



عنوان درس
سینتیک پیشرفته

گردآوری
محبوبه آزادی

بهار ۹۹

تعریف واژه سینتیک^۱

سینتیک یک واژه یونانی و به معنای حرکت و یا جابه‌جایی^۲ می‌باشد.

تعریف سینتیک در علوم مختلف

در علم فیزیک و مهندسی: سینتیک یکی از شاخه‌های علم مکانیک است که به بررسی روابط میان حرکت اجسام، جرم و عامل حرکت (نیروی وارد بر جسم) می‌پردازد.

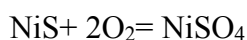
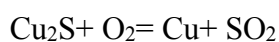
در علم شیمی: به بررسی و مطالعه سرعت فرایندهای شیمیایی اطلاق می‌شود.

در دانش فیزیک شیمی: مطالعه سرعت واکنش‌های شیمیایی، بررسی مکانیزم واکنش‌ها و عوامل فیزیکی یا شیمیایی موثر بر سرعت واکنش‌ها، را در برمی‌گیرد.

انواع حرکت یونها، مولکول‌ها، اتم‌ها و رادیکال‌ها

برای انجام یک واکنش، اجزای شرکت‌کننده در یک واکنش که شامل مولکول‌ها، اتم‌ها، یونها و یا رادیکال‌ها هستند، باید حرکت و جابه‌جایی داشته باشند. حرکت این اجزا به سه گروه تقسیم می‌شود:

۱- حرکت یا جابه‌جایی اتم‌های واکنش‌دهنده‌ها که منجر به تغییر و یا تحول شیمیایی شود. در این حالت، حرکت اتم‌ها سبب تغییر ترکیب شیمیایی اجزای واکنش‌دهنده می‌شود. سرعت این نوع از واکنش‌ها توسط سینتیک شیمیایی مورد بررسی قرار می‌گیرد. مثال‌های زیر (اکسید شدن سولفید مس و اکسید شدن سولفید نیکل) این چنین واکنشی را در بر می‌گیرد:



در مثال اول، حرکت اتم‌های اکسیژن به سمت مولکول سولفید مس، موجب انجام یک واکنش شیمیایی و تغییر ماهیت می‌شود.

¹ kinetic

² Movement

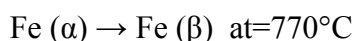
۲- حرکت یا جابه‌جایی اتم‌های واکنش‌دهنده‌ها که منجر به تغییر فیزیکی شود. سرعت این نوع از واکنش‌ها توسط سینتیک انتقال مورد بررسی قرار می‌گیرد. این واکنش‌ها شامل واکنش‌های ذیل می‌شود:

الف) تغییر حالت مواد: در این نوع واکنش‌ها تنها صورت ظاهری مواد، بدون تغییر ترکیب شیمیایی عوض می‌شود، همانند واکنش‌های

- ذوب (تبدیل جامد به مایع)
- انجماد (تبدیل مایع به جامد)
- تبخیر (تبدیل مایع به گاز)
- میعان (تبدیل گاز به مایع)
- چگالش یا تکاشف (تبدیل گاز به جامد)
- تصعید یا فرازش^۳ (تبدیل جامد به گاز)
- تبلور مجدد

ب) تغییر ساختمان بلوری مواد: در این نوع واکنش‌ها، همانند آلتروپی یا پلی‌مرفیسم، ساختار ماده تغییر حالت پیدا می‌کند. همانند آهن آلفا که در دمای اتاق، دارای شبکه کریستالی مکعبی مرکز دار^۴ است و در دمای ۷۲۷ درجه سانتی‌گراد به آهن گاما با ساختار کریستال مکعبی سطوح مرکزدار^۵ تبدیل می‌شود.

ج) تغییر آرایش الکترونی: در این حالت آرایش الکترونی مواد بدون تغییر ترکیب رخ می‌دهد. همانند آهن آلفا که در دمای کوری (۷۷۰ درجه سانتی‌گراد) به آهن بتا با ساختار الکترونی متفاوت تبدیل می‌شود. در این دما آهن فرومغناطیس به آهن پارامغناطیس تبدیل می‌شود. به عبارت دیگر، آهن خصوصیات مغناطیسی خود را در دمای بالاتر از ۷۷۰ درجه سانتی‌گراد از دست می‌دهد.

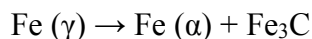


³ Sublimation

⁴ B.C.C

⁵ F.C.C

۳- واکنش‌هایی که با تغییرات همزمان ترکیب شیمیایی و فیزیکی همراه است. همانند دگرگونی‌های یونکتیک و یوتکتوئید که با تغییر ترکیب و تغییر ساختار بلوری همراه است. در این حالت، سینیتیک شیمیایی و سینیتیک انتقال، توأمان مورد استفاده قرار می‌گیرد.



حرکت اجزای واکنش در این سه گروه می‌تواند به صورت نفوذی (انفرادی) و یا دسته‌جمعی (گروهی) صورت گیرد. حرکت دسته جمعی خود می‌تواند بر اثر یک اعمال فشار یا نیروی خارجی همراه باشد که به آن حرکت دسته جمعی آزاد^۶ و یا حرکت دسته جمعی اجباری^۷ می‌گویند.

نکته: به حرکت دسته جمعی مولکول‌ها یا اتم‌ها در مایعات، همرفتی^۸ و در جامدات حرکت نظامی^۹ می‌گویند.

سینیتیک شیمیایی

سینیتیک شیمیایی به مطالعه سرعت واکنش‌های شیمیایی گفته می‌شود که توسط قوانین و مدل‌های ریاضی پیشنهاد شده توسط محققین و داده‌های آزمایشگاهی فراهم می‌شود. این واژه که به نام سینیتیک واکنش^{۱۰} نیز خوانده می‌شود، به بررسی تأثیر عوامل مختلف بر روی سرعت واکنش‌های شیمیایی می‌پردازد. این علم همچنین اطلاعاتی در مورد مکانیزم واکنش، حالت‌های میانی^{۱۱} (تشکیل فازهای میانی) و نظم اتمی در اختیار ما قرار می‌دهد. بنابراین سینیتیک شیمیایی به مطالعه کمی تغییرات فشار یا غلظت با زمان در یک واکنش شیمیایی اطلاق می‌شود.

⁶ Free

⁷ Forced

⁸ Convection

⁹ Displacive or Military

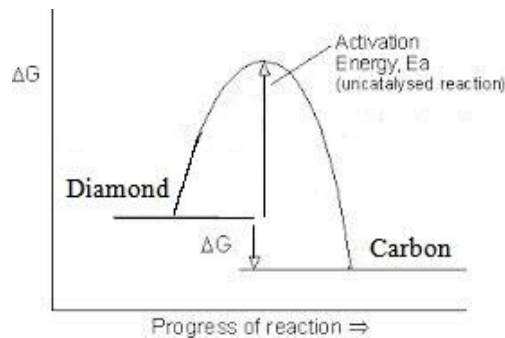
¹⁰ Reaction Kinetic

¹¹ Transition State

اهمیت مطالعه سینتیک شیمیایی

با یک نگرش سطحی می‌توان مشاهده نمود که برخی از واکنش‌های شیمیایی، آنی و لحظه‌ای صورت می‌گیرد و برخی دیگر، کند یا بی‌نهایت کند انجام می‌شود. همچنین شدت بعضی از واکنش‌ها در آغاز زیاد است و رفته‌رفته آهسته می‌گردند. برخی از واکنش‌ها به کندی شروع شده و سپس شتاب می‌گیرند. لذا سینتیک شیمیایی، عامل زمان را در واکنش‌های شیمیایی مطرح و مورد بحث قرار می‌دهد.

به عنوان مثال همانطور که شکل ۱ نشان می‌دهد، داده‌های ترمودینامیکی پیش‌بینی می‌کند که در دمای اتاق الماس تمایل تبدیل به گرافیت را دارد و این تبدیل از لحاظ ترمودینامیکی واکنشی خود به خودی است. در صورتی که زمان انجام این واکنش به قدری طولانی است که می‌توان از این واکنش صرف‌نظر کرد، زیرا که انجام این واکنش، به انرژی فعالسازی بالایی نیاز دارد و تأمین این انرژی در دمای محیط میسر نخواهد شد.



شکل ۱- نمودار انرژی آزاد تبدیل الماس به گرافیت

لذا علم ترمودینامیک در مورد انجام شدن یا نشدن یک واکنش پرداخته و علم سینتیک در مورد مدت زمان انجام واکنش‌های انجام شدنی بحث می‌کند.

علم ترمودینامیک بر اساس رابطه ۱ انجام واکنش‌ها را به ۴ دسته تقسیم می‌کند:

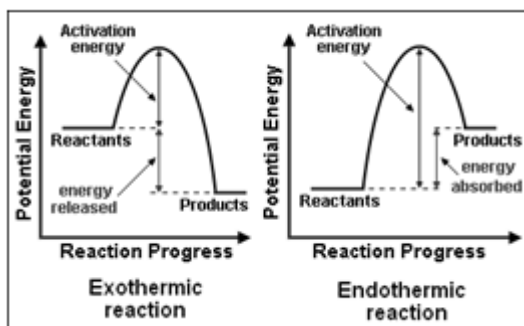
$$\Delta G_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}} \quad (1)$$

۱- واکنشی که آنتالپی آن (ΔH) مثبت و آنتروپی (ΔS) آن نیز منفی باشد. در این حالت، واکنش در جهت عکس انجام می‌شود، زیرا که همواره در جهت رفت واکنش، تغییرات انرژی آزاد، مثبت است.

۲- واکنشی که آنتالپی آن (ΔH) مثبت و آنتروپی (ΔS) آن مثبت باشد. در این حالت در صورتی که افزایش بی‌نظمی بتواند بر گرماگیر بودن واکنش غلبه کند، واکنش در جهت رفت به صورت خود به خودی انجام می‌شود و تغییرات انرژی آزاد سیستم کاهش می‌یابد. واکنش الکترولیز آب برای تشکیل گاز هیدروژن و اکسیژن و واکنش فتوسنتز کلروفیل در حضور آب و نور خورشید، برای تشکیل اکسیژن و کربوهیدرات، در این دسته از واکنش‌ها قرار دارند.

۳- واکنشی که آنتالپی آن (ΔH) منفی و آنتروپی (ΔS) آن نیز منفی باشد. در این حالت در صورتی که میزان منفی بودن آنتالپی بیشتر از کاهش بی‌نظمی در واکنش باشد، واکنش با کاهش انرژی آزاد در سیستم، می‌تواند در جهت رفت خود به خود انجام شود.

۴- واکنشی که آنتالپی آن (ΔH) منفی و آنتروپی (ΔS) آن مثبت باشد. در این حالت همواره انرژی آزاد (ΔG) منفی است، یعنی واکنش در جهت رفت یک طرفه و خودبه‌خودی است، مانند پدیده انفجار، خنثی شدن اسید و باز با یکدیگر یا احتراق مواد سوختی که واکنشی یک طرفه است و هرگز به تعادل نمی‌رسد. نمودار تغییرات آنتالپی برای واکنش گرماگیر و گرمازا در شکل ۲ مشاهده می‌شود.



