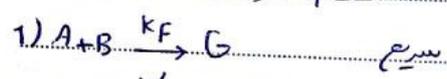
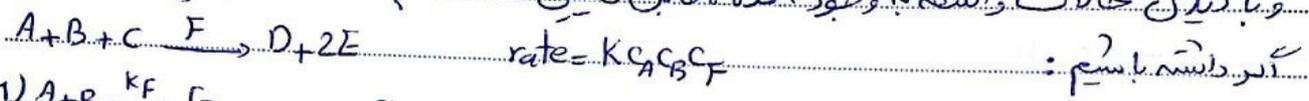
rate = $\sqrt{\text{مسیر}}$
 = ?

جمع مراحل، واکنش اصلی را بدهد

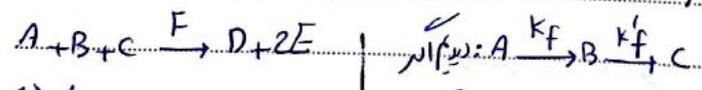
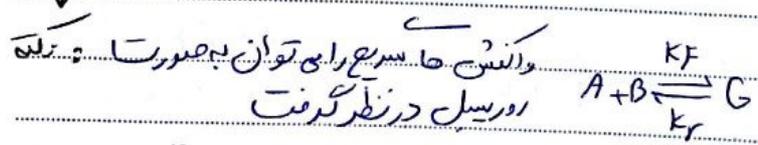


مکانیزم بتواند عادل سرعت را بدهد

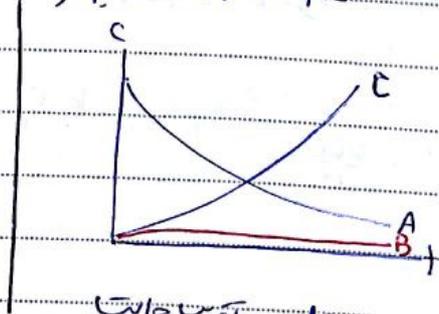
با داشتن این دو شرط می توانیم بگویم این مکانیزم درست است (برای یک واکنش در حالت تئوری ممکن است بتوان چندین مکانیزم به دست آورد و تشخیص مکانیزم اصلی در آزمایشگاه و با دیدن حالات واسطه به وجود آمده قابل تعیین است)



1) $\Rightarrow k_c = \frac{k_f}{k_r} = \frac{c_G}{c_A \cdot c_B} \Rightarrow c_G = \frac{k_f}{k_r} c_A c_B$



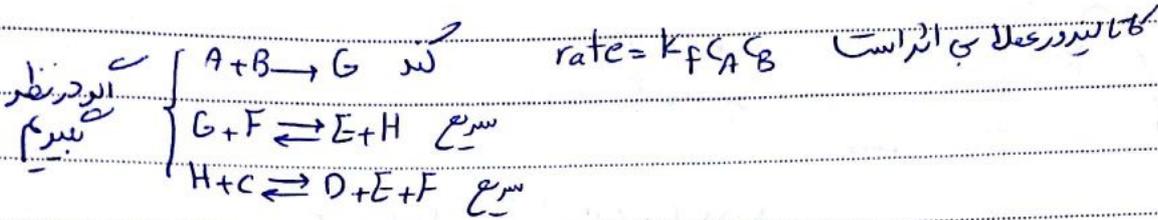
- 1) ✓
- 2) ✓
- 3) ✓



حاسب دوازدهم 7, 29

در این صورت با ایدار که غلظت آن ها در سیم کم حالت است

تقریب حالت پایدار: $\frac{dc_B}{dt} = 0$

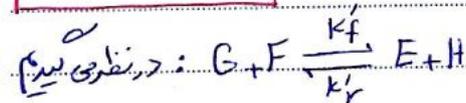


کاتالیزور غلطی می تواند سرعت واکنش را افزایش دهد که در کندترین مکانیزم شرکت داشته باشد پس برای استفاده از کاتالیزور ابتدا باید واکنش کند شناسایی شود. چگونه صادره سرعت را از مکانیزم هایی که اطلاعی از سرعت آن ها نداریم به دست آوریم؟ در این حالت برای تقاضای عوامل واسطه تقریب حالت یابدار را در نظر می گیریم:

- 1) $A+B \rightarrow G$
- 2) $G+F \rightleftharpoons E+H$
- 3) $H+C \rightarrow D+E+F$

از آخرین مرحله شروع کرده و حالات واسطه را حذف می کنیم:

$$rate = k_f'' C_H C_C \quad *$$



$$\frac{dC_H}{dt} = k_f' C_G C_F - k_r' C_H C_E - k_f'' C_H C_C$$

در نظر گرفتن تقریب حالت یابدار $\frac{dC_H}{dt} = 0 \Rightarrow k_f' C_G C_F - k_r' C_H C_E - k_f'' C_H C_C = 0 \Rightarrow C_H = \frac{k_f' C_G C_F}{k_r' C_E + k_f'' C_C}$

یابدار $\Rightarrow rate = k_f'' \left(\frac{k_f' C_G C_F}{k_r' C_E + k_f'' C_C} \right) C_C$ واسطه یابدار حذف می شود

تقریباً یابدار $\frac{dC_G}{dt} = k_f C_A C_B - k_r C_G - k_f' C_G C_F \xrightarrow{\frac{dC_G}{dt} \rightarrow 0} k_f C_A C_B - k_r C_G - k_f' C_G C_F = 0$

$$\Rightarrow C_G = \frac{k_f C_A C_B}{k_r + k_f' C_F}$$

Subject :

Date

$$\Rightarrow \text{rate} = \left[\frac{k_F'' k_F' C_F C_G}{k_r' C_E + k_F'' C_F} \right] \left[\frac{k_F C_A C_B}{k_r + k_F' C_F} \right] \Rightarrow \text{rate} = \frac{(k_F'' k_F' k_F) C_A C_B C_F C_C}{(k_r' C_E + k_F'' C_F) (k_r + k_F' C_F)}$$

برخی حالات خاص:

if $k_F'' C_F \gg k_r' C_E$

$$\text{rate} = \frac{(k_F'' k_F' k_F) C_A C_B C_F C_C}{(k_F'' C_F) (k_r + k_F' C_F)} = \frac{(k_F'' k_F') C_A C_B C_C}{k_r + k_F' C_F}$$

if $k_r \gg k_F' C_F$

$$\text{rate} = \frac{(k_F'' k_F') C_A C_B C_C}{k_r} \xrightarrow{\frac{k_F'' = k_e}{k_r}} \text{rate} = k_F' k_e C_A C_B C_F = k C_A C_B C_F$$

if $k_r' C_E \gg k_F'' C_F$

$$\text{rate} = \frac{(k_F'' k_F' k_F) C_A C_B C_F C_C}{k_r' C_E (k_r + k_F' C_F)}$$

صرفن های جدید

if $k_r \ll k_F' C_F$

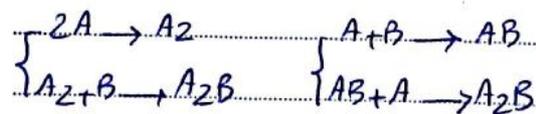
$$\text{rate} = \frac{(k_F'' k_F' k_F) C_A C_B C_F C_C}{k_r' C_E (k_F'' C_F)} = \frac{(k_F'' k_F') C_A C_B C_C}{k_r' C_E} \cdot \frac{k}{k_F'' k_F C_A C_B C_C}$$

if $k_r' C_E \gg k_F'' C_F$

صرفن های جدید

if $k_r \gg k_F' C_F$

طبق مفروضات درخواستی می توان شرایط متفاوتی ایجاد کرد.



سوال) کدام کاتالیزور درست است؟

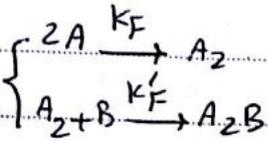
از طریق تجربی داریم:

$$\text{rate} = \frac{k_1 C_A^2 C_B}{1 + k_2 C_A}$$

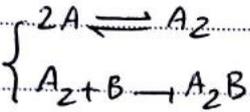
MICRO®

Subject :

Date _____



* rate = $k'_F C_{A_2} C_B$ داسطه و با بر حروف شود A_2



$$\frac{dC_{A_2}}{dt} = k_F C_A^2 - k_r C_{A_2} - k'_F C_{A_2} C_B \xrightarrow[\frac{dC_{A_2}}{dt} = 0]{\text{تقریب حالت پایدار}} C_{A_2} = \frac{k_F C_A^2}{k_r + k'_F C_B}$$

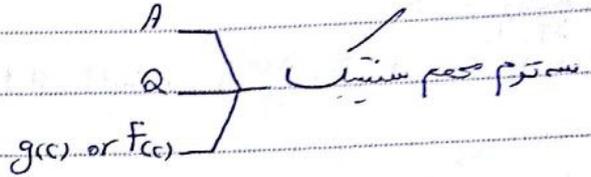
$$* \text{rate} = k'_F \left(\frac{k_F C_A^2}{k_r + k'_F C_B} \right) C_B = \frac{k'_F k_F C_A^2 C_B}{k_r + k'_F C_B} = \frac{k'_F k_F C_A^2 C_B}{k_r \left(1 + \frac{k'_F C_B}{k_r} \right)}$$

$$\text{rate} = \frac{k_1 C_A^2 C_B}{1 + k_2 C_B} \times$$

تقریب (حل حالت پایدار)

8,1

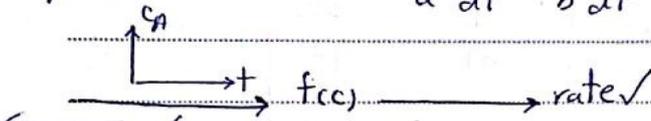
جلسه سیزدهم



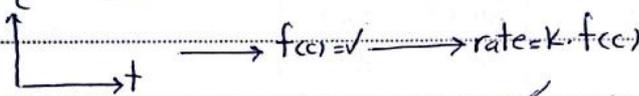
rate $\propto f_1(T)$ rate = $f_1(T) f_2(cc)$ $\xrightarrow{\text{در نظر گرفتن درجه دوم}} \text{rate} = k f_2(cc)$
 rate $\propto f_2(cc)$ $\xrightarrow{f_1(T) = k}$

rate = $c_A^\alpha c_B^\beta c_C^\gamma \dots$ $\xrightarrow{\text{تقریباً}} n = \alpha + \beta + \gamma + \dots$

از معادله بقای حجم: rate = $-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \dots$



با داشتن حرکات نیمه یک معادله کینتیک می‌تواند معادله سرعت را می‌توان به دست آورد که می‌تواند حالت‌ها



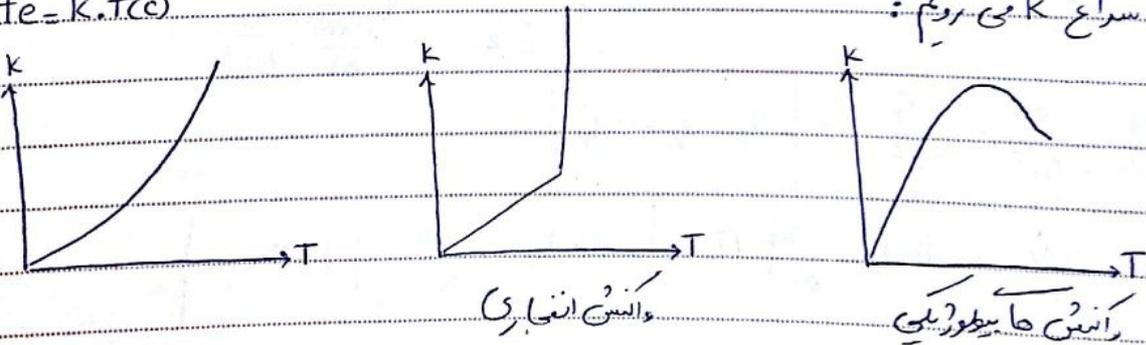
خاص را روی آن اعمال کرد.

این کاتیزم ممکن است که صحیح باشد. به تطابق دارد. با معادله ناشی از آزمایشگاه. $\text{rate} = \sqrt{\dots}$ معادله درستی می‌باشد؟ $\text{rate} = \sqrt{\dots}$ از کاتیزم

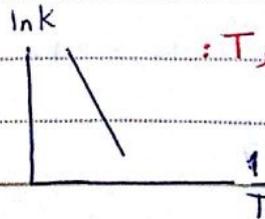
در آزمایشگاه در حالت‌ها باید از کاتیزم مورد نظر ردیابی شد. کاتیزم ماده درست می‌باشد.

rate = $k \cdot f(cc)$

حالت به سرعت k می‌رویم:



$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ روش تجربی



معنی آرتینوس در ایجاد رابطه بین k و T :

Subject :

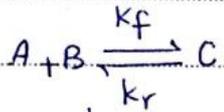
Date _____

$$dG = vdp - sdT$$

واینتیفر :

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

$$G = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) \Rightarrow GdT = HdT + TdG \Rightarrow \frac{TdG - GdT}{T^2} = \frac{-H}{T^2} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{H}{T^2}}$$



$$k_e = \frac{k_f}{k_r}$$

$$\frac{\partial \left(\frac{G_2}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{H_2^0}{T^2}$$

$$\frac{\partial \left(\frac{G_1}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{H_1^0}{T^2}$$

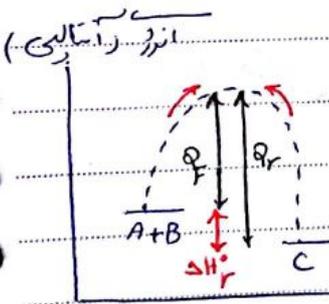
$$\Rightarrow \frac{\partial \left(\frac{G_2 - G_1}{T}\right)}{\partial T} = \frac{H_2^0 - H_1^0}{T^2} \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_r^0}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta H_r^0}{T^2}}$$

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln k_e$$

$$\frac{\partial \left(\frac{-RT \ln k_e}{T}\right)}{\partial T} = \frac{-\Delta H_r^0}{T^2} \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{\partial \ln k_e}{\partial T} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}}$$



$$\frac{\partial \ln k_e}{\partial T} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \Rightarrow \frac{\partial \ln \left(\frac{k_f}{k_r}\right)}{\partial T} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

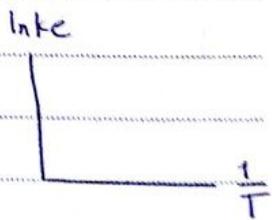
$$\Rightarrow \frac{\partial \ln k_f}{\partial T} - \frac{\partial \ln k_r}{\partial T} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

$$\frac{\partial \ln k_f}{\partial T} = \frac{Q_f}{RT^2}$$

$$\frac{\partial \ln k_r}{\partial T} = \frac{Q_r}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \frac{Q_f}{RT^2} - \frac{Q_r}{RT^2} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \Rightarrow \boxed{Q_f - Q_r = \Delta H_r^0}$$

$$\frac{\partial \ln k_e}{\partial T} = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \Rightarrow d \ln k_e = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2} dT \int \ln k_e = -\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + c$$



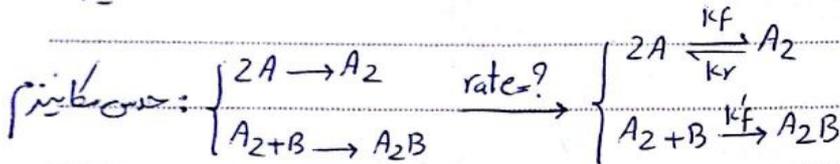
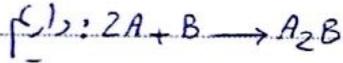
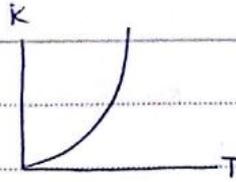
واینتیفر به صورت تئوری رابطه k را مناسبه کرد در حالی که آرنیوس ایضا $k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ صورت تجربی بدست آوردن بود.

Subject :

Date _____

موسوم، $k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ $k_e = \frac{k_f}{k_r}$

8,3 جلسه چهارم



$\text{rate} = k'_f c_{A_2} c_B \Rightarrow \text{rate} = k'_f \frac{k_f c_A^2}{k_r + k'_f c_B} c_B$

$\frac{dc_{A_2}}{dt} = k_f c_A^2 - k_r c_{A_2} - k'_f c_{A_2} c_B \xrightarrow{\frac{dc_{A_2}}{dt} = 0} c_{A_2} = \sqrt{\frac{k_f c_A^2}{k_r + k'_f c_B}}$

$\text{rate} = \sqrt{\begin{cases} k_r \gg k'_f c_B: \text{rate} = \frac{k_f k'_f c_A^2 c_B}{k_r} = \underbrace{k'_f k_e}_{K} c_A^2 c_B = K c_A^2 c_B \end{cases}}$

$K = k'_f k_e \Rightarrow \ln K = \ln k'_f + \ln k_e$

$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\partial \ln k'_f}{\partial T} + \frac{\partial \ln k_e}{\partial T}$

$\frac{\partial \left(\frac{\Delta G^\circ_f}{T}\right)}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

$\frac{Q}{RT^2} = \frac{Q'_f}{RT^2} + \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} \Rightarrow \boxed{Q = Q'_f + \Delta H_r^\circ}$

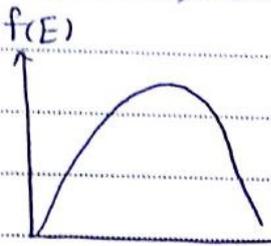
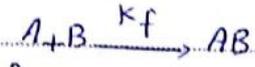
$\frac{\partial \ln k_e}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

در واکنش های بیاری همواره $Q > 0$ است.

در واکنش های پیچیده ممکن است که $Q < 0$ شود.

$\Delta H_r^\circ < 0 \Rightarrow Q < 0$
 $|\Delta H_r^\circ| > Q'_f$

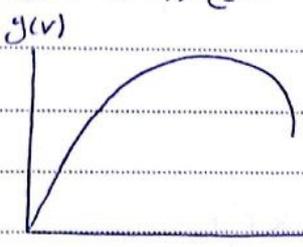
آیا از نظریه می توان معادله $k = A \exp(-\frac{Q}{RT})$ را بدست آورد؟
 در نظریه ماکسول :



$f(E) = \frac{\text{تعداد ذرات با E مشخص}}{\text{تعداد کل ذرات}} = \frac{N_E}{N}$

معادله اصلاحی: $f(E) = \frac{2\sqrt{2}}{(2\pi k_B T)^{3/2}} E^{1/2} \exp(-\frac{E}{k_B T})$

توزیع انرژی بولتزمن



$g(v) = 4\sqrt{2} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 \exp(-\frac{mv^2}{2k_B T})$

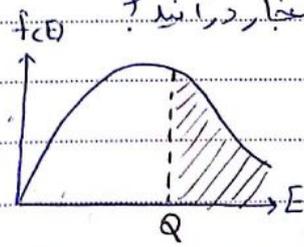
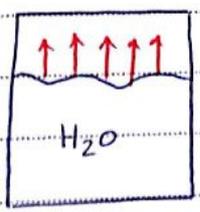
تابع توزیع سرعت ماکسول :

اقتباس ماکسول این معادله را برای یک سیستم یک ذره ای خاصه کرد

تابع جدا کننده

معادله بولتزمن با توجه به معادله ماکسول بدست آمده است.

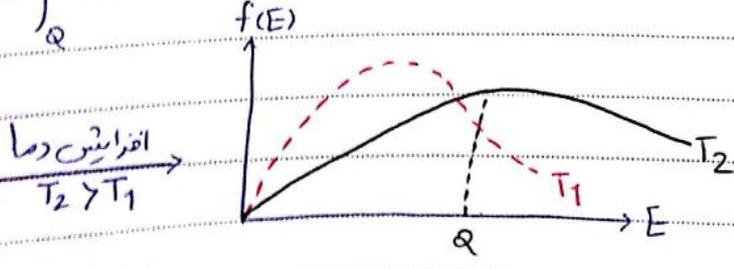
در حالت رو به رو، کدام یک از ذرات می توانند به فاز بخار درآیند؟



ذرات باید به حداقل انرژی Q برسند.
 با محاسبه تعداد ذراتی که در یک لحظه به حالت بخار رفته اند معادله سرعت قابل تعیین است

$\frac{N(Q)}{N}$ برای یک ذره

$\int_Q^{+\infty} f(E) dE$ تعداد کل ذراتی که وارد فاز بخار شده اند



قابلیت پاسخ گویی به افزایش سرعت با افزایش دما ←

افزایش دما $T_2 > T_1$

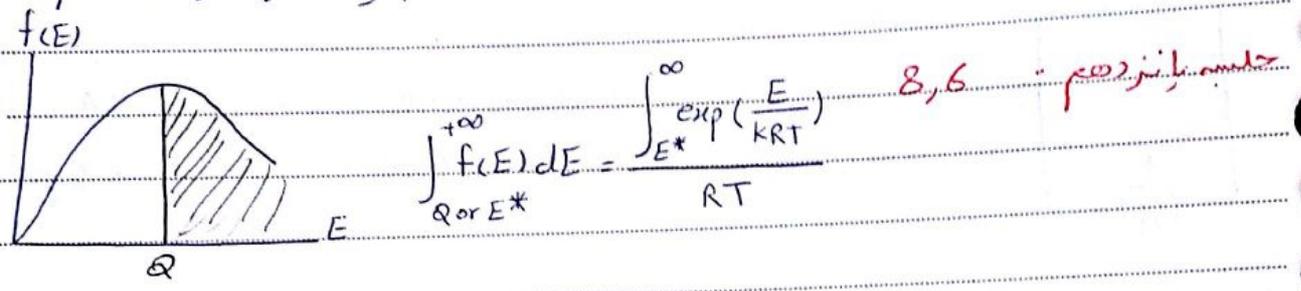
rate = $\int_Q^{\infty} f(E) dE$

Subject :

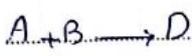
انرژی که ما داریم را نسبت به RT می سنجید : $\frac{Q}{RT}$ $\downarrow Q \Leftarrow \uparrow T$
 هر چه اختلاف کمتر \rightarrow rate \uparrow

برای انجام واکنش \rightarrow برخورد \rightarrow تنها برخوردهایی که موثر هستند و واکنش می دهند انرژی خود را به حد انرژی فعال سازی برسانند

چگونه می توانیم از برخوردها به واکنش می انجامند و موثرند؟ تمام این موارد در معادله \exp



rate = $k_f c c$

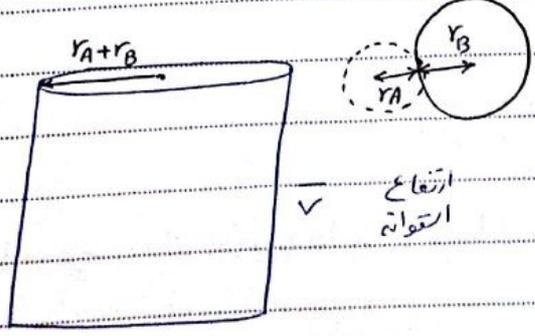
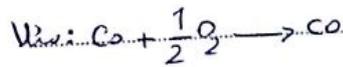


rate = $k_f c_A c_B$

$k = A \exp(-\frac{Q}{RT})$ اثبات \rightarrow

تئوری برخورد :

- (1) برخورد بین واکنش گرها
- (2) برخوردهای موثر (به انرژی لازم برسند)
- (3) جهت فضایی برخورد (برخورد به گونه ای باشد که بتواند محصول را بدهد)

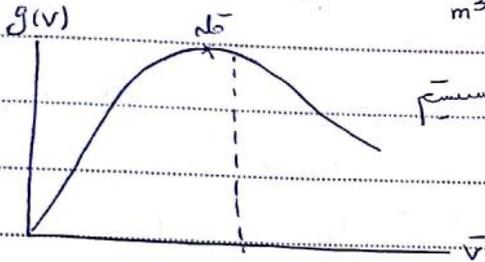


انسان جهت
 MICRO بررسی

Subject :

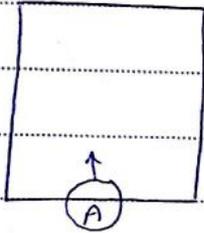
Date

تعداد ذرات B در اجزا : $C_B \times V$ $\frac{\text{atm B}}{m^3} \cdot m^3 = \text{atm B}$



سرعت متوسط سیستم $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_A}}$ if $\bar{v}_{AB} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$

$\mu = \frac{1}{\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}}$

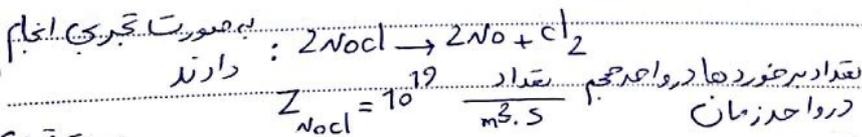


آبرزشه A را عبور دهیم با چند ذره B برخورد می کند؟
 سطح را تعریف کردیم : $r_A + r_B$ با تعداد ذرات B

تعداد برخوردها $Z_{A-B} = C_B \cdot V = C_B (r_A + r_B)^2 \pi \bar{v}$

$Z_{AB} = (C_B (r_A + r_B)^2 \pi \bar{v}) C_A$ تعداد برخوردهای در واحد حجم A و B

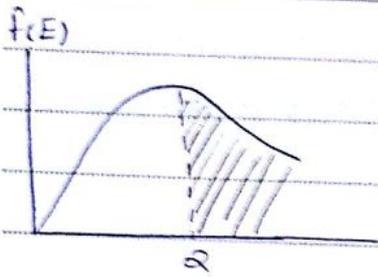
تعداد این برخوردها $Z_{AB} = (r_A + r_B)^2 \pi \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu}\right)^{\frac{1}{2}} C_A C_B$ در واحد حجم A و B



سرعت تجربی $\text{rate} = 10^{-5} \frac{\text{mol}}{m^3 \cdot s}$

سرعت به دست آمده از نظریه برخورد $10^{19} \frac{\text{تعداد}}{m^3 \cdot s} \times \frac{1 \text{ mol}}{N_A \text{ تعداد}} = 10^6 \frac{\text{mol}}{m^3 \cdot s}$

بنابراین تعداد برخوردها نمی تواند معادل سرعت را بدهد



$$\frac{\int_Q^{+\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE}{RT} = \int_Q^{+\infty} f(E) dE$$

یافتن برضو دما موثر:

$$Z_{AB-eff} = Z_{AB} \int_Q^{+\infty} f(E) dE$$

$$Z_{AB-eff} = Z_{AB} \left[\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \right]$$

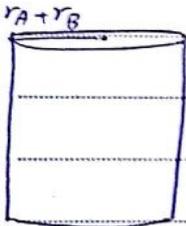
$$Z_{AB-eff} = (v_A + v_B)^2 \pi \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) C_A C_B \equiv \text{rate} = k C_A C_B$$

انتخاب ←

$$k = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$\text{rate} = k \cdot f(c)$$