شکل ۲- نمودار تغییرات آنتالپی برای واکنش گرماگیر و گرمازا

نکته: از لحاظ ترمودینامیک کلاسیک، زمانی واکنش خود به خودی انجام می‌شود که تغییرات انرژی سیستم منفی باشد. از دیدگاه ترمودینامیک آماری، واکنش خودبه‌خودی زمانی است که آنتروپی (بی‌نظمی) جهان که مجموع آنتروپی سیستم و محیط بوده، همواره مثبت است. اثبات این مسئله در روابط ذیل مشاهده می‌شود:

$$\Delta G_{\text{sys}} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}$$

$$\frac{-\Delta G_{\text{sys}}}{T} = \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T} + \Delta S_{\text{sys}}$$

$$\frac{-\Delta G_{\text{sys}}}{T} = \frac{\Delta H_{\text{surr}}}{T} + \Delta S_{\text{sys}}$$

$$\frac{-\Delta G_{\text{sys}}}{T} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{universal}} > 0$$

اهمیت مطالعه سینتیک شیمیایی در علوم مختلف

- ۱- برای شیمی فیزیکدان: ابرازی برای درک مفاهیمی مانند چگونگی ایجاد و شکسته شدن پیوندهای شیمیایی به منظور تخمین انرژی و پایداری مواد با پیوندهای متفاوت می‌باشد.
- ۲- برای شیمیدان مواد آلی: توسط این علم، ساختار آلی مواد پیش‌بینی می‌شود.
- ۳- برای داروساز: سرعت انجام واکنش‌های مشخص می‌شود. به عنوان مثال، چه مدت زمان بعد از مصرف یک دارو طول می‌کشد که توسط بدن جذب شده و تأثیر مطلوب گذارد.
- ۴- برای مهندس: این علم ابزاری برای مطالعه سرعت‌های واکنش به منظور طراحی تجهیزات همانند راکتورهای صنعتی می‌باشد. همچنین این شاخه از علم، زمینه مطالعاتی در مورد تئوری‌های مختلف پیرامون موضوع احتراق و حلالیت واکنش‌ها دارد که به بررسی میزان انتقال حرارت یا جرم، در مدت زمان معین در فرایندهای گوناگون می‌پردازد.

تاریخچه‌ای از مطالعات سینتیکی

- در سال ۱۸۵۰ ویلهلمی^{۱۲} به مطالعه سرعت تبدیل ساکرز به گلوکز در یک محیط اسیدی پرداخت و دریافت که میزان سرعت واکنش متناسب با غلظت ماده واکنش‌دهنده (ساکرز) است.
- در سال ۱۸۶۴ گیلدبرگ و واگ^{۱۳} قانون جرم^{۱۴} را بدست آوردند و به این نکته دست یافتند که سرعت تولید محصول به میزان غلظت فراورده‌ها وابستگی دارد.

¹² Wilhelmy

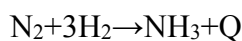
¹³ Guldberg and Waage

¹⁴ law of mass action

در سال ۱۸۸۹ آرنیوس دانشمند سوذانی، تحقیقات خود را بر روی تأثیر دما بر سرعت واکنش‌ها دنبال کرد. او همچنین اطلاعاتی را در مورد انرژی فعالسازی^{۱۵} و تئوری برخورد ذرات واکنش‌دهنده ارائه کرد.

استفاده همزمان از عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی

در ترمودینامیک عامل زمان دخیل نبوده و تنها از تعادل و حالت ابتدایی و انتهای سیستم بحث می‌شود، بی‌آنکه از سرعت رسیدن به تعادل سخن گفته شود. اما سینتیک به بررسی سرعت انجام واکنش می‌پردازد. بنابراین در بیشتر موارد عملی، اکثر اطلاعات مورد نیاز با استفاده همزمان از عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی بدست می‌آید. برای مثال در فرایند تهیه آمونیاک



که واکنشی گرمازا است، طبق اصل لوشاتلیه تهیه این ماده در فشار بالا و دمای پایین امکانپذیر است. بنابراین انجام این واکنش که سرعت آن کند است، به عنوان یک فرایند صنعتی مقرون به صرفه نمی‌باشد. اما این واکنش در حضور کاتالیزور سرعت بیشتری پیدا می‌کند. در نتیجه برای مشخص نمودن شرایط انجام این واکنش، از عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی استفاده می‌شود.

تفاوت‌های سینتیک و ترمودینامیک

۱- علم ترمودینامیک بیشتر مبتنی بر تغییر انرژی و آنتروپی در سیستم است و با استفاده از انرژی آزاد یک واکنش و همچنین ثابت تعادل آن، امکان انجام یا عدم انجام یک واکنش شیمیایی را پیش‌بینی می‌کند. اما نتایج ترمودینامیکی به هیچ وجه نمی‌تواند در مورد سرعت تغییرات شیمیایی و یا مکانیسم تبدیل واکنش‌دهنده‌ها اطلاعاتی به ما بدهد، زیرا که این اطلاعات در حوزه سینتیک قرار دارد.

¹⁵ energy barrier or activation energy

به عنوان مثال اکسیژن و نیتروژن موجود در جو زمین می‌توانند با آب اقیانوس‌ها وارد واکنش شده و اسید نیتریک رقیق تولید کنند. بر اساس اطلاعات ترمودینامیکی، این واکنش به صورت خودبه‌خودی می‌تواند انجام شود، اما طبق اطلاعات سینتیکی خوشبختانه سرعت آن خیلی کم می‌باشد.

۲- طبق اصول اساسی ترمودینامیک مقدار ثابت تعادل برای واکنش‌ها مستقل از مسیری است که واکنش‌دهنده را به فراورده تبدیل می‌کند، اما در سینتیک مسیر واکنش بسیار اهمیت دارد، زیرا تمامی مراحل و مکانیسم واکنش‌های شیمیایی بر روی سرعت واکنش تأثیرگذار هستند. لذا سینتیک به بررسی مسیر واکنش و حالت‌های میانی و به مطالعه مکانیزم ذرات تشکیل‌دهنده واکنش (اتم، مولکول و یون و ...) می‌پردازد.

۳- با اطلاعات ترمودینامیکی همانند دما، فشار و غلظت‌های تعادلی، تمایل سیستم به سمت شرایط جدید را می‌توان پیش‌بینی کرد. با اطلاعات سینتیکی تأثیر دما، غلظت، انرژی خارجی و کاتالیزور را می‌توان بر روی سرعت تخمین زد.

۴- در ترمودینامیک تعادل و غلظت‌های تعادلی نقش بسزایی دارد، ولیکن در سینتیک بررسی حالت‌های غیرتعادلی و زمان رسیدن به تعادل انجام می‌شود.

عوامل موثر بر روی سرعت واکنش

۱- حالت فیزیکی مواد (جامد، مایع، گاز): این عامل از عوامل موثری به شمار می‌رود که بر روی سرعت واکنش تأثیرگذار است. برای انجام یک واکنش، واکنش‌دهنده‌ها باید با هم مخلوط شوند تا در مجاورت همدیگر قرار گیرند. اگر واکنش‌دهنده‌ها هم‌فاز باشند، یعنی همگی گاز یا بصورت حل شده در حلالی باشند، واکنش با سرعت بیشتری رخ می‌دهد. در صورتی که اگر واکنش‌ها ناهمگن باشند، انجام واکنش به سطح تماس اجزای واکنش یا دگرگونی محدود می‌شود. پس به صورت کلی می‌توان گفت، واکنش‌های همگن زودتر از واکنش‌های ناهمگن رخ می‌دهند.

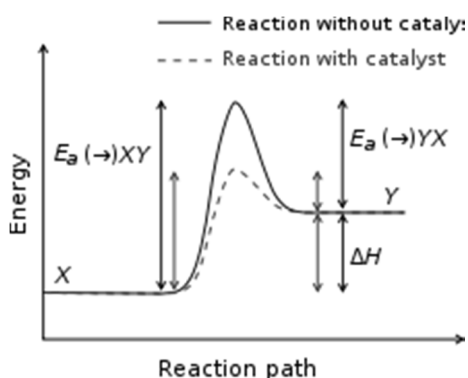
نکته: واکنش همگن به واکنشی گفته می‌شود که اجزای واکنش (واکنش‌دهنده‌ها و فراورده‌ها) در یک فاز باشند.

۲- غلظت: واکنش‌ها بر اثر برخورد اجزای واکنش‌دهنده‌ها انجام می‌گیرند و فرکانس برخوردها وابسته به میزان غلظت‌شان می‌باشد. لذا غلظت بیشتر واکنش‌دهنده‌ها باعث ایجاد برخورد بیشتر بین آنها می‌شود و هر چه تعداد برخوردها بیشتر باشد، تعداد برخوردهای موثر هم بالا می‌رود، بنابراین سرعت واکنش هم بیشتر می‌شود. به عبارت دیگر، کاهش غلظت واکنش‌دهنده‌ها موجب کاهش سرعت واکنش می‌شود.

۳- دما: دما به عنوان یک فاکتور اصلی محسوب شده که بر روی سرعت واکنش‌ها تأثیر بسزایی دارد. در برخی از واکنش‌ها با افزایش چند درجه سانتی‌گراد، سرعت واکنش ممکن است چند برابر بیشتر شود. البته استثناهایی هم وجود دارد و به گرماگیر بودن یا گرمازا بودن واکنش بستگی دارد.

نکته: در تئوری برخورد فرکانس برخوردها در دمای بالا بیشتر است و این عامل کسری از افزایش سرعت واکنش را توجیه می‌کند.

۴- کاتالیزور: کاتالیزور ماده‌ای است که می‌تواند سرعت انجام واکنش را افزایش دهد در ضمن اینکه خود، بدون تغییر در مدت زمان انجام واکنش باقی بماند. کاتالیزورها سرعت یک واکنش شیمیایی را که از لحاظ ترمودینامیکی قابل انجام است، تغییر می‌دهند. بنابراین نمی‌توانند واکنش‌هایی را که از نظر ترمودینامیک امکان‌پذیر نیستند، به انجام برسانند. کاتالیزورها با پیش بردن یک واکنش از مسیر دیگر انرژی فعالسازی را کم کرده و باعث افزایش سرعت واکنش‌ها می‌شوند. نمودار تغییر میزان انرژی فعالسازی یک واکنش در شکل ۳ در حضور و بدون کاتالیزور مشاهده می‌شود.



شکل ۳- نمودار تغییرات انرژی در مسیر انجام واکنش

۵- فشار: افزایش فشار در یک واکنش در فاز گازی، موجب افزایش تعداد برخوردهای اجزای واکنش و سبب سرعت واکنش می‌شود، زیرا که اکتیوتیه یک گاز با فشار جزئی آن ارتباط مستقیم دارد. تأثیر تغییرات فشار همانند تغییرات غلظت در یک واکنش در فاز محلول (جامد یا مایع) است.
لذا به صورت کلی می‌توان نوشت:

$$r_i = f(\text{state of system}) = f(T, P, \text{component})$$

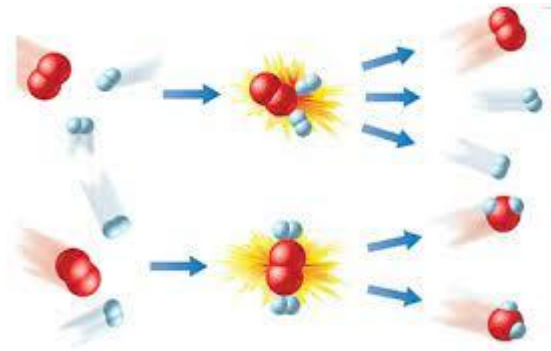
∴ homogeneous, $P = \text{constant}$

$$\rightarrow r_i = f(T, \text{component})$$

نحوه انجام واکنش

برای انجام یک واکنش شیمیایی، باید اجزای واکنش‌دهنده آنقدر به هم نزدیک شوند تا بین آنها برخورد ایجاد شود. این برخوردها وقتی منجر به انجام واکنش می‌شوند که مؤثر باشند، یعنی جهت‌گیری و انرژی برخوردها طوری باشد که بر اثر برخورد، برخی پیوندها شکسته شده و پیوندهای جدیدی تشکیل شوند که نتیجه این عمل تولید مولکول‌های جدید یعنی محصول است. بنابراین سرعت هر واکنش شیمیایی با تعداد برخوردهای مولکول‌ها در واحد زمان متناسب است. در این صورت، اگر تمام برخوردهای مولکول‌ها منجر به انجام واکنش شود، مدت زمان انجام واکنش‌ها باید خیلی کمتر باشد، ولیکن طبق محاسبات ریاضی، از هر ۱۰۱۴ برخورد، فقط یک برخورد به واکنش منجر می‌شود، یعنی برخوردهایی موجب انجام واکنش می‌شوند که انرژی حاصل از برخورد، برابر یا بیشتر از انرژی فعالسازی باشد.