حجم ماژوردهم - S, S



$$\bar{V} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$Z_{AB} = \pi (v_A + v_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} C_A C_B$$

$$\int_Q^{+\infty} f(E) dE = \frac{\int_Q^{+\infty} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dE}{RT}$$

$$Z_{AB-eff} = \pi (v_A + v_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} C_A C_B \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

فانتورفضا = p(x, y, z)

ارتباطی
وارد کردن ارفضا

$$Z_{AB-eff} = \pi (v_A + v_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} p(r) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) C_A C_B$$

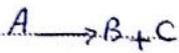
$$A = \pi (v_A + v_B)^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} p(r)$$

$$A \propto T^{\frac{1}{2}}$$

الرات تا حین k در مقابل
exp و A راتبع دما در نظر
نیست

$$\frac{\text{rate}(T_1)}{\text{rate}(T_2)} = \frac{k(T_1) f(c)}{k(T_2) f(c)} = \frac{A_1 \exp\left(-\frac{Q}{RT_1}\right)}{A_2 \exp\left(-\frac{Q}{RT_2}\right)} \ln \dots$$

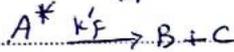
MICRO*



حلوی نهی توجیه حالت تجزیه :

طبق نظریه شخصی برای انجام واکنش باید ذرات با خودشان برخورد کنند و تجزیه شوند :

یا به حصول
می رسد یا رخ می دهد



$$\text{rate} = k'_f c_{A^*}$$

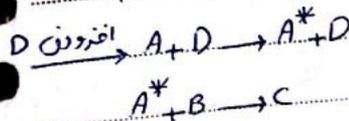
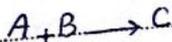
$$\frac{dc_{A^*}}{dt} = k_f c_A^2 - k_r c_{A^*} c_A - k'_f c_{A^*} \xrightarrow{\frac{dc_{A^*}}{dt} = 0} c_{A^*} = \frac{k_f c_A^2}{k_r c_A + k'_f}$$

$$\text{rate} = k'_f \left(\frac{k_f c_A^2}{k_r c_A + k'_f} \right)$$

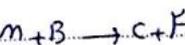
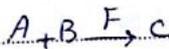
$$k_r c_A \gg k'_f : \text{rate} = \frac{k'_f (k_f c_A^2)}{k_r c_A} \Rightarrow \text{rate} = k'_f k_e c_A \quad \text{مرتبه 1}$$

$$k'_f \gg k_r c_A : \text{rate} = \frac{k'_f (k_f c_A^2)}{k'_f} \Rightarrow \text{rate} = k_f c_A^2 \quad \text{مرتبه 2}$$

* واکنش تجزیه همانند واکنش پیچیده است و حتی امکان دارد که $Q < 0$ شود.



تقریباً rate = ?



تقریباً rate = ?

اگر دانسته باشیم :

8,13

تاریخ

واکنش های ناهمتی :

در این دسته از واکنش ها برخلاف واکنش های همگنی، تنها با واکنش های شیمیایی روی بر روی سطح می باشد.



ناهمگنی :

$rate = sk_f(c)$

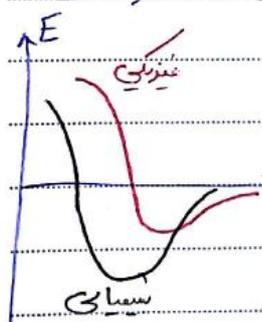
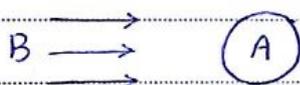
این واکنش ها محدود به سطح می باشند

سیال B



بررسی واکنش بین یک ذره A و سیال B :

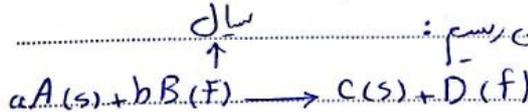
اولین مرحله در این حالت، بلایه جذب سطحی (absorption)



جذب سطحی } غیرسیالی
 } سیالی

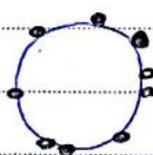
در ابتدا با جذب غیرسیالی شروع می کند و سپس به جذب سیالی می رسد.

سپس از بلایه جذب سطحی و به مرحله واکنش شیمیایی می رسیم :

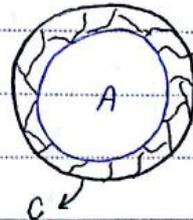


هر واکنش شیمیایی می تواند مکانیزم مربوط به خود را داشته باشد

به وجود آمدن محصولات حاد روی سطح



جوانه زنی و رشد محصول



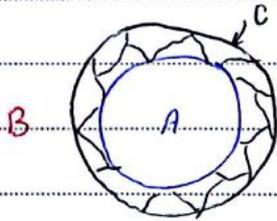
MICRO

Subject :

Date _____

رسید → جویانه زنی : C

دفع → رسید → جویانه زنی : D

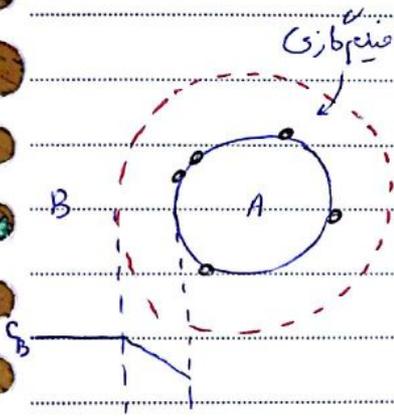


آبروای محصول (C)، اجازه نفوذ B را ندهد. باعث نفوذ مطرح می شوند و نگاه تعریف می شود.

$\frac{C}{D}$
 $\frac{D}{B}$

ضد بازی

اگر در ابتدای جویانه زنی و یا در مراحل بعد، سیال ساکن باشد :



نفوذ B در سیال مطرح می شود

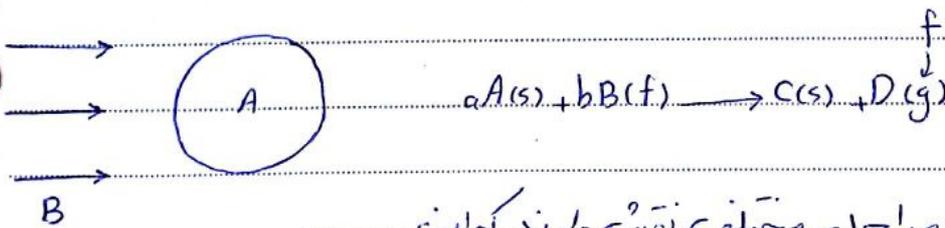
$\frac{f}{D}$
 $\frac{D}{B}$

8,15

جایزه

S/G, S/L, S/S, L/L, L/G

واکنش ها نامعنی :

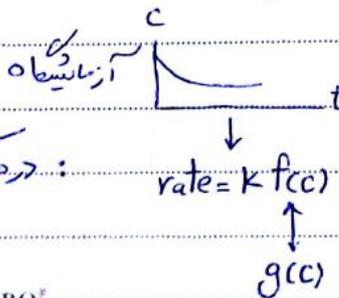


B

برای وقوع واکنش نامعنی مراحل مختلفی نقش دارند که این

مراحل، هر یک به نوبه خود می توانند تعیین کننده سرعت و در پی آن، مشخص کننده

معدله سرعت واکنش نامعنی مورد نظر باشند.



در واکنش های نامعنی
ابتدا باید به دنبال $g(c)$
step های واکنش باشیم

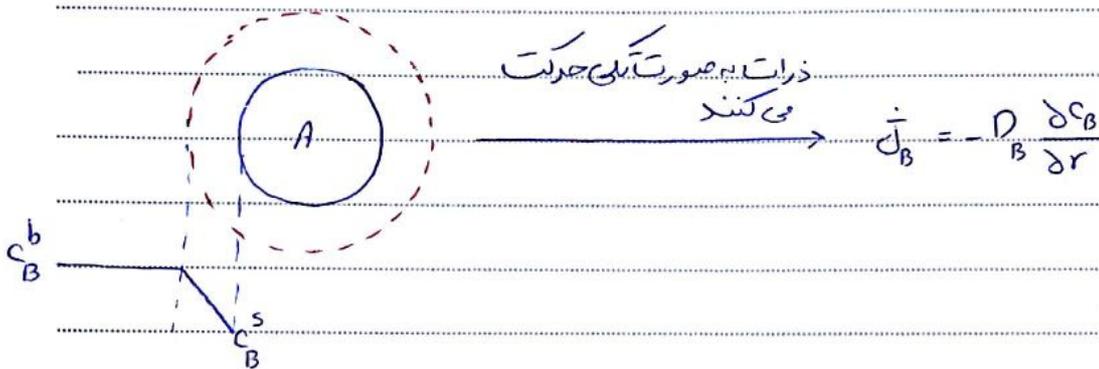
Subject :

Date _____

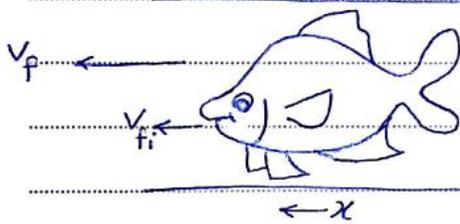
$$\text{rate} = \frac{d n_A}{d t} \quad \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$$

$$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \times \text{m}^3 = \frac{\text{mol}}{\text{s}} \leftarrow \text{سار } \Phi$$

$$\dot{J} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = D_A \left(\frac{\partial c_A}{\partial x} \right) \times S (\text{m}^2) \rightarrow \dot{J} \cdot S = \Phi \quad \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$



می توان فرض کرد :



$$N_B = V_B C_B$$

$$N_B = (-V_B - \bar{V}_x) C_B + \bar{V}_x C_B$$

همان حرکت ارتعاشی ذرات : convection

\bar{V}_x : سرعت سیال

V_B' : سرعت حرکت مابقی مابقی

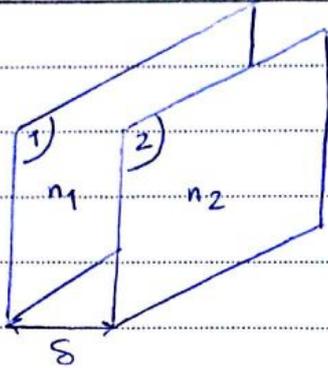
$V_B = \bar{V}_x + V_B'$: سرعت حرکت کلی مابقی

$$\dot{J}_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x}$$

$$N_B = -D_B \frac{\partial c_B}{\partial x} + \bar{V}_x C_B$$

Subject :

Date



n_1 : تعداد ذرات A در واحد سطح 1
 n_2 : تعداد ذرات B در واحد سطح 2
 f : فرکانس پرش

$$\dot{J}_1 = \frac{1}{\delta} f n_1 \rightarrow$$

$$\dot{J}_2 = -\frac{1}{\delta} f n_2 \leftarrow$$

حسب پرش c_1 c_2

$$\dot{J}_1 + \dot{J}_2 = \dot{J} = \frac{1}{\delta} f (n_1 - n_2) = \frac{1}{\delta} f \delta \left(\frac{n_1}{\delta} - \frac{n_2}{\delta} \right) \Rightarrow \dot{J} = \frac{1}{\delta} f \delta^2 (c_1 - c_2)$$

$$\Rightarrow \dot{J} = \frac{1}{\delta} f \delta^2 \left(\frac{c_1 - c_2}{\delta} \right)$$

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \dot{J} \Rightarrow$$

$$\dot{J} = -\frac{1}{\delta} f \delta^2 \frac{\partial c}{\partial x}$$

قانون اول فیک

$$D = \frac{1}{\delta} f \delta^2$$

$$\dot{J} = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

بقای جرم

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

قانون دوم فیک

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c$$

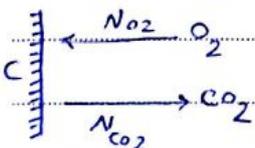
fluid

انتقال جرم در شرایط پایا:

$$N_B = -D_{B-f} \left(\frac{\partial c_B}{\partial r} \right) + \bar{v}_f c_B *$$



برای دوغزه ای گازي:



MICRO

Subject: N_B $N_A = C_A V_A$

Date

$$\bar{V}_f = \frac{V_B C_B + V_A C_A}{C_A + C_B} \Rightarrow \bar{V}_f = \frac{N_B + N_A}{C_A + C_B}$$

$$* \rightarrow N_B = -D_{B-f} \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right) + \left(\frac{N_B + N_A}{C_A + C_B} \right) C_B \xrightarrow{\frac{C_B}{C_A + C_B} = X_B}$$

$$N_B = -D_{B-f} \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right) + X_B (N_A + N_B) \xrightarrow{\text{نصفین صورت برای A}} N_A = -D_{A-f} \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) + X_A (N_A + N_B)$$

فرضه: $N_{O_2} = N_{CO_2}$

$$N_A + N_B = 0 \Rightarrow -D_{B-f} \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right) + X_B (N_A + N_B) - D_{A-f} \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) + X_A (N_A + N_B) = 0$$

$$\Rightarrow + D_{B-f} \frac{\partial C_B}{\partial x} + D_{A-f} \frac{\partial C_A}{\partial x} = 0$$

$$D_{B-f} \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right) = -D_{B-A} \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad \begin{matrix} C_A + C_B = C_t \\ \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{\partial C_B}{\partial x} = \frac{\partial C_t}{\partial x} \\ \frac{\partial C_A}{\partial x} = - \frac{\partial C_B}{\partial x} \end{matrix} \quad D_{A-f} = D_{B-f}$$

$$D_{AB} = D_{BA} \quad D_{O_2-CO_2} = D_{CO_2-O_2}$$

تنها بولج سیالات برقرار است نه جامدات

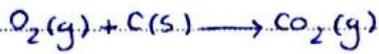
A(f)