بیشتر واکنش‌ها در آغاز واکنش که غلظت واکنش‌دهنده‌ها بالا است با سرعت پیش رفته و با کم شدن غلظت از سرعت کاسته شده و با کامل شدن واکنش به صفر نزدیک می‌شوند.



شکل شماتیک برخورد موثر مولکولها

تعریف سرعت واکنش

سرعت واکنش به معنای جرم محصولات تولید شده در یک زمان داده شده تحت شرایط تعریف شده می باشد. همچنین این عبارت به معنای کاهش غلظت (تعداد مول در واحد حجم) مواد واکنش دهنده با زمان تعریف می شود. بنابراین سرعت مصرف شدن واکنش دهنده ها و تولید شدن فرآورده ها از لحاظ کمی، با هم برابر هستند. رابطه سرعت به صورت رابطه ۲ تعریف می شود:

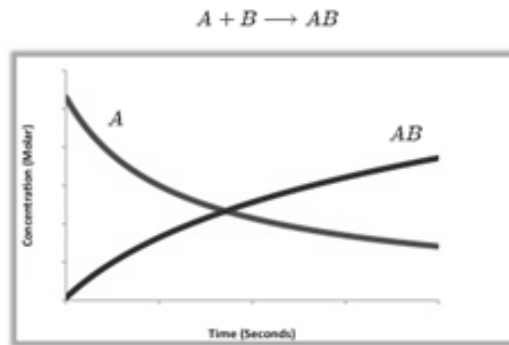
$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{d\left(\frac{N_i}{V}\right)}{dt} = \frac{dC_i}{dt} = \frac{d[I]}{dt} \quad \text{if Volume of reactor is constant} \quad (2)$$

بنابراین واحد سرعت، تعداد مول بر حجم بر ثانیه تعریف می شود. فرمول ارائه شده برای سرعت برای تمامی اجزای واکنش می تواند نوشته می شود، همانند رابطه ذکر شده:

e.g. $A + 2B \rightarrow C$, $V = \text{cons.}$

$$r_C = \frac{dC_C}{dt}, \quad r_B = -\frac{dC_B}{dt}, \quad r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

نکته: از آنجا که نرخ تغییرات غلظت واکنش دهنده ها با زمان منفی است (غلظت واکنش دهنده ها با زمان کاهش می یابد)، لذا برای منفی نشدن سرعت، در رابطه یک منفی اضافه می شود. این مسئله به صورت شماتیک در شکل ۴ مشاهده می شود.



شکل ۴- نمودار تغییرات غلظت با زمان برای اجزای واکنش

در صورتی که رابطه سرعت مستقل از حجم راکتور نباشد، رابطه سرعت (فرمول ۲) به شکل زیر و واحد آن مول بر ثانیه خواهد بود:

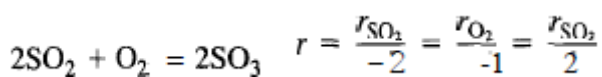
$$R_i = \frac{dN_i}{dt}$$

در صورتی که اجزای واکنش دارای ضرایب استوکیومتری متفاوت باشد، خواهیم داشت:

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\text{Rate} = \frac{-1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{-1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

مثال) معادله سرعت واکنش را برای اجزای واکنش بنویسید.

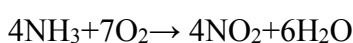


مثال) برای واکنش داده شده، اگر تغییرات فشار بر زمان برای واکنش دهنده (C_6H_{14}) 0.0062 - اتمسفر بر ثانیه باشد، تغییرات فشار بر زمان برای هیدورژن را محاسبه کنید.



جواب : 0.025 اتمسفر بر ثانیه

مثال) سرعت تشکیل یا محو شدن برای کدام اجزای واکنش داده شده بیشتر است؟



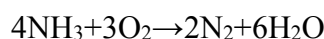
جواب : با توجه به ضرائب استوکیومتری اجزای واکنش، سرعت ناپدید شدن اکسیژن بیشتر است.

نکته: سرعت واکنش بر اساس واکنش دهنده یا فراورده‌ها می‌تواند به صورت‌های ذیل نوشته شود.

A (Reactant) \rightarrow x (products) $a = [A]_0$ is the initial concentration of reactant

$$\text{rate} = \frac{-d[A]}{dt} \text{ or } \text{rate} = \frac{dx}{dt} \text{ or } \text{rate} = \frac{-d(a-x)}{dt}$$

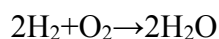
مثال) در واکنش اکسیداسیون آمونیا اگر نرخ تولید نیتروژن 0.27 مول بر لیتر بر زمان باشد، آنگاه نرخ تولید آب و سرعت مصرف آمونیا چقدر است؟



$3 \times (0.27 \text{ mol L}^{-1}\text{S}^{-1}) = 0.81 \text{ mol L}^{-1}\text{S}^{-1}$: The rate of formation of H_2O

$2 \times (0.27 \text{ mol L}^{-1}\text{S}^{-1}) = 0.54 \text{ mol L}^{-1}\text{S}^{-1}$: The rate of disappearance of NH_3

مثال) محفظه راکتور سوختن هیدروژن به صورت سیلندر با ابعاد 75 سانتی‌متر طول و 60 سانتی‌متر قطر است. در صورتی که نرخ تولید محصول 108 کیلوگرم بر ثانیه باشد، سرعت مصرف شدن واکنش دهنده چقدر است؟



$$V = \pi/4 \cdot d^2 h = \pi/4 (0.6)^2 \cdot (0.75) = 0.2121 \text{ m}^3$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = 108 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \times \frac{1 \text{ kmol}}{18 \text{ kg}} = 6 \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

$$-r_{\text{H}_2} = -\frac{1}{0.2121} \times 6 \frac{\text{kmol}}{\text{s}} = 2.829 \times 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}$$

$$-r_{\text{O}_2} = -\frac{1}{0.2121} \times 3 \frac{\text{kmol}}{\text{s}} = 1.415 \times 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}}$$

نکته: هرچه ضریب استوکیومتری جزئی از واکنش بیشتر باشد، سرعت واکنش آن جزء هم بیشتر است.

در صورتی که به جای غلظت از فشار استفاده شود و حالت ایده‌آل ($PV = nRT$) باشد، رابطه ۲ به صورت رابطه ۳ در می‌آید:

$$r_i = \frac{d\left(\frac{N_i}{V}\right)}{dt} = \frac{d\left(\frac{P}{RT}\right)}{dt} = \frac{1}{RT} \left(\frac{dP}{dt}\right) \quad (3)$$

مثال) برای واکنش داده شده، اگر تغییرات غلظت بر زمان برای یون اکسید برم، ۰/۰۰۱۵- مولار بر ثانیه باشد، آنگاه تغییرات یون برمید بر زمان چقدر خواهد بود؟

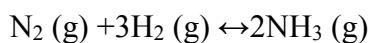
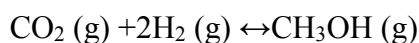


جواب: ۰/۰۰۷۵- مولار بر ثانیه

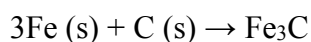
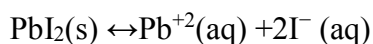
انواع واکنش‌ها

واکنش‌های شیمیایی انواع مختلفی دارد که در دسته‌های زیر قرار می‌گیرند:

۱- واکنش‌های همگن و ناهمگن: در صورتی که تمامی اجزای یک واکنش (محصولات و واکنش‌دهنده‌ها) در یک فاز باشند، واکنش همگن و اجزای یک واکنش در فازهای مختلف (حداقل دو فاز) باشند، واکنش ناهمگن می‌باشد. لذا این گروه بر اساس حالت فیزیکی اجزای واکنش قضاوت می‌شود. سنتز متانول از دی اکسید کربن و هیدروژن و سنتز آمونیا از هیدروژن و نیتروژن از واکنش‌های همگن محسوب می‌شوند:



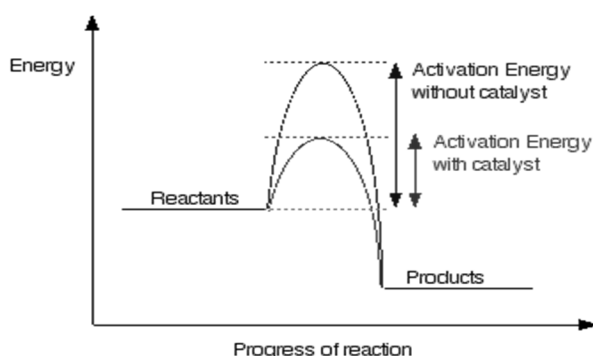
تجزیه یدید سرب به ید و سرب، به دلیل وجود دو فاز متفاوت محلول و جامد، و تشکیل فاز سمنتیت نیز از واکنش‌های ناهمگن یا غیرهمگن است:



۲- واکنش با حضور کاتالیزور و در نبود کاتالیزور

در صورتی که سرعت واکنش مورد نظر کم باشد، برای افزایش سرعت از کاتالیزور استفاده می‌شود. کاتالیزور ماده‌ای است که در پایان واکنش نیز به صورت شیمیایی پایدار باقی می‌ماند و از جرم آن نیز کاسته نمی‌شود و تنها سرعت واکنش را با تغییر مسیر واکنش و کاهش انرژی فعالسازی افزایش می‌دهد (شکل ۹).

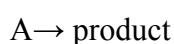
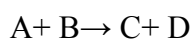
نکته: در صورتی که تمایل داشته باشیم که سرعت واکنشی مانند خوردگی را کاهش دهیم، از ماده‌ای به نام بازدارنده^{۱۶} استفاده می‌شود که عملی عکس کاتالیزور را انجام می‌دهد.



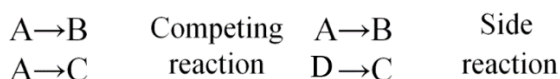
شکل ۹- شماتیک عملکرد کاتالیزور در واکنش‌های شیمیایی

۳- واکنش تک مرحله‌ای و چند مرحله‌ای^{۱۷}

واکنش تک گام به واکنشی اطلاق می‌شود که تنها در یک مرحله واکنش‌دهنده‌ها به فرآورده نهایی تبدیل شود و یک معادله سرعت برای محاسبه سرعت واکنش استفاده شود. در این نوع واکنش تنها یک مسیر برای انجام واکنش در جهت رفت یا برگشت وجود دارد، مانند واکنش‌های ذیل.



واکنش‌های چند مرحله‌ای به واکنشی گفته می‌شود که اتمام واکنش از چند مرحله و یا مسیر تشکیل شده است و معمولاً به دو یا چند معادله سرعت نیاز است تا سرعت کلی واکنش مورد محاسبه قرار گیرد. این واکنش‌ها به واکنش‌های سری و موازی تقسیم می‌شوند. واکنش‌های موازی نیز می‌تواند به صورت رقابتی یا در کنار هم باشد.

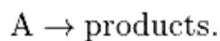


¹⁶ Inhibitor

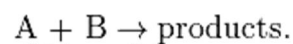
¹⁷ Single and multiple reaction

۴- واکنش ابتدایی و غیرابتدایی^{۱۸}

واکنش ابتدایی به واکنشی اطلاق شده که تغییرات غلظت بر زمان جزئی از واکنش دهنده، متناسب با غلظت آن جز به توان ضریب استوکیومتری (یا مولکولاریته) همان جز باشد. به عبارت دیگر:



$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A].$$

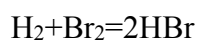


$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -k[A][B].$$

در روابط ذکر شده، k به عنوان ثابت سرعت مطرح است.