B(f)

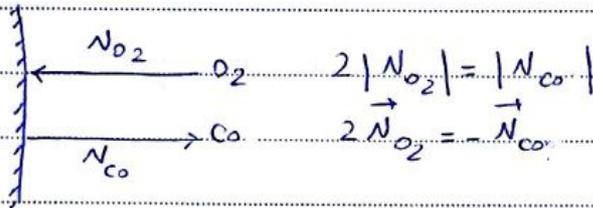
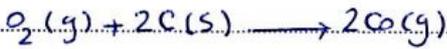
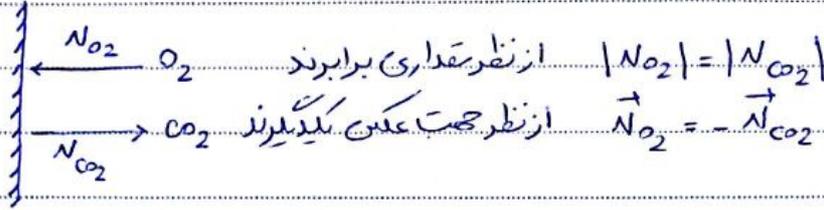
$N_A = -D_{AB} \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) + \overbrace{V C_A}^{X_A(N_A + N_B)}$

$N_B = -D_{BA} \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right) + \overbrace{V C_B}^{X_B(N_A + N_B)}$

8, 20

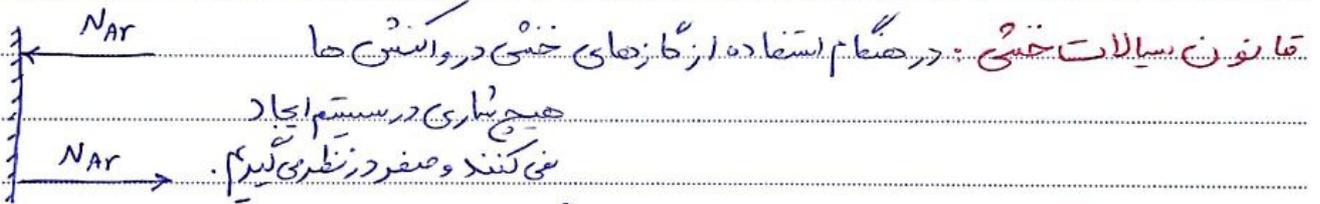


قانون واکنش های شیمیایی :



قانون گراهام :

$$\frac{N_A}{N_B} = \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}}$$



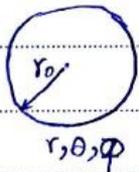
قانون مواد رقیق :

$$\text{if } N_x \ll \Rightarrow N_x = 0$$

در واکنش های جامی توان از قوانین بالا بهره برد



کثرت اصلی ما یافتن α است :



حالت سه بعدی : ذره را به صورت کروی در نظریه داریم که باید زمان ذره کوچک می شود اما اتحاد در راستای r و $\theta = cte$ و $\phi = cte$

حال باید کسر انجام واکنش α را در ذره کروی محاسبه کنیم :

حجم اولیه ذره:

$$\alpha = \frac{m_A^+ - m_A^0}{m_A^0}$$

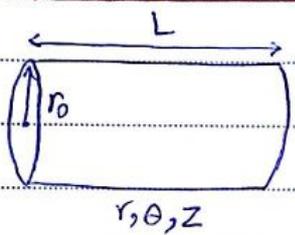
حجم ثابت نمی باشد و ما با
حجم کاری کنیم تا
تغییرات حجم منظور شده
باشد

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow m = \rho V \xrightarrow{\times M} mM = (\rho M) V$$

(حجمی غلظت) (ρ_c)

$$\alpha = \frac{\rho_c \left(\frac{4}{3}\pi r_0^3\right) - \rho_c \left(\frac{4}{3}\pi r_+^3\right)}{\rho_c \left(\frac{4}{3}\pi r_0^3\right)} = \frac{r_0^3 - r_+^3}{r_0^3} = 1 - \frac{r_+^3}{r_0^3} \Rightarrow r_+^3 = r_0^3 (1 - \alpha)$$

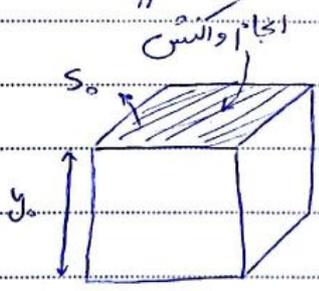
$$\Rightarrow r_+ = r_0 (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}$$



$\theta = cte$
 $z = cte$
 $r \neq cte$

حالت دو بعدی: ذره را بصورت استوانه در نظر می گیریم
فرضی: واکنش تنها در دو سطح دایره ای استوانه رخ
نمی دهد پس

$$\alpha = \frac{m_A^+ - m_A^0}{m_A^0} = \frac{\rho_c \pi r_0^2 L - \rho_c \pi r_+^2 L}{\rho_c \pi r_0^2 L} = \frac{r_0^2 - r_+^2}{r_0^2} = 1 - \frac{r_+^2}{r_0^2} \Rightarrow r_+ = r_0 (1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$$



حالت یک بعدی: ذره بصورت مکعب
 $\alpha = \frac{S_0 y_0 \rho_c - S_0 y_+ \rho_c}{S_0 y_0 \rho_c} \Rightarrow \alpha = y_0 (1 - \alpha)$

$$\Rightarrow y_+ = y_0 (1 - \alpha)$$

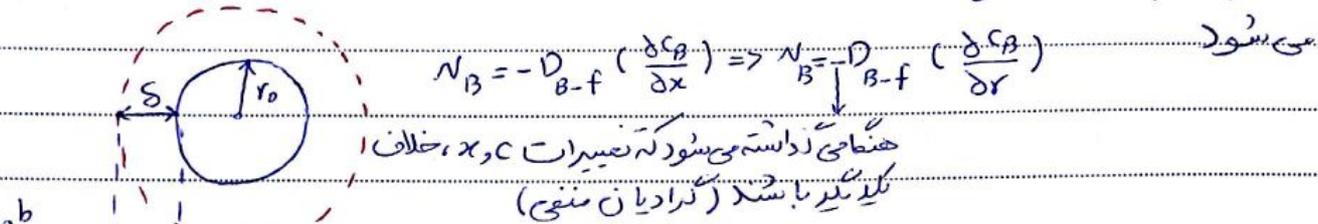
الکترون، پروتون و واکنش های شیمیایی می پردازیم:



$$N_B = -D_{B-f} \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right) - \bar{v} c_B$$

if $\bar{v} = 0 \rightarrow N_B = -D_{B-f} \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right) = \dot{J}_B$

در اولین قدم با برقراری این شرایط، ما باید اطراف A، از B تغییر خواهد شد و گرادیان غلظت ایجاد می شود



اکثراً برابر صفر است (کمترین) جنبش انتقال هم است در جهت سرعت B را از سطح جذب می کند

حلوله به معادله سرعت ربط دهیم ؟ تعداد ذراتی که به سطح ثابت S_0 می رسند را در نظر می گیریم

$$S_0 = 4\pi r_0^2$$

$$\dot{J}_B \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) = \dot{J}_B \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) S_0 (\text{m}^2)$$

مقایسه و برقرار رابط

$$\text{rate} = \frac{dc}{dt} \times m^3 = \frac{\text{mol}}{\text{s}}$$

\dot{J}_B : تعداد ذراتی که در واحد زمان S_0 می رسند ← مقدار ثابت ← همان سرعت است (کمترین مرحله)

$$\dot{J}_B = D_{B-f} \left(\frac{\partial c_B}{\partial x} \right) \cdot S_0 \xrightarrow{\text{تغییرات تمام در بعد r}} \dot{J}_B = D_{B-f} \left(\frac{\partial c_B}{\partial r} \right) S_0 \Rightarrow$$

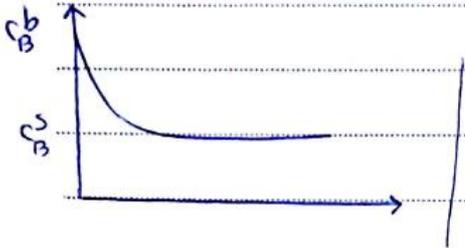
$$\int_{r_0}^{r_0+s} \dot{J}_B dr = \int_{c_B^s}^{c_B^b} D_{B-f} S_0 dc_B \Rightarrow \dot{J}_B (r) \Big|_{r_0}^{r_0+s} = D_{B-f} S_0 (c_B \Big|_{c_B^s}^{c_B^b}) \Rightarrow$$

$$\dot{J}_B S_0 = D_{B-f} S_0 (c_B^b - c_B^s) \Rightarrow \dot{J}_B = \frac{D_{B-f} S_0}{S_0} (c_B^b - c_B^s) = S_0 \left(\frac{D_{B-f}}{S_0} \right) (c_B^b - c_B^s)$$

k_m (ضریب انتقال جرم)

$$k_m = \frac{D_{B-f}}{S_0} \Rightarrow k_m \propto \frac{1}{S_0} \quad \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)$$

$$j = -D_B \left(\frac{\delta c_B}{\delta x} \right) \Rightarrow j = -D_B \left(\frac{c_B^s - c_B^b}{\delta} \right) \Rightarrow j = \left(\frac{D_B}{\delta} \right) (c_B^b - c_B^s)$$



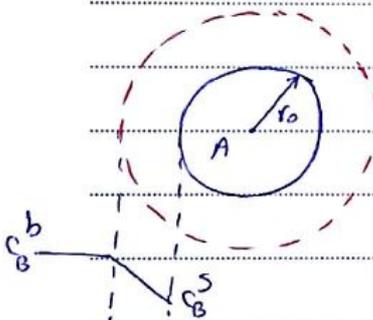
به دنبال مقدار سرعت بر اساس ذره می باشیم :

$$N_A = \rho_c \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \leftarrow \text{تعداد ذرات A در هر قسمت}$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \rho_c \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \leftarrow \text{تغییر آن است}$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_A}{dr} \times \frac{dr}{dt} \Rightarrow \boxed{\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \rho_c \frac{dr}{dt}}$$

$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = \rho_B$$



8,22 نیم

$$\rho_B = -\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = \text{rate}$$

$$\rho_B = \rho_c \times \frac{D_{B-F}}{\delta} (c_B^b - c_B^s)$$

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_A}{dr} \frac{dr}{dt} \quad \frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_0^2 \rho_c \frac{dr}{dt}$$

$$-\frac{1}{a} 4\pi r_0^2 \rho_c \frac{dr}{dt} = 4\pi r_0^2 k_m (c_B^b - c_B^s) \xrightarrow{\text{منقسم کردن}} -\frac{1}{r_0^2} [r^2 dr] = \frac{a k_m}{\rho_c} (c_B^b - c_B^s) dt$$

$$\Rightarrow \int_{r_0}^{r_i} \ominus = \int_0^+ \ominus \Rightarrow -\frac{1}{r_0^2} \left[\frac{r^3}{3} \Big|_{r_0}^{r_i} \right] = \frac{a k_m}{\rho_c} (c_B^b - c_B^s) t$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{3r_0^2} (r_i^3 - r_0^3) = \frac{a k_m}{\rho_c} (c_B^b - c_B^s) t \quad *$$

$$\frac{g(\alpha) = ?}{\text{MICRO}} \rightarrow \alpha = \frac{m_A^0 - m_A}{m_A^0} \xrightarrow{\text{درست کردن بعد 3}} r_i = r_0 (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \Rightarrow r_i^3 = r_0^3 (1 - \alpha)$$

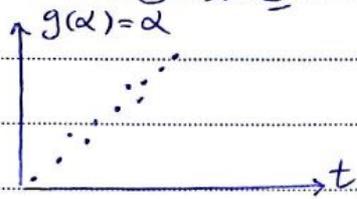
$$* \rightarrow \frac{1}{3r_0^2} [r_0^3(1-\alpha) - r_0^3] = \frac{\alpha k_m}{\rho_{co}} (c_B^b - c_B^s) t \Rightarrow \frac{r_0}{3} [\alpha] = \frac{\alpha k_m}{\rho_{co}} (c_B^b - c_B^s) t$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{3\alpha k_m}{\rho_{co} r_0} (c_B^b - c_B^s) t \Rightarrow \alpha = kt \Rightarrow \alpha = g(\alpha) = kt$$

در حالتی که فیلم لایه نازک کنترل کننده باشد، k تابعی از مواد است. بالا است

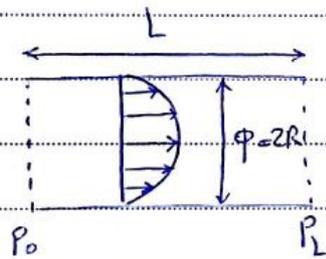
آزمایشگاه ← تست ← تغییرات غلظت‌های از و آنتی هددها ← $\alpha = \sqrt{g(\alpha) = \alpha}$

t	c_A	α
دارم	دارم	✓



اگر تطابق با خط داشته باشد ← معادله کنترل کننده من می‌تواند لایه فیلم نازک باشد و برای افزایش سرعت باید روی نابودی فیلم کار کنیم

$$N_B = D_{B-f} \left(\frac{\partial c_B}{\partial r} \right) + \bar{v}_f c_B \quad \text{فالتور هندسه سیر} \quad \text{حالت دیفر} \\ \bar{v}_f c_B \gg D_{B-f} \left(\frac{\partial c_B}{\partial r} \right) \rightarrow N_B = \bar{v}_f c_B$$



$$\bar{v}_f = \frac{1}{8} \mu \left(\frac{P_0 - P_L}{L} \right) R^2, \quad v_f = \frac{1}{4\mu} \left(\frac{P_0 - P_L}{L} \right) (R^2 - r^2)$$