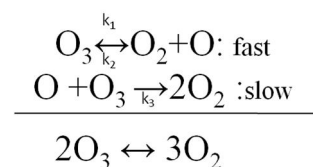
نکته: در صورتی که برای واکنش دهنده‌ها قانون هنری ($a=\gamma.c$) برقرار نباشد، به جای غلظت از اکتیوتیه باید استفاده کرد.

در واکنش غیرابتدایی که پیچیده‌تر از واکنش‌های ابتدایی به شمار می‌رود، تناسب مستقیمی میان تغییرات غلظت بر زمان و غلظت مواد واکنش دهنده وجود ندارد، مانند واکنش داده شده



$$r_{HBr} = \frac{k_1[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_2 + \frac{[HBr]}{[Br_2]}}$$

در واکنش‌های غیرابتدایی معمولاً دو یا چند واکنش وجود دارد که یکی از این واکنش‌ها، کنترل سرعت کل واکنش را بر عهده دارد، مانند:



در واکنش اول چون حالت تعادلی است، می‌توان روابط ثابت تعادل و غلظت تعادلی را برای آن نوشت، سپس در معادله سرعت واکنش دوم جایگزین کرد:

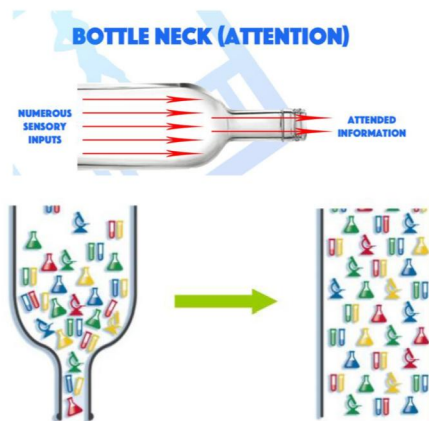
$$K = \frac{[O][O_2]}{[O_3]} \rightarrow [O] = \frac{K[O_3]}{[O_2]}$$

¹⁸ Elementary and nonelementary reaction

$$-r_{O_3} = k_3[O][O_3] = k \cdot \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

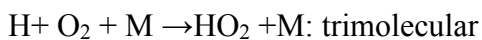
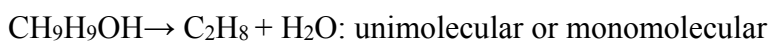
نکته: در واکنش بالا از آنجا که واکنش دوم، واکنشی آهسته و کند است، می‌توان کنترل کننده سرعت کل واکنش باشد که به این مرحله، گردنه^{۱۹} یا مرحله کنترل کننده^{۲۰} واکنش می‌گویند.

Bottle-neck theory



شکل شماتیک اثر گردنه بطری

نکته: مولکولاریته به معنای تعداد مولکول یا یون‌های شرکت کننده در مرحله کنترل کننده سرعت واکنش بوده که برابر با ضریب استوکیومتری برای یک واکنش ابتدایی است. مانند:



بررسی مفهوم تعادل

۱- از دیدگاه ترمودینامیک کلاسیک زمانی یک واکنش به تعادل می‌رسد که تغییرات انرژی آزاد سیستم صفر بوده و انرژی آزاد کمترین مقدار خود را داشته باشد. به عبارت دیگر انرژی آزاد استاندارد برابر با عبارت ذیل باشد:

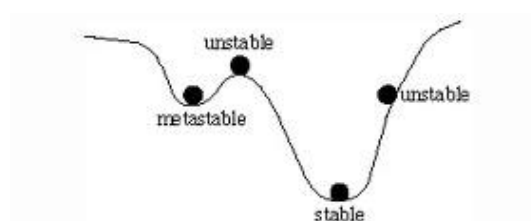
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K = 0 \rightarrow \Delta G^0 = -RT \ln K \quad (۴)$$

¹⁹ Bottle neck

²⁰ Rate determining step

۲- از لحاظ سینتیک زمانی که سرعت واکنش رفت و سرعت واکنش برگشت برابر باشند، یا میزان غلظت فراورده‌ها و واکنش‌دهنده‌ها بدون تغییر باشد، سیستم به حالت تعادل رسیده است. لذا اگرچه سیستم در حالت کلی پایدار است اما از دیدگاه میکروسکوپی نفوذ در دو طرف واکنش وجود دارد ولیکن نفوذ کلی برابر با صفر است.

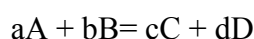
نکته: تفاوت شرایط نیمه پایدار با شرایط پایدار این است که در حالت پایدار تغییرات انرژی آزاد برابر صفر و انرژی کمترین مقدار خود را دارد، در حالی که در شرایط نیمه پایدار تغییرات انرژی آزاد برابر صفر ولیکن انرژی کمترین مقدار خود را دارا نیست. شماتیک انرژی در حالت پایدار و نیمه پایدار^{۲۱} در شکل ۵ مشاهده می‌شود.



شکل ۵- نمودار انرژی در حالت پایدار، نیمه پایدار و ناپایدار

رابطه میان ترمودینامیک و سینتیک

برای یک واکنش در حالت تعادل ($\Delta G=0$) از آنجا که سرعت واکنش‌های رفت و برگشت با هم برابر است ($r_1=r_2$)، خواهیم داشت:



$$r_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

$$r_2 = k_2[C]^c[D]^d$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = K$$

در فرمول ارائه شده، k_1 و k_2 مربوط به سینتیک و K مربوط به ترمودینامیک است. در جدول ۱، به مقایسه این دو پارامتر پرداخته شده است.

²¹ Metastable

<p>K</p> <p>Thermodynamics</p> <p>Doesn't have really units (although we often treat it as it does)</p> <p>It is independent of reaction mechanism, i.e. of catalyst</p>	<p>k</p> <p>kinetics</p> <p>the unit is $t^{-1} c^{1-n}$</p> <p>it changes with T and catalyst</p>
---	--

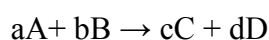
قوانین سرعت

قانون سرعت واکنش متناسب با ثابت سرعت (k) و غلظت واکنش دهنده‌ها است. غلظت واکنش دهنده‌ها می‌توانند توان‌های مختلفی را به خود اختصاص دهند. اگر واکنش ابتدایی باشد، توان با ضرائب استوکیومتری برابر است. در غیر این صورت هر توانی را می‌تواند داشته باشد.

$$\text{Rate} = k [A]^x [B]^y$$

درجه واکنش

به مجموع توان‌های غلظت مواد واکنش دهنده در قانون سرعت، درجه واکنش می‌گویند. بنابراین درجه واکنش نشان دهنده نحوه تغییر سرعت واکنش با تغییر غلظت (اکتیوتیه) مواد واکنش دهنده در اثر انجام واکنش می‌باشد.



$$\text{Rate} = k [A]^x [B]^y \quad x + y = n: \text{order of reaction}$$

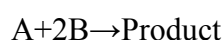
(مثال) درجه واکنش زیر را مشخص کنید.

$$\text{Rate (Ms}^{-1}\text{)} = k[A][B]^{1/2}[C]^2$$

$$1 + \frac{1}{2} + 2 = 3.5 = \frac{7}{2}$$

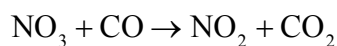
نکته: درجه یک واکنش ممکن است که عدد صحیح نباشد.

(مثال) در واکنش ذیل، سرعت واکنش از رابطه $\text{rate} = k[A][B]^2$ پیروی می‌کند. اگر غلظت واکنش دهنده‌ها دو برابر شود، سرعت واکنش چند برابر می‌شود.



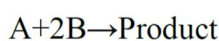
راه حل: با توجه به رابطه ۸ برابر می‌شود.

مثال) در واکنش داده شده تعداد مولکولاریته و قانون سرعت را بیان کنید.



راه حل: تعداد مولکولاریته ۲ و قانون سرعت $k[\text{NO}_3][\text{CO}]$

مثال) در واکنش ذیل، سرعت واکنش از رابطه $\text{rate} = k[\text{A}][\text{B}]^0$ پیروی می کند. اگر غلظت واکنش دهنده B دو برابر شود، سرعت واکنش چند برابر می شود. درجه واکنش چقدر است. در صورتی که خواهیم سرعت واکنش دو برابر شود چه راه حلی را پیشنهاد می دهید؟



راه حل: تغییری نمی کند. درجه واکنش یک است. غلظت جز A را دو برابر کنیم.

نکته: همیشه غلظت تمامی واکنش دهنده در سرعت مهم نیستند در صورتی که این نکته در واکنش های ابتدایی صحیح نیست.

ثابت سرعت^{۲۲}

ثابت سرعت به معنای سرعت واکنش در یک شرایط کنترل شده یا استاندارد می باشد. به عبارت دیگر، تغییرات غلظت مواد واکنش دهنده یا فراورده با زمان است، در صورتی که اجزای واکنش دهنده ها در غلظت واحد باشند. لذا ثابت سرعت، تنها نشان دهنده سرعت در شرایط خاص است و چون غلظت اجزای واکنش، دائما در حال تغییر است نشان دهنده سرعت واکنش نیست. ثابت سرعت خود دارای رابطه ای با دما است که در رابطه ۴ ذکر شده است.

$$k = AT^m \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad 0 \leq m \leq 3 \quad (۴)$$

در رابطه ۴، T دما بر حسب کلوین، R ثابت گازها، Q میزان انرژی فعالسازی، m ثابت و A فاکتور فرکانس برخورد

²² Rate constant

اتمها با هندسه مناسب بوده و دارای واحدی برابر با ثابت سرعت است.

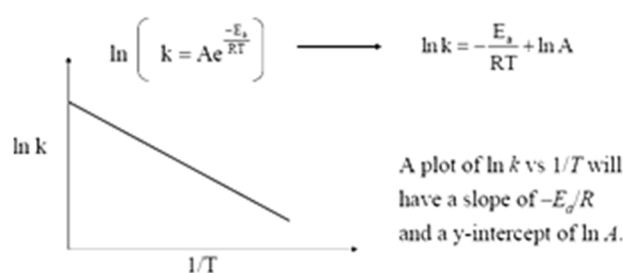
نکته: مقدار m با توجه به نظریه‌های مختلف، مقادیری بین صفر تا سه را به خود اختصاص می‌دهد. به عنوان مثال، در نظریه برخورد مقدار $0/5$ و در نظریه سرعت مطلق، مقدار 1 را دارا است. در واکنش‌های پیچیده این مقدار به 3 می‌رسد.

در صورتی که توان دما (m) صفر باشد، رابطه به رابطه آرنیوس تبدیل می‌شود که این رابطه در بسیاری از فرایندهای متالورژیکی و واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$k = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (6)$$

در صورتی که میزان ثابت سرعت واکنش در دو دمای مختلف موجود باشد، میزان انرژی فعالسازی برای یک واکنش توسط رابطه ۶، تخمین زده می‌شود. همچنین شیب نمودار شکل ۱۰ نیز که بر حسب لگاریتم ثابت سرعت به معکوس دما است، نشان‌دهنده انرژی فعالسازی می‌باشد و عرض از مبدا نمودار نیز نمایانگر فاکتور فرکانس خواهد بود.