در طول $\frac{R^2}{8}$ جریان

عامل وجود در لایه سرعت اختلاف فشار است $\frac{df}{dx}$

$$v_f = \frac{G}{\mu} \left(-\frac{df}{dx} \right) *$$

$$N_B = \bar{v}_f c_B \quad * \rightarrow N_B = \frac{G}{\mu} \left(-\frac{df}{dx} \right) c_B$$

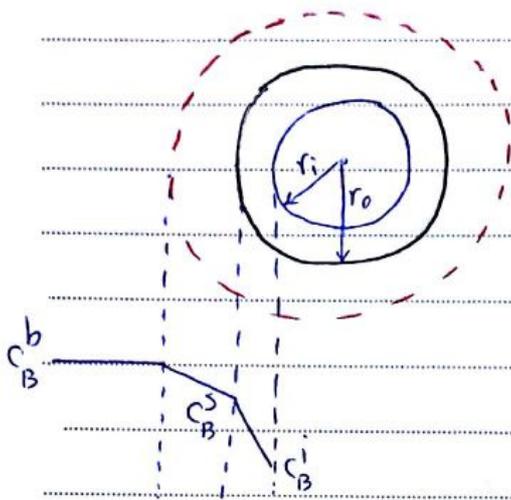
$$P_B = N_B S_0$$

$$P_B = -\frac{1}{a} \frac{dNA}{dt} = \text{rate} \quad \text{تقریب}$$

8,29

حاسب

در صورتی که لایه محصول کنترل کننده باشد، $g(\alpha)$ چگونه محاسب می شود؟



$$\dot{J}_B = D_{B-C} \left(\frac{\partial c_B}{\partial r} \right)$$

$$\Phi_B = \dot{J}_B \cdot S$$

$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = \Phi_B$$

مجموع محصول

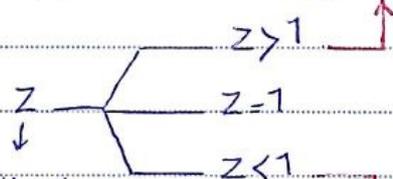
$$Z = \frac{V(c)}{aV(c)} = \frac{\frac{M_c}{\rho_c}}{a \left(\frac{MA}{\rho_A} \right)}$$

مجموع واکنش دهنده

مصرف می شود که گره واکنش دهنده می خواهد کوچک شود و گره محصولات بزرگتر از جانبها گره واکنش دهنده بزرگتر محصول واکنش فشاری وارد شده و موجب تشکیل لایه متراکم می گردد.



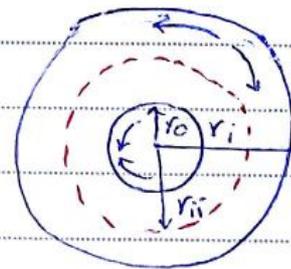
مندی با پوروسیت



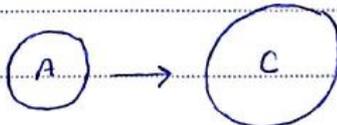
ایجاد ترک و پودرن یا نبودن لایه در سرعت نامیشوری

نذارند ← لایه غیر متراکم ← مقاومتی در رسیدن

A و B ایجاد نمی کنند



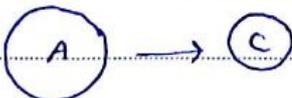
$Z > 1$



$Z = 1$



$Z < 1$



$$\text{استفاده دارند} \rightarrow \frac{n_0}{n} \leftarrow Z > 1 \rightarrow \text{حسیلی کم} \frac{n_0}{n}$$

برای حل سوال، فرض می‌کنیم که $Z=1$ و لا به محمول به صورت مترانم است.

$$\Phi_B = j_B \cdot S$$

$$\Phi_B = D_{B-C} \left(\frac{dc_B}{dr} \right) 4\pi r^2 \quad r_i < r < r_o$$

$$\frac{\Phi_B}{r^2} dr = D_{B-C} (4\pi) dc_B \Rightarrow \int_{r_i}^{r_o} \frac{\Phi_B}{r^2} dr = \int_{c_B^i}^{c_B^s} D_{B-C} 4\pi dr \Rightarrow \Phi_B \left(-\frac{1}{r} \Big|_{r_i}^{r_o} \right) = 4\pi D_{B-C} (c_B^s - c_B^i)$$

$$\Rightarrow \Phi_B \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right) = 4\pi D_{B-C} (c_B^s - c_B^i) \Rightarrow$$

$$\Phi_B = \frac{4\pi D_{B-C} (c_B^s - c_B^i)}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o}}$$

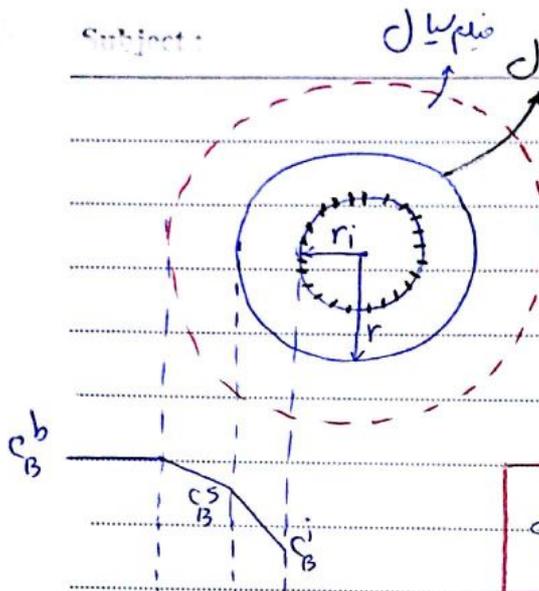
$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = \Phi_B$$

$$\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 \rho_{A-CO} \frac{dr}{dt}$$

$$\frac{1}{a} 4\pi r^2 \rho_{A-CO} \frac{dr}{dt} = \frac{4\pi D_{B-C} (c_B^s - c_B^i)}{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_o}}$$

تقریب

در صورت وجود dr



$aA + B \rightarrow c + D$
 $\Phi_B = 4\pi r^2 D_{B-C} \left(\frac{dc_B}{dr} \right) \Rightarrow \int_{r_i}^{r_o} \frac{\Phi_B}{r^2} dr = \int_{c_B^i}^{c_B^s} 4\pi D_{B-C} dc_B$

$\Rightarrow \Phi_B \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right) = 4\pi D_{B-C} (c_B^s - c_B^i) \Rightarrow$

$\Phi_B = \frac{4\pi D_{B-C} (c_B^s - c_B^i)}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o}}$

$rate = \frac{1}{a} \frac{dNA}{dt} = \Phi_B \Rightarrow \frac{1}{a} 4\pi r^2 \Phi_A \frac{dr}{dt} = \frac{4\pi D_{B-C}}{\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o}} (c_B^s - c_B^i) \Rightarrow$

$-r^2 \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right) dr = \frac{a D_{B-C}}{\rho_A} (c_B^s - c_B^i) dt \Rightarrow \int_{r_o}^{r_i} \ominus = \int_0^t \ominus \Rightarrow$

$-\left(\frac{r^2}{2} - \frac{r^3}{3r_o} \right) \Big|_{r_o}^{r_i} = \frac{a D_{B-C}}{\rho_A} (c_B^s - c_B^i) t \Rightarrow \left[\frac{r_i^2}{2} - \frac{r_i^3}{3r_o} - \frac{r_o^2}{2} + \frac{r_o^2}{3} \right] =$

$r_i = r_o (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} \rightarrow \left[\frac{1}{2} r_o^2 (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} - \frac{r_o^2}{3} (1-\alpha) - \frac{1}{6} r_o^2 \right] = r_o^2 \left[\frac{1}{2} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \alpha - \frac{1}{6} \right]$

$= -r_o^2 \left[\frac{1}{2} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} \alpha \right] = \frac{a D_{B-C}}{\rho_A} (c_B^s - c_B^i) t$

$\Rightarrow -\frac{r_o^2}{2} \left[(1-\alpha)^{\frac{2}{3}} - 1 + \frac{2}{3} \alpha \right] = \frac{a D_{B-C}}{\rho_A} (c_B^s - c_B^i) t$

$\Rightarrow 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}} = \frac{2a D_{B-C}}{\rho_A \cdot r_o^2} (c_B^s - c_B^i) t \quad g(\alpha) = kt$

$g(\alpha) = 1 - \frac{2}{3} \alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$

$k = \frac{2a D_{B-C}}{\rho_A \cdot r_o^2} (c_B^s - c_B^i)$

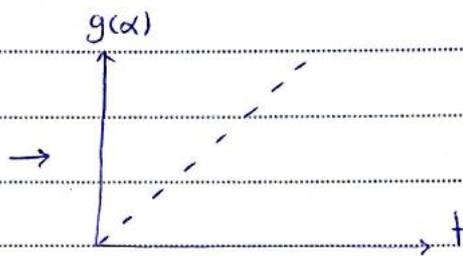
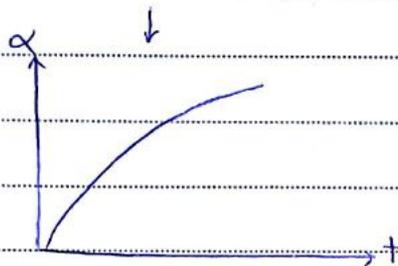
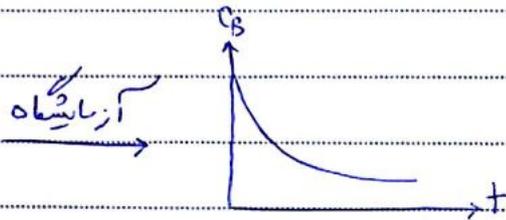
Subject :

انرژی آنتیپایون در لایه محصول

Date :

if : $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ $\xrightarrow{\text{جابجایی}}$ $k = D'_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

$$D'_0 = \frac{2a}{\rho_A r^2} (C_B^s - C_B^i) D_0$$



البرای خط راست تطابق داشته باشد ما کمترین نفوذ در لایه محصول می تواند کنترل کننده واکنش باشد.

$$g(\alpha) = ?$$

کنترل کننده واکنش سینمایی در فصل مشترک :
البر واکنش های غیر هفتی مرتبه یک می باشد

rate = $k_{ch} C_B^i$ $\xrightarrow[\text{هم دارد}]{\text{غیر هفتی اوسط}}$ rate = $s k_{ch} C_B^i$

$$s = 4\pi r^2$$

$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{a} 4\pi r^2 \rho_A \frac{dr}{dt}$$

$$-\frac{1}{a} 4\pi r^2 \rho_A \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 k_{ch} C_B^i$$

$$\Rightarrow -dr = \frac{a k_{ch} C_B^i}{\rho_A} dt$$

$$\Rightarrow \int_{r_0}^{r_i} 0 = \int_0^t 0 \Rightarrow r_0 - r_i = \frac{a k_{ch} C_B^i}{\rho_A} t$$

Subject :

Date _____

$$r_0 - r_0(1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = \frac{\alpha k_{ch} C_B^i}{P_A} t \Rightarrow r_0(1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}) = \frac{\alpha k_{ch} C_B^i}{P_A} t \Rightarrow$$

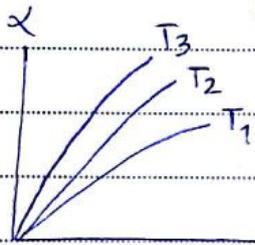
$$\underbrace{1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}}_{g(\alpha)} = \frac{\alpha k_{ch} C_B^i}{P_A r_0} t$$

$$g(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$$

$$g(\alpha) = kt \rightarrow k = \frac{\alpha k_{ch} C_B^i}{P_A r_0}$$

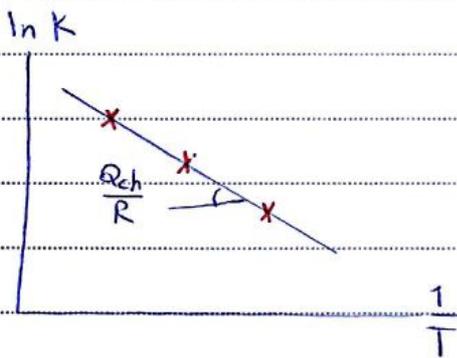
$$k_{ch} = A \exp\left(-\frac{Q_{ch}}{RT}\right) \Rightarrow k = \frac{A \exp\left(-\frac{Q_{ch}}{RT}\right) \alpha C_B^i}{P_A r_0} \Rightarrow k = A' \exp\left(-\frac{Q_{ch}}{RT}\right)$$

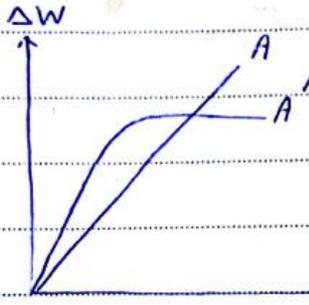
برای (۱) و (۲) Q_{ch} و Q_{ch} را در نظر بگیرید $\leftarrow Q_{ch}$ (۱) و (۲) را



$$\begin{aligned} g(\alpha) &= k_1 t & k_1 &= k(T_1) \\ g(\alpha) &= k_2 t & k_2 &= k(T_2) \\ g(\alpha) &= k_3 t & k_3 &= k(T_3) \end{aligned}$$

$$k = A \exp\left(-\frac{Q_{ch}}{RT}\right) \ln \rightarrow \ln k = \ln A - \frac{Q_{ch}}{R} \left(\frac{1}{T}\right)$$



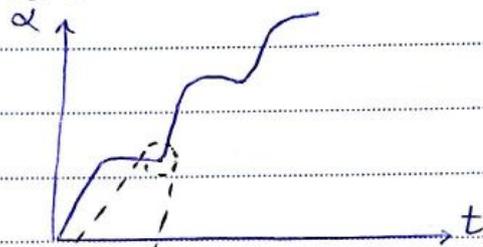
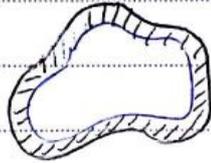


وزن اولیه w^o
 $\Delta w = w^o - w^+$

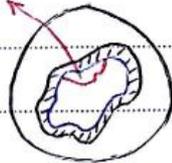
در A: لایه تراکم ناپذیر و منخاست آن، اثری بر سرعت ندارد
 در A': لایه محصول پس از مدتی کنترل سرعت را به دست می‌گیرد

اگر $z > 1$ ← تراکم پذیر ← آلودگی در دست وارد راکتور کنیم، لایه محصول، پس از

طایع سرعت را به دست می‌گیرد



سیال D، بی حواصه خارج شود باعث تراکندن لایه می‌شود.