شکل ۱۰- نمودار تغییر ثابت سرعت بر حسب دما

(مثال) در دمای 63 درجه سانتی گراد، 30 دقیقه طول می‌کشد تا شیر پاستوریزه شود و در دمای 74 درجه سانتی گراد در مدت 15 ثانیه همان پاستورازاسیون (بدون تغییر شیمیایی) صورت می‌گیرد، انرژی اکتیواسیون را پیدا

کنید.

$$\ln\left(\frac{15}{30}\right) = \frac{Q}{8.314} \left(\frac{1}{74 + 273} - \frac{1}{63 + 273} \right) \rightarrow Q = 422000 \frac{J}{mole}$$

مثال) انرژی اکتیواسیون برای واکنش درجه اول، ۵۰/۲ کیلوژول بر مول در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد است. در چه دمایی ثابت سرعت دو برابر می‌شود.

$$(1) k_2 = 2k_1 \quad (2) \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \ln\left(\frac{2k_1}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$(3) \frac{E_a}{R} = \frac{50.2 \text{ kJ/mol} \times \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 6.04 \times 10^3 \text{ K}$$

$$(4) \ln(2) = 0.693 = 6.04 \times 10^3 \text{ K} \times \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$(5) \frac{1}{T_2} = 3.24 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1} \longrightarrow \boxed{T_2 = 308 \text{ K}}$$

روابط دیفرانسیلی معادلات سرعت با درجه‌های متفاوت^{۲۳}

روابط دیفرانسیلی معادلات سرعت با درجه‌های متفاوت (صفر تا سه) در ذیل نوشته است.

$dx/dt = k(a-x)^0$	$n=0$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^0$
$dx/dt = k(a-x)^1$	$n=1$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^1$
$dx/dt = k(a-x)^2$	$n=2$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2$
$dx/dt = k(a-x)(b-x)$	$n=2$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]^1[B]$
$dx/dt = k(a-x)(b-x)^2$	$n=3$	$\frac{-d[A]}{dt} = k[A][B]^2$

برای حل معادلات دیفرانسیلی به تعریف پارامترهای ذیل نیاز است.

²³ Differential forms of rate laws

نیمه عمر^{۲۴}: زمان لازم برای اینکه ۵۰ درصد از واکنش انجام شود.

زمان بی‌نهایت^{۲۵}: زمان لازم برای اتمام انجام واکنش که معمولاً برابر با پیشرفت واکنش در ۹۹/۹ درصد از واکنش می‌باشد.

واکنش سریع: به واکنشی گفته می‌شود که نیمه عمر آن، در حدود چند میکروثانیه یا چند ثانیه باشد. مانند واکنش خنثی شدن اسید یا باز، احتراق مواد سوختی و واکنش اکسیژن با مواد مختلف.

روش‌های محاسبه سرعت واکنش‌ها

برای محاسبه سرعت واکنش‌ها روش‌های متفاوتی وجود دارد که در ذیل به برخی از آنها اشاره می‌کنیم.

۱- **فرم انتگرالی**: یکی از پرکاربردترین روش‌های محاسبه سرعت واکنش‌ها است که از فرم‌های دیفرانسیلی ذکر شده، انتگرال گرفته می‌شود تا ثابت سرعت و در نهایت سرعت واکنش مشخص شود.

الف-۱- حل معادله سرعت با درجه صفر بر اساس فرآورده

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^0 = k \rightarrow dx = kdt \rightarrow x = kt + c \xrightarrow{t=0, x=0} c = 0, x = kt$$

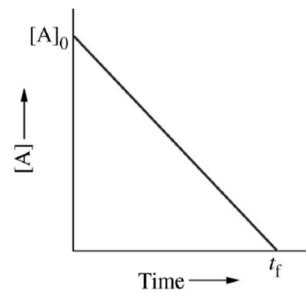
ب-۱- حل معادله سرعت با درجه صفر بر اساس مواد واکنش‌دهنده

$$\text{rate of reaction} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$$
$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k \rightarrow d[A] = -akdt \rightarrow [A] = [A]_0 - akt$$

در صورتی که نمودار غلظت واکنش‌دهنده بر حسب دما (شکل ۱۱) رسم شود، شیب نمودار، معرف ثابت سرعت خواهد بود.

²⁴ half life

²⁵ Infinite time



$$\text{Expression } [A] = [A]_0 - akt$$

is called the integrated rate law for zero-order reactions

concentration-time graph is a straight line with a negative slope

شکل ۱۱- نمودار غلظت واکنش دهنده بر حسب زمان برای واکنشی با درجه صفر

بر اساس معادله حل شده، در صورتی که بخواهیم زمان نیمه عمر را محاسبه کنیم، خواهیم داشت:

$$t = t_{\frac{1}{2}} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$$

$$t = t_{\frac{1}{2}} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2ak}$$

الف-۲- حل معادله سرعت با درجه یک بر اساس فرآورده

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^1 \rightarrow \frac{dx}{(a-x)} = kdt \rightarrow -\ln(a-x) = kt + c \xrightarrow{t=0, x=0} c = -\ln a, \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt$$

ب-۲- حل معادله سرعت با درجه یک بر اساس مواد واکنش دهنده

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k_1 [A] & \frac{1}{[A]} d[A] &= -k_1 dt \\ \ln [A] &= -k_1 t + c \\ \text{at } t=0 \quad [A] &= [A]_0 & \text{boundary condition} \\ c &= \ln [A]_0 \\ \ln [A] &= -k_1 t + \ln [A]_0 \\ \ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) &= -k_1 t & [A] &= [A]_0 e^{-k_1 t} \\ A \rightarrow B & & [B] &= [A]_0 - [A] = [A]_0 (1 - e^{-k_1 t}) \end{aligned}$$

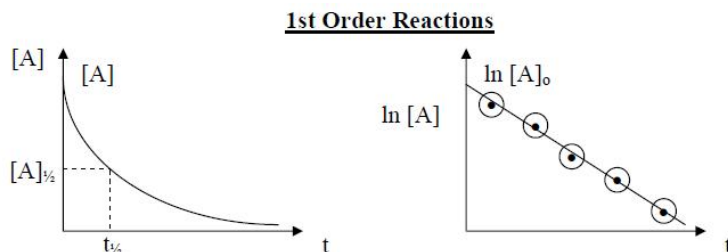
بر اساس معادله حل شده، چنانچه بخواهیم زمان نیمه عمر را برای یک واکنش درجه اول محاسبه کنیم، خواهیم

داشت:

$$t = t_{\frac{1}{2}} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$$

$$t = t_{\frac{1}{2}} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{ak}$$

همانطور که مشاهده می‌شود، زمان نیمه عمر برای یک واکنش درجه اول به غلظت اولیه واکنش دهنده بستگی ندارد. نمودار غلظت واکنش دهنده بر حسب دما برای این درجه از واکنش در شکل ۱۲ رسم شده است.



شکل ۱۲- نمودار غلظت واکنش دهنده بر حسب زمان برای واکنشی با درجه اول

مثال) در واکنش درجه صفر زیر، در صورتی که غلظت اولیه A حدود ۱ مول بر لیتر باشد، الف- نیمه عمر واکنش را حساب کنید. در صورتی که ثابت سرعت ۰,۰۲ مولار بر ثانیه باشد. ب- در صورتی ۲۰ ثانیه از انجام واکنش بگذرد غلظت B را بیابید.

$$A=B$$

حل:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k} = \frac{1}{0.04} = 25 \text{ s}$$

۵۰ ثانیه طول می‌کشد تا غلظت ماده واکنش دهنده نصف شود.

$$x = kt \quad x = 0.02 \times 20 = 0.4 \text{ mol/L}$$

$$[A] = [A_0] - kt \quad 1 - 0.02 \times 20 = 0.6 \text{ mol/L}$$

$$1 - 0.6 = 0.4 \quad \text{غلظت فرآورده}$$

مثال) برای یک واکنش درجه اول، زمان نیمه عمر ۱۸۰ ثانیه است. چه درصدی از غلظت اولیه بعد از ۹۰۰ ثانیه باقی می ماند؟

Step 1: Determine the magnitude of the rate constant, k.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad k = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{\ln 2}{180s} = 0.00385s^{-1}$$

Using the integrated rate law, substituting in the value of k and 900s we find:

$$\frac{[A]}{[A]_0} = e^{-kt} \longrightarrow \frac{[A]}{[A]_0} = e^{-0.00385s^{-1} \times 900s} \quad \boxed{= 0.0312}$$

Since the ratio of [A] to [A]₀ represents the fraction of [A]₀ that remains, the % is given by:

$$\boxed{100 \times 0.0312 = 3.12\%}$$

مثال) محاسبه کنید زمان نیمه عمر را برای یک واکنش درجه اول، اگر ۶۸ درصد ماده در ۶۶ ثانیه واکنش داده باشد.

$$1) 68\% \text{ reacted means } 32\% \text{ remains: } \ln A = -kt + \ln A_0 \quad \ln 0.32 = -k(66s) + \ln 1$$

$$k = 0.0172642 s^{-1}$$

$$2) \text{ For the half-life: } \ln 0.5 = -(0.0172642 s^{-1})(t) + \ln 1 \quad t = 4 s$$

Or

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.0173} = 4 s$$

الف-۳- حل معادله سرعت با درجه دو بر اساس فرآورده

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \rightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = kdt \rightarrow \frac{1}{(a-x)} = kt + c \xrightarrow{t=0, x=0} c = \frac{1}{a} \rightarrow kt = \frac{x}{a(a-x)}$$

ب-۳- حل معادله سرعت با درجه دو بر اساس فرآورده و وجود دو واکنش دهنده

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \rightarrow \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt \rightarrow \ln \frac{(a-x)}{(b-x)} + c = (a-b)kt \xrightarrow{t=0, x=0}$$

$$c = \frac{1}{a-b} \ln\left(\frac{a}{b}\right) \rightarrow (a-b)kt = \frac{b}{a} \ln\left(\frac{a-x}{b-x}\right)$$

ج-۳- معادله سرعت با درجه دو بر اساس فرآورده و وجود دو واکنش دهنده با ضرائب استوکیومتری متفاوت مانند



د-۳- حل معادله سرعت با درجه دو بر اساس مواد واکنش دهنده

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \rightarrow \frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt \rightarrow \frac{1}{[A]} = kt + c \xrightarrow{t=0, [A]=[A_0]} c = \frac{1}{[A_0]} \rightarrow$$

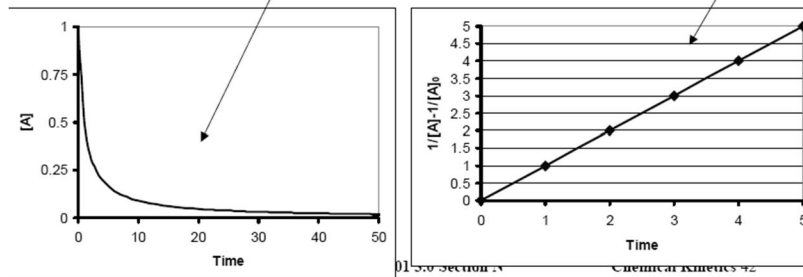
$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A_0]}$$

Second-Order Reactions: n = 2

$$\text{rate of reaction} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\text{Integrated rate law: } [A] = \frac{[A]_0}{[A]_0 akt + 1}$$

$$\text{Integrated rate law in linearised form: } \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt$$



بر اساس معادله حل شده، چنانچه بخواهیم زمان نیمه عمر را برای یک واکنش درجه دوم محاسبه کنیم، خواهیم داشت:

$$t = t_{\frac{1}{2}} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak[A_0]}$$

مثال) واکنش داده شده، یک واکنش درجه دوم است. ثابت سرعت آن در دمای ۱۰ درجه سانتی‌گراد، ۰/۸۱ بر ثانیه. مولاریته است. اگر غلظت اولیه ماده واکنش دهنده ۰/۰۰۰۷۵ مولار باشد، بعد از ۱۰ دقیقه واکنش چه مقدار از واکنش دهنده باقی می‌ماند؟ نیمه عمر این واکنش را نیز حساب کنید.

NOBr (g) → product

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} \quad (\text{Second Order})$$

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = (0.810 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \times (600 \text{ s}) + \frac{1}{7.5 \times 10^{-3} \text{ M}}$$

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = 6.19 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$$

$$[\text{NOBr}]_t = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{0.810 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (7.5 \times 10^{-3} \text{ M})} = 160 \text{ s}$$

الف-۴- حل معادله سرعت با درجه سه بر اساس فرآورده

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \rightarrow \frac{dx}{(a-x)^3} = kdt \rightarrow \frac{1}{2(a-x)^2} = kt + c \xrightarrow{t=0, x=0} c = \frac{1}{2a^2} \rightarrow$$

$$kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \rightarrow kt + \frac{1}{2a^2} = \frac{1}{2(a-x)^2}$$

الف-۴- حل معادله سرعت با درجه سه بر اساس واکنش دهنده

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^3 \rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^3} = kdt \xrightarrow{t=0, [A]_0=0} C = \frac{-1}{2[A]_0^2} \rightarrow$$

$$k = \frac{1}{2t} ([A]^{-2} - [A]_0^{-2})$$

بر اساس معادله حل شده، چنانچه بخواهیم زمان نیمه عمر را برای یک واکنش درجه سوم محاسبه کنیم، خواهیم داشت:

$$t = t_{1/2} \rightarrow [A] = \frac{[A]_0}{2} \rightarrow t_{1/2} = \frac{3}{2k[A]_0^2}$$

۵- حل معادله سرعت با درجه n بر اساس مواد واکنش دهنده

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \rightarrow -\frac{d[A]}{[A]^n} = k dt \xrightarrow{t=0, [A]_0=0} C = \frac{-[A]_0^{1-n}}{2(a-x)^2} \rightarrow$$

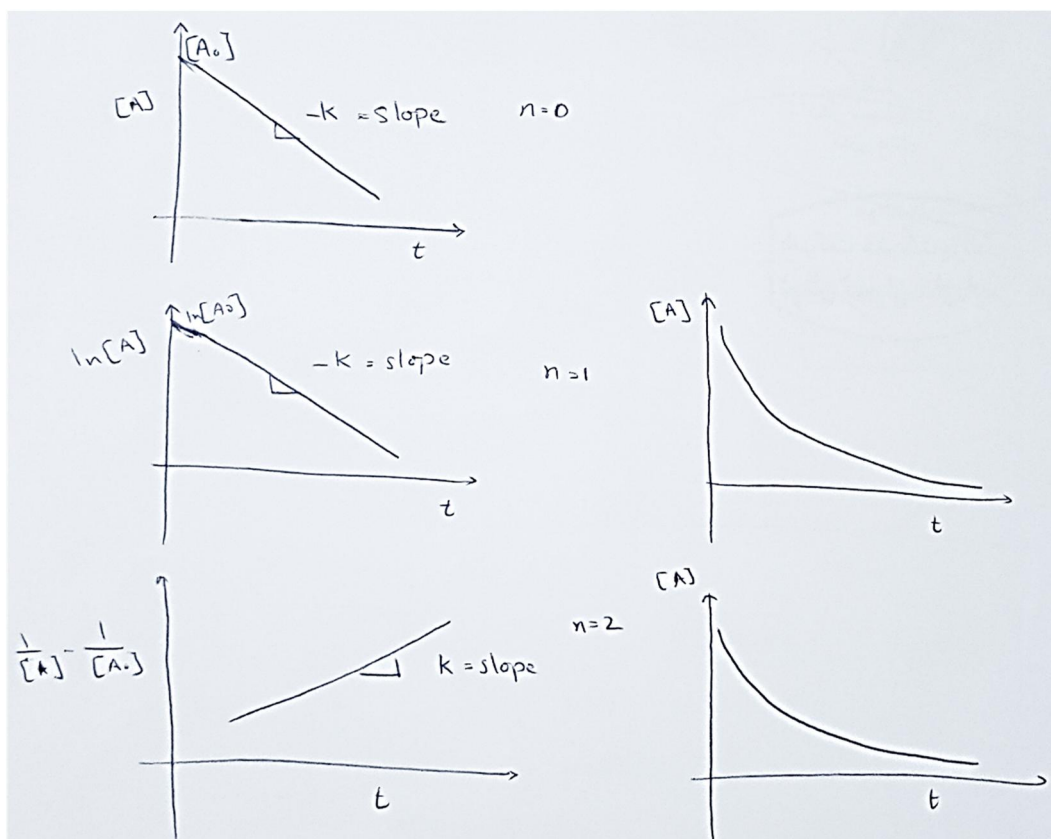
$$k = \frac{1}{(n-1)t} ([A]^{1-n} - [A]_0^{1-n})$$

جدول ۲- اطلاعات مربوط به محاسبه سرعت واکنشها

	Zero-Order	First-Order	Second-Order
Rate Law	$Rate = k$	$Rate = k[A]$	$Rate = k[A]^2$
Integrated Rate Law	$[A]_t = -kt + [A]_0$	$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
Units of Rate Constant (k):	$molL^{-1}s^{-1}$	s^{-1}	$Lmol^{-1}s^{-1}$
Linear Plot to Determine (k):	$[A]$ versus time	$\ln[A]$ versus time	$\frac{1}{[A]}$ versus time
Relationship of Rate Constant to the Slope of Straight Line:	$slope = -k$	$slope = -k$	$slope = k$
Half-life:	$\frac{[A]_0}{2k}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{1}{k[A]_0}$

Reaction	Order	Differential form	Integrated form
$A \rightarrow P$	zeroth	$\frac{d[A]}{dt} = -k$	$[A] = [A]_0 - kt$
$A \rightarrow P$	first	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
$A + A \rightarrow P$	second	$\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt$
$A + B \rightarrow P$	second	$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$	$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]}$

In the above $[A]_0$ and $[B]_0$ represent the initial concentrations of A and B i.e. their concentrations at the start of the reaction.



مثال) ثابت سرعت برای یک واکنش درجه اول، 0.00075 بر ثانیه است. زمان لازم برای اینکه 60% درصد واکنش کامل شود را بیابید؟

جواب: 122 ثانیه

$$\frac{A}{A_0} = e^{-kt} \quad 0.4 = \exp(-0.00075 \times t) \quad t = 122 \text{ s}$$

$$\ln [A] = -kt + \ln [A_0]$$

$$\ln [A] - \ln [A_0] = -kt$$

$$\ln ([A] / [A_0]) = -kt$$

$$[A] / [A_0] = \exp (-kt)$$

مثال) تجزیه هیدروژن پری اکسید یک واکنش درجه اول است. زمان نیمه عمر آن 17 دقیقه است. ثابت سرعت را محاسبه کنید. چه زمانی طول می کشد که 86% درصد آن تجزیه شود؟ اگر غلظت اولیه آن 0.1 مولار باشد،

غلظت هیدروژن پری اکسید بعد از گذشت 15 دقیقه چقدر است؟

(a): $k = (\ln 2) / t_{1/2}$ $k = (\ln 2) / 17.0 \text{ min} = 0.04077 \text{ min}^{-1}$

(b): 86% decomposed means 14% remains.

$$\ln A = -kt + \ln A_0 \quad \ln 0.14 = - (0.04077 \text{ min}^{-1}) (t) + \ln 1 \rightarrow t = 48.2 \text{ min}$$

(c): 0.1 M is A_0

$$\ln A = - (0.04077 \text{ min}^{-1}) (15.0 \text{ min}) + \ln 0.1 \quad \ln A = -2.914135 \rightarrow A = 0.0542 \text{ M}$$

مثال) برای یک واکنش درجه اول ۵۴۰ ثانیه بعد از واکنش، ۳۲/۵ درصد از واکنش دهنده باقی می ماند. ثابت سرعت برای این واکنش چقدر است؟ در چه زمانی بعد از شروع واکنش، ۱۰ درصد واکنش دهنده باقی می ماند؟

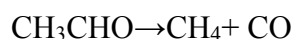
1) Integrated form of first-order rate law: $\ln A = -kt + \ln A_0$ $\ln 0.325 = - (k) (540. \text{ s}) + \ln 1.00$

$$k = 0.00208 \text{ s}^{-1}$$

2) Integrated form of first-order rate law: $\ln A = -kt + \ln A_0$

$$\ln 0.100 = - (0.002081352 \text{ s}^{-1}) (t) + \ln 1.00 \quad t = 1106 \text{ s}$$

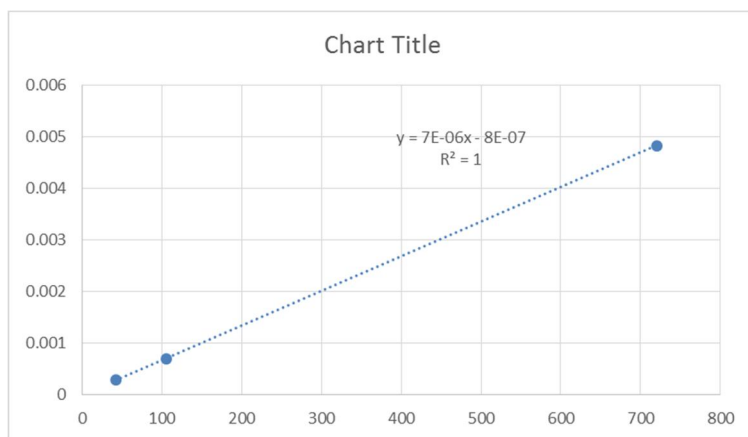
مثال) تجزیه واکنش ذیل یک واکنش درجه دوم است. جدول داده شده اطلاعات آزمایشگاهی در ۵۱۸ درجه سانتی گراد است. بر این اساس، زمان نیمه عمر ناپدید شدن واکنش دهنده را بیابید؟



time, s	Pressure CH_3CHO , mmHg
0	364
42	330
105	290
720	132

جواب: ۴۱۶ ثانیه

t	[P]	1/[P]	1/[P]-1/[P0]
0	364	0.002747	
42	330	0.00303	0.00028305
105	290	0.003448	0.000701023
720	132	0.007576	0.004828505



$$k=6.7 \cdot 10^{-6}$$

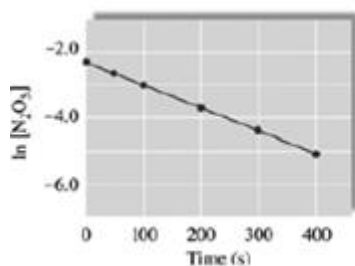
$$t=1/k[A_0]=416s$$

مثال) جدول اطلاعاتی برای واکنش ذیل داده است. مشخص کنید که درجه واکنش چقدر است؟



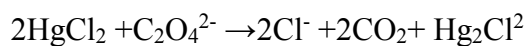
$\ln [N_2O_5]$	Time (sec)
-2.303	0
-2.649	50
-2.996	100
-3.689	200
-4.382	300
-5.075	400

راه حل:



The plot proves it is a straight line and so it is a first order reaction.