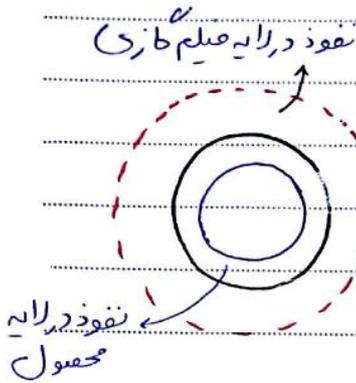


آلودگی ریزنده را بفریم چه می‌شود؟ امکان عبور سیال محال می‌شود

↓
 استفاده از راکتورها بسترسای
 Fluidize bed

جلسه 8, 9

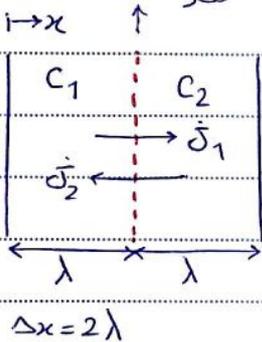
حاسب نفوذ در بازها :



$$g(\alpha) = 1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$$

$$g(\alpha) = k t \downarrow D_{A-C}$$

قرار دادن صغیر فرضی به طولی که به 2 فاصله یکسان λ تقسیم کند



نفوذ عمودی

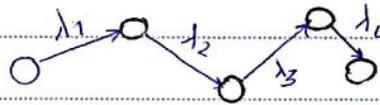
نفوذ نوری

نفوذ سطحی

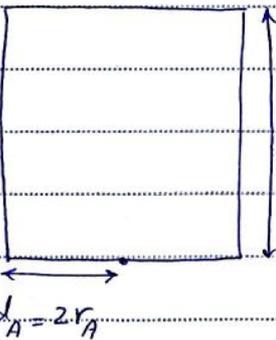
محاسبه نفوذ در بازها

متوسط بویس آزاد مولکولها گاز : λ

بویس آزاد : فاصله بین دو برخورد متوالی



برای محاسبه λ در استوانه ای به فرم روبه رو داریم :



غلظت \times حجم = تعداد اتمها درون استوانه

$$Z_{A-A} = (\pi d_A^2) \bar{v} n_A$$

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{Z_{A-A}} = \frac{\bar{v}}{(\pi d_A^2) \bar{v} n_A} = \frac{1}{(\pi d_A^2 n_A)}$$

تصحیح با تئوری سینمای آماری

فکتور تصحیح : $\frac{1}{\sqrt{2}}$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} (\pi d_A^2) n_A}$$

Subject :

Date

$$pV = nRT \Rightarrow p = \frac{n}{V} RT = CRT$$

$$pV = Nk_B T \Rightarrow p = \frac{N}{V} k_B T \Rightarrow p = n_p k_B T$$

نسبت بولترمین

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_A^2 p}$$

← متوسط مسافت

$$\dot{J}_1 = \frac{1}{6} c_1 \bar{v}$$

$$\dot{J}_2 = \frac{1}{6} c_2 \bar{v}$$

$$\dot{J} = \dot{J}_1 - \dot{J}_2 = \frac{1}{6} \bar{v} (c_1 - c_2)$$

$$c_2 - c_1 = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \Delta x \quad \left. \begin{array}{l} \dot{J} = -\frac{1}{6} \bar{v} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \Delta x \Rightarrow \dot{J} = -\frac{1}{6} \bar{v} \Delta x \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \end{array} \right\}$$

$$\Delta x = 2\lambda \rightarrow \dot{J} = \frac{1}{6} \bar{v} \cdot 2\lambda \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) \Rightarrow \dot{J} = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{قاسم} \\ \rightarrow \end{array} \right\} D_g = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}$$

قانون اول فیک: $\dot{J} = -D \frac{\partial c}{\partial x}$

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_A}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ or } \bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi m_A}\right)^{\frac{1}{2}}$$

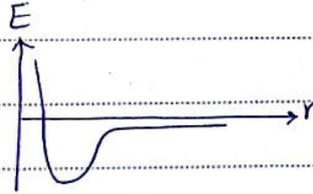
$$D_g = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} \leftarrow \begin{array}{l} \text{معمولی} \\ \text{نوسان} \\ \text{سطحی} \end{array} \right\} \text{ نفوذ در بازها}$$

الف) نفوذ معمولی: در معادله $D_g = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}$ اثرات انرژی در نظر گرفته نشده است و به این علت با حالت تجربی اختلاف دارد. با تصحیح این رابطه خواهیم داشت:

نفوذ در صورت کولین

$$D_{A-A} = \frac{0.00018583 T^{\frac{3}{2}}}{P \delta_{A-A}^2 \Omega_{D_{A-A}} M_A^{\frac{1}{2}}}$$

atm \downarrow $A-A$ \downarrow A°



صرفی کردن در رابطه $D_g = \frac{1}{3} \lambda \bar{v}$ به راحتی به کلیت نفوذ کردن و حلای می شود و این امر تلفات انرژی ندارد.

$$D_{A-B} = \frac{0.00018583 T^{\frac{3}{2}}}{P \delta_{A-B}^2 \Omega_{D_{A-B}}} \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (*) \quad D_{AB} = \left(\frac{\delta_{AA} + \delta_{AB}}{2} \right)$$

δ ← هند بویی (زیرا کس Table 2.3)

مقدار Ω را به چه صورت محاسبه می کنیم؟ در Table 2.3 برای هر مولکول یک انرژی نیز نوشته شده است $\left(\frac{E}{k} \right)$ عدد بدون بعد

\downarrow

$$T_{AB}^* = \left(\frac{k_B}{E} \right)_{AB} T$$

$$\left(\frac{k_B}{E} \right)_{AB} = \left(\left(\frac{k_B}{E} \right)_A \cdot \left(\frac{k_B}{E} \right)_B \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Omega_{A-B} = \frac{a}{T_{AB}^* b} + \frac{c}{\exp T_{AB}^* d} + \frac{e}{\exp T_{AB}^* f} + \frac{g}{\exp T_{AB}^* h}$$

$a = 1.06036$ $e = 1.03587$

$b = 0.15810$ $f = 1.52996$

$c = 0.193$ $g = 1.76474$

$d = 0.4763$ $h = 3.89411$

بعدها صفتی ند که در فضا های بالا رابطه (*) کاربرد ندارد

رابطه ای که توانایی نحوه
در فشارهای بالا را
دارد

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} T^{1.25}}{P (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

\uparrow k
 \uparrow atm
 \uparrow g/mol

گانتزینی رابطه برای
محاسبه در حالت گازی

حجم های نفوذی (هندیومی) (زیرکس)

برای مثال $V_{SO_2} = 17 + 2 \times 5.98 = 28$

آبرو کوبی در جدول نباشد از فیرون
زیر آن استفاده می کنیم

برای خارج ذرات، رابطه قبل معتبر است.

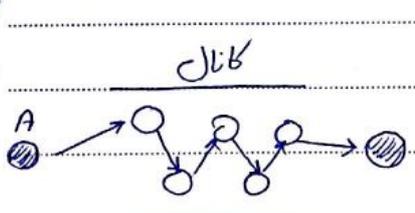
با اصلاح مرحله به مرحله $D = \frac{1}{3} \lambda V$ به معادله بالا رسیدند.

جلسه 9, 11

معمولی
نورسنجی
سطحی
مکانیزم های نفوذ

$$D_{AB} = \frac{P \delta_{AB} \Omega_{D_{AB}} T}{V_A V_B T M_A M_B}$$

موکتول ها گازی در یک سیستم دو نوع برخورد دارند
با خود
با حصاره



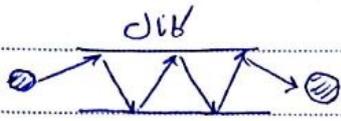
if $Z_{A-A} \gg Z_{A-W}$ \Rightarrow عامل موجب نفوذ
ذرات برخورد بین ذرات است

در این کاهش قطر کانال، برخورد ذرات با دیواره افزایش می یابد

$$\uparrow \phi = =$$

اگر ϕ به اندازه کافی کوچک شود آنگاه $Z_{A-A} \gg Z_{A-W}$ نفوذ نورسنجی

عامل موجب نفوذ برخورد ذرات
با حصاره است



اگر نسبت λ و μ به یکدیگر نزدیک باشد برخورد اتم ها با حداره رخ می دهد (قبل از رسیدن به اتم دیگر به حداره برخورد می کنند)

در مکانیزم نفوذ نوسن، عدد بدون بعدی را بصورت λ و μ رو تعریف می کنیم:

$$K = \frac{\lambda}{d}$$

قطر کانال

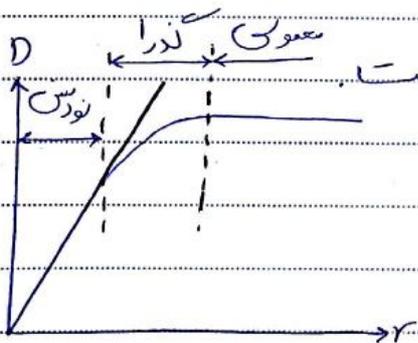
بالنسبه عدد بدون بعدی می توان نفوذ معمولی و نوسن را تعیین کرد:

$K \gg 10^{-1}$ نوسن
 λ تعیین کننده برخورد است نه μ

نوسن $\rightarrow D_A = \frac{1}{3} d \bar{v} \Rightarrow D_A = \frac{1}{3} d \left(\frac{\sqrt{8k_B T}}{\pi M_A} \right)$

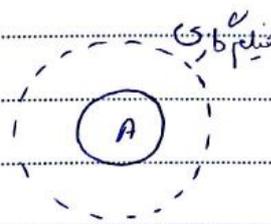
$d = 2r \Rightarrow D_A = \frac{2}{3} r \left(\frac{8k_B T}{\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow D_A = 9700 \frac{r}{\text{cm}} \sqrt{\frac{T}{M_A}} \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}} \right)$

فشار در این حالت تأثیری ندارد



همواره ضریب نفوذ نوسن کمتر از ضریب نفوذ معمولی است.

حالت گذرا: $\frac{1}{D_{tr}} = \frac{1}{D_{Kn}} + \frac{1}{D_{or}}$



$$\alpha = g(\alpha)$$

$$g(\alpha) = k t$$

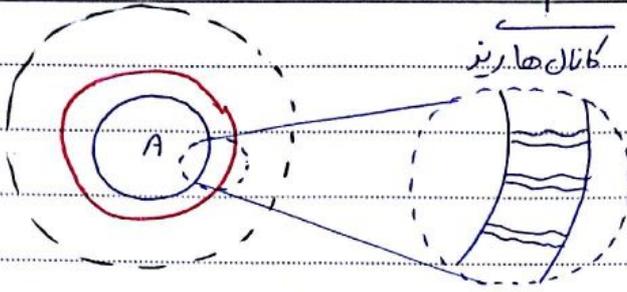
$$\frac{\alpha D_{AB}}{r} \left(\frac{c_B^b - c_B^s}{c_B^b} \right)$$

حالات ممکنه:
 برای حالتی که دو گاز باشد از ضریب نفوذ معمولی بهره می بریم زیرا کانال نداریم.

Subject :

Date

حالت پایدار داریم



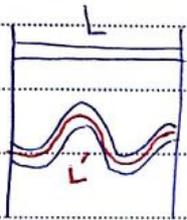
اگر لایه محصول داشته باشیم :

$$N_A = -D_{AB} \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right) + \bar{v} C_A$$

با بررسی قطر کانال مشخص می شود که نفوذ معمولی است یا نفوذ سین
اگر فشرده گی خیلی بالا و کانال وجود نداشته باشد نفوذ در جامدات

$$D_{B-c} = D_0 \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right)$$

$$D_{B-c} = D_0 \exp\left(-\frac{Q_f}{RT}\right)$$



کانال هایی ما می توانند به فرقی غیر از حالت مستقیم باشند :

فانتور بیجیلی کانال → طول و درامتار کنیم برخورد با دیواره بیشتر
نا بر این عزیز → نفوذ کمتر

$$\bar{v} = \frac{L'}{L}$$

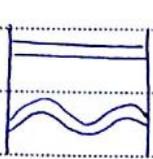
دو کانال در نظریه داریم به گونه ای که مدت زمانی که طول می کشد که یک اتم از آنان بگذرد برابر
باشد

$$\left. \begin{aligned} t &= \frac{L}{v_{eff}} \\ t &= \frac{L'}{v_{real}} \end{aligned} \right\} \frac{L}{v_{eff}} = \frac{L'}{v_{real}} \Rightarrow \frac{L'}{L} = \frac{v_{real}}{v_{eff}} \Rightarrow v_{eff} = v_{real} \frac{L}{L'}$$

$$\Rightarrow v_{eff} = \frac{v_{real}}{\bar{v}}$$

$$\times \left(\frac{1}{3} \lambda \right) \rightarrow D_{eff} = \frac{D_{real}}{\bar{v}}$$

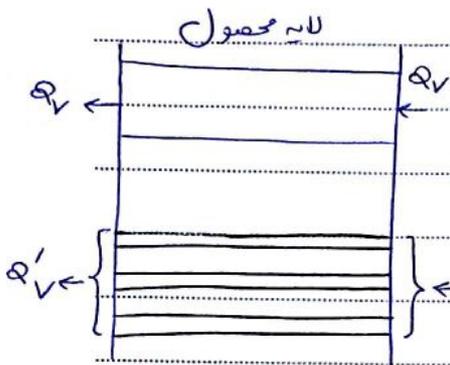
جلسه 9, 13



$$\tau = \frac{L'}{L}$$

$$D_{eff} = \frac{D_{real}}{\tau} \quad (1)$$

کسر فضای خالی ϵ



الکتون به دنبال کسر تخلخل در لایه محصول می‌باشیم :
 اگر مجموع تخلخل حارا جمع کرده و همانند یک کانال در لایه محصول
 در نظر بگیریم و هم ارز آن چندین لوله باریک تر در یکو نظر بگیریم

واکنش در لوله نداریم
 $A+B \rightarrow C$
 B دارد از C رد می‌شود

داریم : $Q_v = Q'_v \Rightarrow A_{eff} \bar{v}_{eff} = A_{pore} \bar{v} \Rightarrow \bar{v}_{eff} = \frac{A_{pore}}{A_{eff}} \bar{v}$

$\Rightarrow \bar{v}_{eff} = \epsilon \bar{v} \times \frac{1}{3} \lambda \rightarrow D_{eff} = \epsilon D \quad (2)$

$$\frac{A_{pore}}{A_{eff}} \times \frac{L}{L} = \frac{V_{pore}}{V_{eff}} = \epsilon$$

(1) و (2) $\rightarrow D_{eff} = \frac{D \epsilon}{\tau}$

تا این جا، روابط به دست آمده برای مخلوط‌های دو جزئی، صادق می‌باشند. برای مخلوط‌هایی
 با بیش از دو جزو :

$$D_{1-mix} = \left(\sum_{j=1}^n \frac{x_j}{D_{i,j}} \right)^{-1}$$

رابطه بولترین ماکسول

اثبات نغره دارند

x_j : کسر موی جز گاز

$D_{i,j}$: ضریب نفوذ های دو تایی که محاسبه کردیم

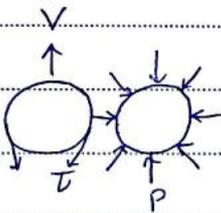
برای مثال : $D_{H_2-mix} = \left(\left(\frac{x_{H_2O}}{D_{H_2-H_2O}} \right) + \left(\frac{x_{CO}}{D_{H_2-CO}} \right) + \left(\frac{x_{CO_2}}{D_{CO_2-H_2}} \right) \right)^{-1}$

در دمای معمولی }
 ضریب نفوذ }
 در دمای بالا }

B. (موبیلیته) : قابلیت حرکت یک ذره تحت نیرویی که بر آن وارد می شود.

$(A) \rightarrow F, v_A \quad B_A = \frac{v_A}{F}$
 $(C) \rightarrow F, v_C \quad B_C = \frac{v_C}{F}$

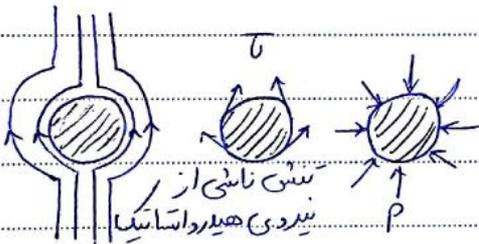
if $B_C > B_A \rightarrow$ تحت نیروی یکسان F ، بیشتر است v_C \rightarrow قابلیت حرکت ذره C \uparrow هر چه قابلیت حرکت \uparrow
 \downarrow قابلیت نفوذ \uparrow



قانون استوکس \rightarrow برای ذرات بزرگ
 موبیلیته رسدند \rightarrow برای ذرات ریز

جلسه 18، 9

محاسبه ضریب نفوذ حرکات :



اگر سیال از روی ذرات حرکت کند خواهیم داشت :

$$F_p = \underbrace{\frac{4}{3} \pi R^3 \rho_s g}_{\text{نیروی ارسطو}} + \underbrace{2 \pi R \eta v_f}_{\text{درگ}}$$

$$F_v = 4 \pi R \eta v_f$$

$$F_{\uparrow} = F_p + F_v = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_s g + 6 \pi R \eta v_f$$

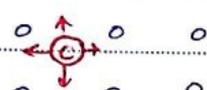
$$6 \pi R \eta v_f = \frac{4}{3} \pi R^3 (\rho_s - \rho_f) g$$

$$V_f = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_s - \rho_f) g}{\mu_f}$$

بیش ذره وسیله حسیلی وجود نداشته باشد (آب دوست) اگر خواصیم مویلیت را برای ذره محاسبه کنیم خواهیم داشت :

$$F_t = \frac{4}{3} \pi R^3 \rho_f g + 6 \pi R \mu_f V_f$$

↓
ساعت در حد A
صورت نظر



$$B = \frac{V}{F} = \frac{V}{6 \pi R \mu_f V} \Rightarrow B = \frac{1}{6 \pi R \mu_f}$$

رابطه دارکن

$$\dot{J}_c = \frac{c_c \cdot B}{N_A} \left(\frac{\partial \bar{G}_c}{\partial x} \right)$$

$$\bar{G}_c = G_c + RT \ln a_c \quad \frac{\partial \bar{G}_c}{\partial x} = 0 + RT \frac{\partial \ln a_c}{\partial x}$$

$$\dot{J}_c = \frac{B \cdot c_c}{N_A} RT \left(\frac{\partial \ln a_c}{\partial x} \right) \rightarrow \frac{\partial \ln a_c}{\partial x} = \frac{\partial \ln a_c}{\partial X_c} \times \frac{\partial X_c}{\partial x}$$

$$\dot{J}_c = B \cdot k_B \times \frac{T}{\delta} \times X_c \cdot c_c + \frac{\partial \ln a_c}{\partial X_c} \times \frac{\partial X_c}{\partial x}$$

$$\dot{J}_c = B \cdot k_B \cdot T \cdot c_c + \left(\frac{\partial \ln a_c}{\partial \ln X_c} \right) \left(\frac{\partial X_c}{\partial x} \right)$$

$$\dot{J}_c = B k_B T \left(\frac{\partial \ln a_c}{\partial \ln X_c} \right) \left(\frac{\partial X_c}{\partial x} \right) \quad * a_c = \delta_c X_c$$

D_c

$$D_c = B \cdot k_B T \left(\frac{\partial \ln \delta_c}{\partial \ln X_c} + 1 \right) \text{ if } \delta_c = 1 \rightarrow D_c = B k_B T$$

صنریب نفوذ در محلول در دماهای پایین به صورت رو به رو است :

$$D_c = \frac{1}{6 \pi \gamma_c \mu_f} \times k_B \times T$$

اینشین - هارتولین

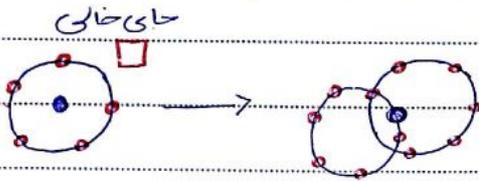
Subject :

Date

برای محاسبه D ، تئوری‌های مختلفی وجود دارد یکی از آنها رابطه اینسین معارتون بود که مورد بررسی قرار گرفت

تئوری دیگر است. یون‌ها دارای ارتعاش می‌باشند و عدد ارتعاش مشخص است اما توانایی خارج شدن ندارد یعنی همگی اتم‌ها در قفس حبس شده اند که جابجایی باعث آزادی آنها می‌شود و می‌توانند آزاد شدن سپس در قفس دیگری حبس می‌شوند.

در این تئوری D با T رابطه خطی دارد.



مکانیک کوانتوم :

- 1- حرکت ارتعاشی در دمای پایین
 - 2- ارتعاشی + حرارتی ← رسیدن به نقطه ذوب
 - 3- ارتعاشی + حرارتی + انتقالی ← حالت گاز
- حرکت تئوری رابطه به دست آمده به صورت زیر است :

$$D = k \frac{k_B T}{4\pi^2 \nu_f \mu_f}$$

زیرا در این حالت $dc = dA$ و فشاری به ذره وارد نمی‌شود به عبارتی $277R \mu_f \nu_f$ حذف می‌شود.

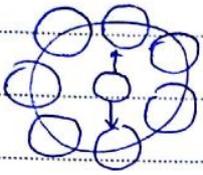
در رابطه با مایعات، محاسبات بسیار پیچیده است و هنوز رابطه‌ای برای آنان ارائه نشده

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

است

تکلیف : برای حالت S/L ، بررسی‌ها را انجام دهید.

جلسه 20, 9

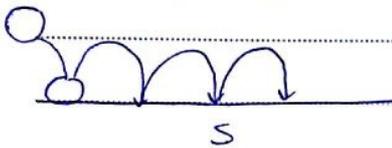


$\lambda \ll d$
 $\frac{\lambda}{d} = ?$

می توان مانند گازها حالت خطی بگیرد

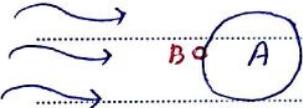
$S-G$
 $G-L$
 $g(\alpha) = k +$
نقطه ی

نوع دیگری از نفوذ هم وجود دارد که در طی آن اتم روی سطح جذب می شود و بر اساس ساینس های موجود بر روی سطح به جلو حرکت می کند. برای مبحث نفوذ سطحی لازم است که مقدماً به بررسی بحث جذب سطحی بپردازیم.

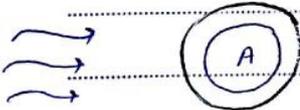


جذب سطحی :

یکی از مراحل که می تواند کنترل کننده سرعت باشد مبحث جذب سیال B روی سطح A می باشد.



or



بسیار از نفوذ باید جذب سطح A شود

فیزیکی

شیمیایی

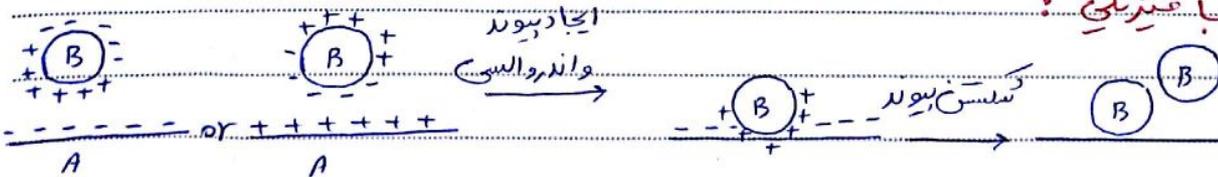
جذب سطحی به دو صورت شکل می گیرد

اتم های سطحی به علت تعداد پیوندهای کمتر نسبت به اتم های باک ماده عمایل به جذب خود پی خوری دارند :



نوسانات اتم ها باک ماده در دما T : a-a
نوسانات اتم های سطح ماده در دمای T : b-b

جذب فیزیکی :



MICRO

Subject :

Date

در پیوندهای فیزیکی شاهد جذب رکنده شدن اتم‌های B روی سطح A هستیم (برگشت پذیر و ایجاد پیوندهای ضعیف و اندروالسی)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

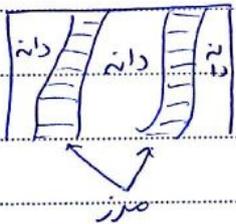
$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad \begin{matrix} \text{قبل از جذب که بی نظمی بالا: } S_1 \\ \text{بعد از جذب که بی نظمی کمتر: } S_2 \end{matrix} \rightarrow \Delta S < 0 \Rightarrow -T\Delta S > 0$$

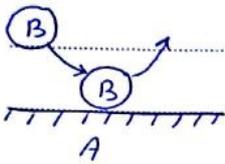
برای انجام واکنش: $\Delta H < 0$ و $|\Delta H| > T\Delta S$

انتخابی	نوع پیوند	روبرسبیل	ΔH
X	واندروالسی	✓	< 0
✓	سیمایی	X	> 0

جذب سیمایی مولکول را تجزیه می‌کند

همه ی سطوح امکان جذب یکسان را ندارند. ممکن است برخی از سایت‌ها دارای انرژی بالاتری باشند. سطوح مختلف مختلف گریسیمی نیز بیشتر است.