مثال) جدول اطلاعاتی برای واکنش ذیل داده است. مشخص کنید که درجه واکنش چقدر است؟



Experiment	[HgCl ₂], M	[C ₂ O ₄ ²⁻], M	Initial rate, M min ⁻¹
1	[HgCl ₂] ₁ = 0.105	[C ₂ O ₄ ²⁻] ₁ = 0.15	1.8 × 10 ⁻⁵
2	[HgCl ₂] ₂ = 0.105	[C ₂ O ₄ ²⁻] ₂ = 0.30	7.1 × 10 ⁻⁵
3	[HgCl ₂] ₃ = 0.052	[C ₂ O ₄ ²⁻] ₃ = 0.30	3.5 × 10 ⁻⁵

راه حل:

From the rate law:

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{k(0.105)^m(0.3)^n}{k(0.052)^m(0.3)^n} = \left(\frac{0.105}{0.052}\right)^m = 2.0^m$$

From the initial rates:

$$\frac{R_2}{R_3} = \frac{7.1 \times 10^{-5}}{3.5 \times 10^{-5}} = 2.0 \quad 2 = 2^m, \text{ therefore } m = 1$$

From the rate law

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{k(0.105)(0.30)^n}{k(0.105)(0.15)^n} = 2.0^n = \frac{7.1 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-5}} = 3.94$$

2ⁿ ≈ 4, n = 2 (by inspection)

$$\text{rate of reaction} = k[\text{HgCl}_2][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$$

$$k = \text{initial rate} / \{[\text{HgCl}_2][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2\}$$

$$k = 7.5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ (from exp. 2)}$$

$$\text{rate of reaction} = 7.5 \times 10^{-3} [\text{HgCl}_2][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2$$

مثال) در واکنشی، اگر نمودار لگاریتم غلظت بر حسب زمان (ثانیه) رسم شود، خطی صاف با شیب ۰/۰۰۰۷۳۵

بدست می‌آید. در صورتی که غلظت اولیه ۰/۰۱ باشد، بر حسب ثانیه محاسبه کنید زمان لازم را برای اینکه ۸۰/۵

درصد واکنش انجام شود.

80.5% complete means 19.5% remaining.

19.5% of 0.0100 M equals 0.00195 M

$$\ln A = -kt + \ln A_0$$

$$\ln 0.00195 = -(7.35 \times 10^{-3}) (t) + \ln 0.01 \rightarrow -6.24 = -(7.35 \times 10^{-3}) (t) + (-4.6052)$$

$$1.6348 = (7.35 \times 10^{-3}) (t) \rightarrow t = 2224.2 \text{ s}$$

11-The rate constant of a first-order reaction, $A \rightarrow \text{products}$, can be determined from a graph of $\ln[A]$ versus t . True
False

2- $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$: Assume the reaction occurs at constant temperature. For the given reaction above, state the rate law. State the overall order of the reaction. Find the rate, given $k = 1.14 \times 10^{-2}$ and $[\text{H}_2\text{O}] = 2.04\text{M}$. Find the half-life of the reaction.

Rate = $k[\text{H}_2\text{O}]$, First – Order, 5. $2.33 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 6. 29.7 s

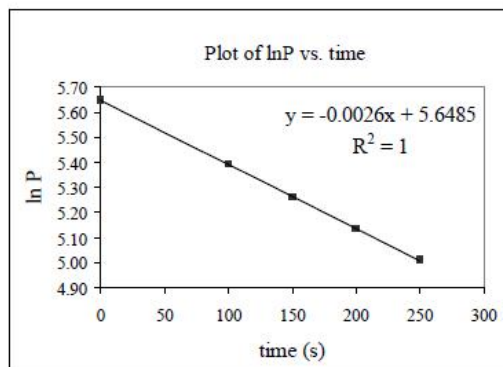
Example: The rate of decomposition of azomethane ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2$) was studied by monitoring the partial pressure of the reactant as a function of time.

Determine if the data below support a first order reaction.

Calculate the rate constant for the reaction.

Time (s)	P (mmHg)	ln (P)
0	284	5.65
100	220	5.39
150	193	5.26
200	170	5.14
250	150	5.01

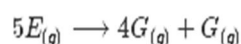
$$k = 2.6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$



For the reaction $\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ at a particular time, $-\Delta[\text{BrO}_3^-]/\Delta t = 1.5 \times 10^{-2} \text{ M/s}$.
What is $-\Delta[\text{Br}^-]/\Delta t$ at the same instant? $7.5 \times 10^{-2} \text{ M/s}$

Which one of the following cannot be a unit for reaction rate: mol/(L s), g/(L s), %/s, g/s, mol/s and mol/L?

The following chemical equation reaction represents the decomposition of gas E at 200° C



This reaction follows a second order rate law with regards to E. What is the initial rate of decomposition of E. For this reaction suppose that the rate constant at 200° C is equivalent to $4.0 \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ and the initial concentration is 0.050 M?

SOLUTION

To do this problem use the rate law

$$\text{Rate (initial)} = k[A]_i^x.$$

We already know k and [A]_i but we need to figure out x. To do this look at the units of k and one sees it is M⁻¹s⁻¹ which means the overall reaction is a second order reaction with x = 2.

$$\text{Initial rate} = (4.0 \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1})(0.050 M)^2 = 1 \times 10^{-4} Ms^{-1}$$

1) Consider the following reaction:



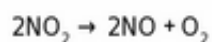
The average rate of appearance of B is given by $\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$. Comparing the rate of appearance of B and the rate of disappearance of A, we get

$$\Delta[B] / \Delta t = \text{_____} \times (-\Delta[A] / \Delta t)$$

- A) -2/3
- B) +2/3
- C) -3/2
- D) +1
- E) +3/2

Answer: B

2) Nitrogen dioxide decomposes to nitric oxide and oxygen via the reaction:



In a particular experiment at 300 °C, [NO₂] drops from 0.0100 to 0.00650 M in 100s The rate of appearance of O₂ for this period is _____ M/s.

- A) 1.8×10^{-5}
- B) 3.5×10^{-5}
- C) 7.0×10^{-5}
- D) 3.5×10^{-3}
- E) 7.0×10^{-3}

$$\text{Rate NO}_2: (0.01-0.0065)/100= 3.5 \times 10^{-5}$$

$$\text{Rate O}_2: 0.5 \times 3.5 \times 10^{-5} = 1.8 \times 10^{-5}$$

6. Consider the reaction: $\text{P}_4 + 6 \text{H}_2 \rightarrow 4 \text{PH}_3$. A rate study of this reaction was conducted at 298 K. The data that were obtained are shown in the table.

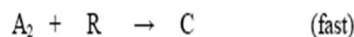
$[\text{P}_4]$, mol/L	$[\text{H}_2]$, mol/L	Initial Rate, mol/(L · s)
0.0110	0.0075	3.20×10^{-4}
0.0110	0.0150	6.40×10^{-4}
0.0220	0.0150	6.39×10^{-4}

- a. What is the order with respect to: P_4 0.
 H_2 1.
- b. Write the rate law for this reaction. rate = $k[\text{H}_2]$
- c. Determine the value and units of the rate constant, k . plug and chug using the rate law & data from exp't 1 and solving for k , we get $k = 0.0427 \text{ s}^{-1}$

$$(1,2) [0.0075/0.015]^n = 0.5 \quad n=1$$

$$(2,3)[0.011/0.015]^m = 1 \quad m=0$$

$$3.2/10000 = k[0.0075] \quad k = 0.0427 \quad 1/\text{s}$$



- a. Write the overall balanced chemical equation. $2 \text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2 \text{C}$
- b. Identify any intermediates within the mechanism. R
- c. What is the order with respect to each reactant? A_2 1st; B_2 1st

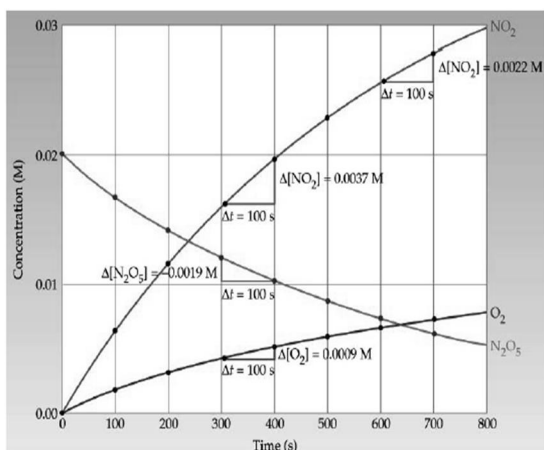
A reaction of the form $a\text{A} \rightarrow \text{Product}$ gives a plot of $\ln[\text{A}]$ vs time in seconds which is a straight line with a slope of -1.35×10^{-3} . Assuming 0.0100 M, calculate the time in seconds required for the reaction to reach 70.5 percent completion.

Solution:

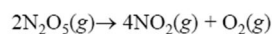
70.5% complete means 29.5% remaining. 29.5% of 0.0100 M equals 0.00295 M

$$\ln A = -kt + \ln A_0 \quad \ln 0.00295 = - (1.35 \times 10^{-3}) (t) + \ln 0.01 \quad -5.82 = - (1.35 \times 10^{-3}) (t) + (-4.6052)$$

$$1.22 = (1.35 \times 10^{-3}) (t) \quad t = 903.7 \text{ s}$$



Consider the decomposition of N_2O_5 to give NO_2 and O_2 :



Time (s)	Concentration (M)		
	N_2O_5	NO_2	O_2
0	0.0200	0	0
100	0.0169	0.0063	0.0016
200	0.0142	0.0115	0.0029
300	0.0120	0.0160	0.0040
400	0.0101	0.0197	0.0049
500	0.0086	0.0229	0.0057
600	0.0072	0.0256	0.0064
700	0.0061	0.0278	0.0070

reactants
decrease with
time
products
increase with
time

From the graph looking at $t = 300$ to 400 s

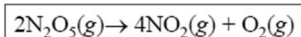
$$\text{Rate } \text{O}_2 = \frac{0.0009\text{M}}{100\text{s}} = 9 \times 10^{-6} \text{Ms}^{-1}$$

Why do they differ?

$$\text{Rate } \text{NO}_2 = \frac{0.0037\text{M}}{100\text{s}} = 3.7 \times 10^{-5} \text{Ms}^{-1}$$

Recall:

$$\text{Rate } \text{N}_2\text{O}_5 = \frac{0.0019\text{M}}{100\text{s}} = 1.9 \times 10^{-5} \text{Ms}^{-1}$$



To compare the rates one must account for the *stoichiometry*.

$$\text{Rate } \text{O}_2 = \frac{1}{1} \times 9 \times 10^{-6} \text{Ms}^{-1} = 9 \times 10^{-6} \text{Ms}^{-1}$$

$$\text{Rate } \text{NO}_2 = \frac{1}{4} \times 3.7 \times 10^{-5} \text{Ms}^{-1} = 9.2 \times 10^{-6} \text{Ms}^{-1}$$

Now they agree!

$$\text{Rate } \text{N}_2\text{O}_5 = \frac{1}{2} \times 1.9 \times 10^{-5} \text{Ms}^{-1} = 9.5 \times 10^{-6} \text{Ms}^{-1}$$

معادله بر اساس واکنش دهنده	معادله بر اساس فراورده	زمان نیمه عمر	درجه واکنش
$[A]=[A_0]-akt$	$x = kt$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2ak}$	0
$\ln [A]=-akt+\ln [A_0]$	$\ln\left(\frac{a}{a-x}\right) = kt$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{2k}$	1
$1/[A]-1/[A_0]=akt$	$kt = \frac{x}{a(a-x)}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{ak[A_0]}$	2
$1/[A]^2-1/[A_0]^2=2akt$	$kt + \frac{1}{2a^2} = \frac{1}{2(a-x)^2}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2k[A_0]^2}$	3
$k = \frac{1}{(n-1)t} ([A]^{1-n} - [A_0]^{1-n})$		$t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{[A_0]^{1-n}}{k}$	n

حل معادله تعادلی سرعت



$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$



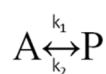
$$\frac{d[P]}{dt} = -k_2[P] \quad \frac{d[A]}{dt} = k_2[P]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1[A] - k_2[P]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[P]$$

الف-۶- حل معادله تعادلی سرعت با درجه اول بر اساس فرآورده

ایکس به معنای فرآورده در



$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x$$

$$\text{At eq.} \rightarrow x = x_e, \frac{dx}{dt} = 0$$

$$k_1(a - x_e) = k_2x_e \rightarrow k_2 = \frac{k_1(a - x_e)}{x_e}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2x \rightarrow \frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - x \frac{k_1(a - x_e)}{x_e} \rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{k_1a(x_e - x)}{x_e}$$

$$\frac{dx}{(x_e - x)} = \frac{k_1a}{x_e} dt \xrightarrow{t=0, x=0} k_1t = \frac{x_e}{a} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

نکته: ایکس به معنای فرآورده در واکنش رفت و به معنای واکنش دهنده در واکنش برگشت است. پس در واکنش رفت علامت مثبت و در واکنش برگشت علامت منفی دارد.