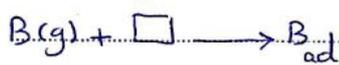
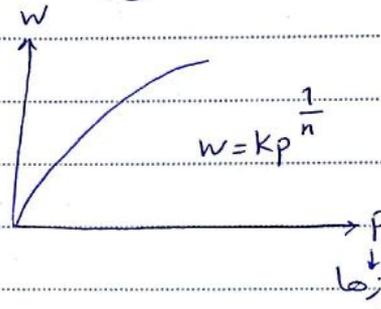
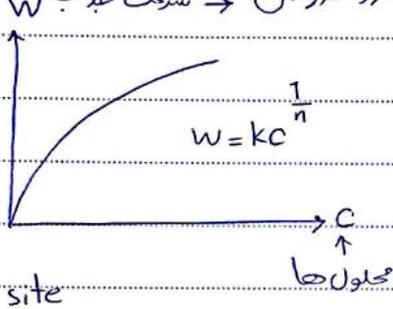


جلسه 9,22
جذب فیزیکی و واکنش دو طرفه

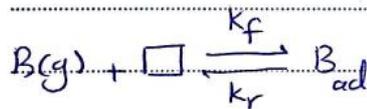
$$\text{rate} = \text{rate}_{ad} - \text{rate}_{de}$$

مابین دنبال تعریف کردن rate های با هم

تعداد در واحد زمان \rightarrow سرعت جذب w



شحنی در نظر گرفت که ابتدا برای حالت جذب فیزیکی حل کرد تا بعد از آن برای شیمیایی حل کند.

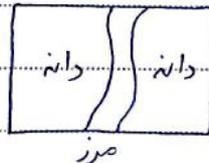


برگشت پذیر

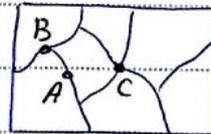
$$\text{rate}_+ = k_f P_B C_{site} - k_r C_{B_{ad}}$$

الکتون باید C_{site} و $C_{B_{ad}}$ را تعریف نمود:

تعداد سایتها در مرزها بیشتر و در دانه ها نیز باید بیشتر
فروق می کنند.



$$\text{سطح انرژی: } c > B > A$$



فرضیات:

1. تمام سایت های انرژی، از نظر انرژی یکسان باشند
2. ذراتی که روی سایت های نشینند، تنها به صورت تک لایه باشند. زگاما انرژی به قدری بالاست که می توانند چندین لایه را روی خود جذب کنند

Subject :

Date _____

3- سایت های انرژی به صورت هگن در ساختار برانگنده باشند

تعریف کرد :

N_+ : کل سایت ها انرژی موجود در سطح

سایت های که در میان جذب صورت گرفته
 N_{ad-s} : گرفته

N_v : سایت های خالی

به صورت عدد بدون بعد تعریف کرد

$$N_+ = N_{ad-s} + N_v \quad \frac{N_{ad-s}}{N_+} = \theta_s \quad \frac{N_v}{N_+} = \theta_v$$

$$rate_+ = k_f P_B C_{site} - k_r C_{B-ads} \Rightarrow rate_+ = k_f P_B \theta_v - k_r \theta_s$$

$$rate = k_f P_B (1 - \theta_s) - k_r \theta_s$$

شرایط تعادل: $rate_+ = 0 \Rightarrow \theta_s^e = \frac{k_f P_B}{k_r + k_f P_B}$

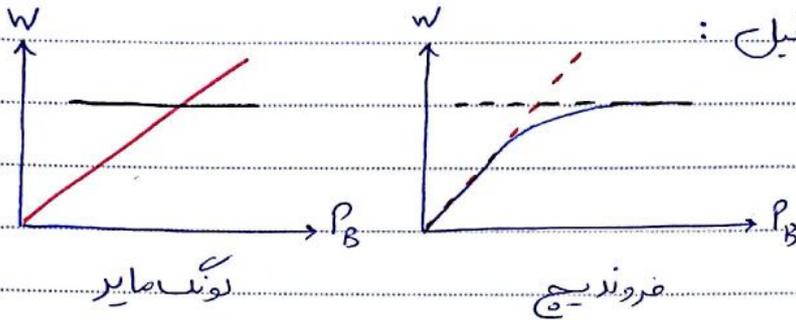
$$\theta_s^e = \frac{k_f P_B}{k_r + k_f P_B} \Rightarrow \theta_s^e = \frac{k_e P_B}{1 + k_e P_B} \quad \left. \vphantom{\theta_s^e} \right\} w = \frac{k'}{k k_e P_B} = \frac{k'}{1 + k_e P_B}$$

نفت: $w \propto \theta_s^e \Rightarrow w = k \theta_s^e$

برای شرایط خاص:

if: $k_e P_B \ll 1$: $w = k' P_B$ میزان جذب اتم را به خطی

if: $k_e P_B \gg 1$: $w = \frac{k' P_B}{k_e P_B} = k''$ میزان جذب وابستگی به فشار ندارد

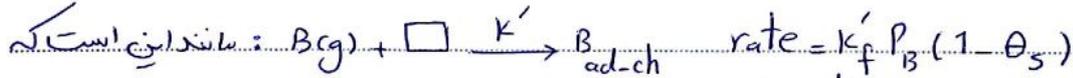
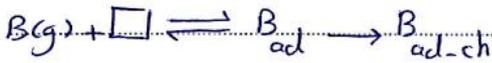


رسم منحنی با شرایط صفحه قبیل :

θ_s ما همان کسر اشغال شده سایت‌ها توسط اتم‌ها می‌باشد. همواره مقداری به نسبت جذب شیمیایی می‌رود (از اتم‌هایی که جذب سطحی شده‌اند). پس باید پذیرا بمانند:

$$\theta_{s-ph}^c \propto \theta_{s-ch}$$

ما به دنبال $g(\alpha)$ می‌باشیم: اگر فرض کنیم که واکنش تعداد جهت رفت صورت می‌گیرد:



تعبیرات سایت‌ها جذب شده در واحد زمان
 $\text{rate} = \frac{d\theta_s}{dt}$

$$\frac{d\theta_s}{dt} = k_f P_B (1 - \theta_s) \Rightarrow \frac{d\theta_s}{1 - \theta_s} = k_f P_B dt \Rightarrow \int_0^{\theta_s} \frac{1}{1 - \theta_s} = \int_0^t k_f P_B dt \Rightarrow$$

$$-\ln(1 - \theta_s) = \underbrace{k_f P_B t}_{k_f'' t} \Rightarrow -\ln(1 - \theta_s) = k_f'' t \equiv -\ln(1 - \alpha) = k_f'' t$$

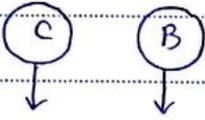
مدل برا جذب شیمیایی: $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$

Subject :

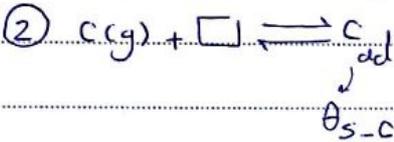
Date

جلسه 9, 25

اگر دو گاز داشته باشیم کدام یک برای نشستن روی سطح می تواند راحت تر داشته باشند؟



θ_v θ_{s-B}



$$\theta_v + \theta_{s-B} + \theta_{s-C} = 1 \Rightarrow \theta_v = 1 - \theta_{s-B} - \theta_{s-C}$$

①: $rate = k_f P_B (1 - \theta_{s-B} - \theta_{s-C}) - k_r \theta_{s-B}$

②: $rate = k'_f P_C (1 - \theta_{s-B} - \theta_{s-C}) - k'_r \theta_{s-C}$

تقاد \rightarrow $rate_1 = rate_2 = 0$ $k_{e1} = \frac{\theta_{s-B}}{(1 - \theta_{s-B} - \theta_{s-C}) P_B}$ $k_{e2} = \frac{\theta_{s-C}}{(1 - \theta_{s-C} - \theta_{s-B}) P_C}$ دو معادله در یکجهت

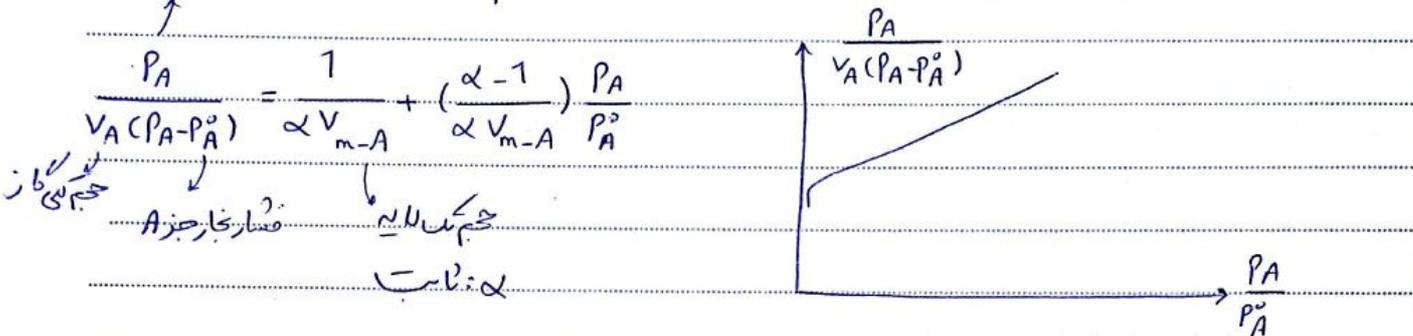
حل در یکجهت \rightarrow $\theta_{s-B} = \frac{k_{e1} P_B}{1 + k_{e1} P_B + k_{e2} P_C}$, $\theta_{s-C} = \frac{k_{e2} P_C}{1 + k_{e1} P_C + k_{e2} P_B}$ θ_{s-B}
 θ_{s-C}

$$\theta_{s-B} = \frac{k_{e1} P_B}{1 + k_{e1} P_B + k_{e2} P_C}$$

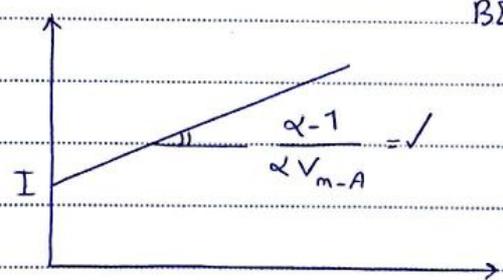
$$\theta_{s-C} = \frac{k_{e2} P_C}{1 + k_{e1} P_C + k_{e2} P_B}$$

در این حالت P_2 ، توان $\frac{1}{2}$ می یبرد $\frac{1}{2} O_2 + \square \rightleftharpoons O_{ad}$ حالت دیگر

چگونه میزان سطح یک سطح اسفنجی یا پرزدار را محاسبه کنیم؟
 فشار جزئی گاز A



برای اندازه گیری سطح جسم متخلخل ← دستگاه BET
 آنر نمودار به صورت خطی باشد:



$$S = \frac{\alpha - 1}{\alpha V_{m-A}} \quad I = \frac{1}{\alpha V_{m-A}} \quad \Rightarrow \quad S = \alpha I - I \Rightarrow S + I = \alpha I \Rightarrow$$

$$S + I = \frac{1}{V_{m-A}} \Rightarrow V_{m-A} = \frac{1}{S + I}$$

حجم مولکول ها نسبت به شده
 شده بر روی سطح

1 mol 22.4 Lit
 X V_{m-A} $\Rightarrow X = \sqrt{\quad}$ حال تعداد ذرات را می یابیم:

$$X \times N_A = \sqrt{\quad} = \text{تعداد ذرات}$$

هر کدام از ذرات که نسبت به اند یک سطح مقطع مؤثر S_0 دارند پس:

$$S_{کل} = S_0 \times \text{تعداد ذرات}$$

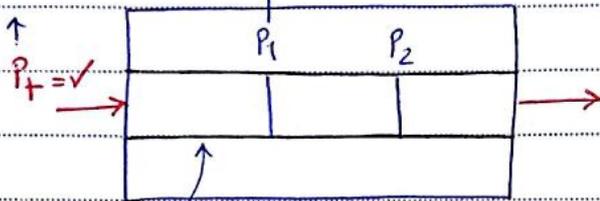
اندازه گیری فشار گاز

Subject :

Date _____

حادی H_2O و H_2 ، O_2

کاربرد گیر : _____

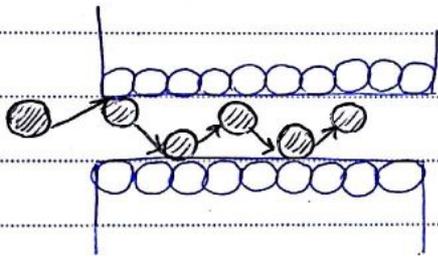


مرحله ای که در آن در آنست
سیمایی مورد نظر تنها
گاز H_2 جذب می شود

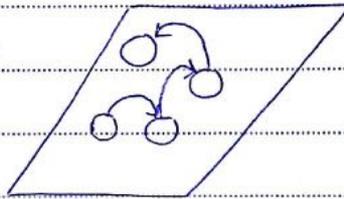
فشار P_1 را داریم

$$P_1 = P_+ - P_{H_2} \Rightarrow P_{H_2} = \checkmark$$

$$P_{H_2} = P_+ X_{H_2} \Rightarrow X_{H_2} = \checkmark$$



=



نفوذ سطحی :

این مکانیزم نفوذ
سطحی است

$$D = 9200r \sqrt{\frac{T}{M_A}} \rightarrow D \propto \frac{1}{\sqrt{m_A}}$$

در نفوذ نفوذی

$$\varphi = 2R$$

در این مکانیزم برای ما سرعت مهم است و هر چه که مقدار
سایه ها کمتر باشد، بهتر است و در سطوح با دانسیته کم

اماد این جا $D \propto M_A$

بیشتر و مطلوب تر است.
هر چه جرم بیش تر باشد مطلوب تر است ← حرکت ساده تر

$$D_s = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

رابطه :

$$Q = E_v + \Delta H$$

انرژی ارتعاشی ذرات
آنتالپی جذب

$$D_{eff} = (1 - \epsilon) D_s$$