الف-۷- حل معادله تعادلی بر اساس مواد واکنش دهنده برای واکنش‌های سری



$$(1) \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]$$

$$(2) \quad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

$$(3) \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B]$$

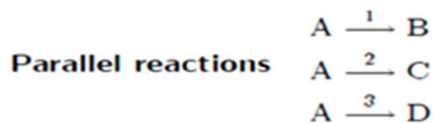
$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1t), \quad \frac{d[B]}{dt} + k_2[B] = k_1[A]_0 \exp(-k_1t) \quad [B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \{ \exp(-k_1t) - \exp(-k_2t) \} [A]_0$$

$$\text{since } [C] = [A]_0 - [B] - [A], \quad [C] = \left(1 + \frac{k_1 \exp(-k_2t) - k_2 \exp(-k_1t)}{k_2 - k_1} \right) [A]_0$$

$$\text{Case 1: } k_1 \gg k_2 \quad k_2 \text{ becomes negligible in comparison with } k_1, \quad [C] = \{ 1 - \exp(-k_2t) \} [A]_0$$

$$\text{Case 2: } k_2 \gg k_1 \quad k_1 \text{ becomes negligible} \quad [C] = \{ 1 - \exp(-k_1t) \} [A]_0$$

الف - ۸- حل معادله سرعت بر اساس مواد واکنش دهنده برای واکنش‌های موازی



$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A], \quad \frac{d[C]}{dt} = k_2[A], \quad \frac{d[D]}{dt} = k_3[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A] - k_3[A] = -(k_1 + k_2 + k_3)[A] = -k^*[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2 + k_3)[A]$$

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A]_0 e^{-(k_1+k_2+k_3)t}$$

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{(k_1 + k_2 + k_3)} (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t})$$

$$[C] = \frac{k_2 [A]_0}{(k_1 + k_2 + k_3)} (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t})$$

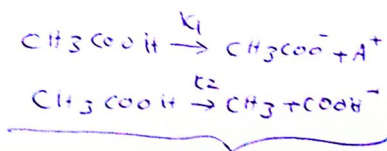
$$[D] = \frac{k_3 [A]_0}{(k_1 + k_2 + k_3)} (1 - e^{-(k_1+k_2+k_3)t})$$

در صورتی که اطلاعات ذیل داده شده باشد و غلظت اولیه اسید استیک ۲ مولار باشد:



الف- مطلوبست محاسبه غلظت اسید استیک بعد از یک ساعت

ب- مطلوبست مقدار متان ایجاد شده بعد از یک ساعت بر حسب گرم



$$[\text{A}] = 2 \text{ Molar} \quad k_1 = 1.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = 2.4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$[\text{A}] = 2 \times e^{-(1.5 \times 10^{-4} + 2.4 \times 10^{-5}) \times 3600}$$

$$= 2 \times e^{-0.62}$$

$$[\text{A}] = 1.07 \text{ M}$$

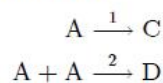
$$\frac{d[B]}{dt} = k_2 [\text{A}] = 2.4 \times 10^{-5} \times 1.07 = 2.6 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$$

$$M_{\text{CH}_3} = 12 + 3 \times 1 = 15 \text{ g/mole}$$

$$\text{mole} = \frac{m}{M} \rightarrow m = 15 \times 2.6 \times 10^{-5} = 4.1 \times 10^{-4} \text{ g}$$

مثال) معادله سرعت را برای واکنش موازی ذیل با شرایط داده شده بدست آورید.

Simultaneous first- and second-order reactions:

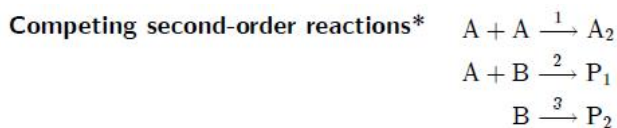


$$\frac{d[\text{C}]}{dt} = k_1[\text{A}], \quad \frac{d[\text{D}]}{dt} = k_2[\text{A}]^2,$$

$$\frac{d[\text{A}]}{dt} = -k_1[\text{A}] - 2k_2[\text{A}]^2$$

$$\frac{1}{[\text{A}]} = -\frac{2k_2}{k_1} + \left(\frac{2k_2}{k_1} + \frac{1}{[\text{A}]_0} \right) \exp(-k_1 t)$$

مثال) معادله سرعت را برای واکنش موازی ذیل با شرایط داده شده بدست آورید.



$$\frac{d[\text{A}_2]}{dt} = k_1[\text{A}]^2, \quad \frac{d[\text{P}_1]}{dt} = k_2[\text{A}][\text{B}], \quad \frac{d[\text{P}_2]}{dt} = k_3[\text{B}]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_2[A][B] - k_3[B] \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_2[A][B] - 2k_1[A]^2$$

نکته:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} \rightarrow \frac{d[A]}{dt} = -2 \frac{d[A_2]}{dt}$$

Solution for the case $[A] \gg [B]$:

$$\frac{d[A]}{dt} = -2k_1[A]^2 - k_2[A][B] \approx -2k_1[A]^2$$

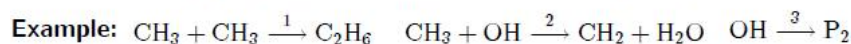
$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2k_1 t$$

$$[A] = ([A]_0^{-1} + 2k_1 t)^{-1} = \frac{[A]_0}{1 + 2k_1 [A]_0 t}$$

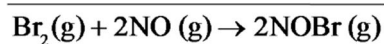
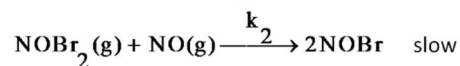
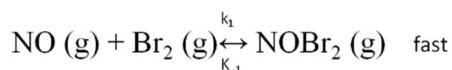
$$\frac{d[B]}{dt} = -k_2[A][B] - k_3[B]$$

This is another inhomogeneous first-order DE, for which the solution can be found as outlined in Appendix C, giving

$$[B] = [B]_0 \times (1 + 2k_1 [A]_0 t)^{-k_2/2k_1} \times \exp(-k_3 t)$$



مثال) برای واکنش داده شده، قانون سرعت واکنش را بر حسب مواد واکنش دهنده اصلی بازنویسی کنید.



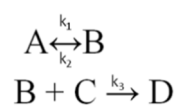
راه حل:

at eq. in fast reaction, $[\text{NO}][\text{Br}_2]k_1 = [\text{NOBr}_2]k_{-1} \rightarrow [\text{NOBr}_2] = \frac{[\text{NO}][\text{Br}_2]k_1}{k_{-1}}$

$$r = r_{\text{slow reaction}} = 2k_2[\text{NO}][\text{NOBr}_2] = 2 \frac{[\text{NO}]^2[\text{Br}_2]k_1k_2}{k_{-1}}$$

مثال) برای واکنش داده شده، تغییرات فراورده واکنش غیرتعادلی را بر زمان، بر اساس غلظت واکنش دهنده‌های

اصلى بنويسيد. تغييرات غلظت جز B را بياييد.



$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = 0$$

$$[B] = \frac{k_1[A]}{k_2}$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_3[B][C] = \frac{k_1[A]k_3[C]}{k_2}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] - k_3[B][C]$$

categories of phase transformation based on atomic movement

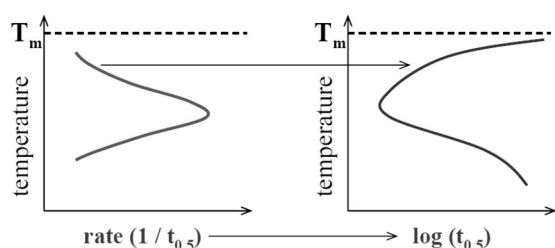
1- Diffusional (random-non depended)- thermally activated -civilian- reconstructive transformation: change in phase composition or number of phases present

ساختمان کریستالی فاز جدید هیچ ارتباطی با ساختمان کریستالی قبلی نداشته باشد: پیش بینی مکان جدید اتمی امکان ندارد.

ترکیب شیمیایی می تواند تغییر پیدا نکند یا نکند. یوتکتیک یا انجماد و آلوتروپی

مقدار فاز حاصل تابع دما و زمان است. مثل یخ زدن آب یا تبلور مجدد

نمودار



2- shear-athermal-military- displasive transformation- martensitic transformation

ساختمان کریستالی فاز جدید با ساختمان کریستالی قبلی ارتباط دارد.

ترکیب شیمیایی ثابت است.

مقدار فاز حاصل تابع دما است. زمان یک سوم سرعت صوت در جامدات است (۱۰۰۰ متر بر ثانیه)

3- mixed:

bainitic transformation

تبدیل یک فاز به فاز دیگر، بدون تغییر در ترکیب شیمیایی ولی با تغییر ساختار تعادلی یا غیرتعادلی حرکت انفرادی ولی سرعت بالا. معمولاً به صورت توده انبوه از مرزدانه فاز قبلی ایجاد می شود.

Phase transformations do not occur instantaneously. Diffusion-dependent phase transformations can be rather slow and the final structure often depend on the rate of cooling/heating. We need to consider the time dependence or kinetics of the phase transformations.

Kinetics – the time dependence of rate

- The fraction of reaction that has occurred is measured as a function of time
- Hold temperature constant & measure conversion vs. time

rate at constant temperture:

1-Consider the isothermal transformation (at constant temperature) of a disordered (amorphous) solid to an ordered (crystalline) solid.

The amount of amorphous material transformed to crystalline material, dx (on a volume basis) per unit time, dt , is given by

$$\frac{dx}{dt} = nk(1-x)t^{n-1}$$

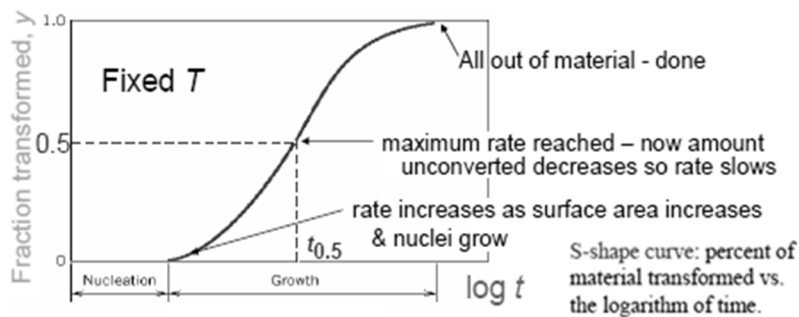
Where the quantity $(1-x)$ is the fraction of amorphous material remaining, n is the reaction order, t is time, and k is the reaction rate constant. (jonson-mehl-avrami) $n=0.5$

$$x = 1 - \exp[-kt^n] \quad \ln[-\ln(1-x)] = \ln k + n \ln t$$

f یا x کسری از ماده است که استحالہ پیدا کرده است (جرمی یا حجمی). واحد ندارد.

Thus, a plot of $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$ yields a straight line of slope n .

Mechanism	n
Bulk nucleation, 3-dimensional growth	4
Bulk nucleation, 2-dimensional growth	3
Bulk nucleation, 1-dimensional growth	2
Surface nucleation	1



مثال) در صورتی که هسته گذاری سطحی باشد زمان نیمه عمر را برای دگرگونی پرلیتی حساب کنید.

$$x = 1 - \exp[-kt^n]$$

$$1 - \exp(-kt) = 0.5$$

$$\exp(-kt) = 0.5$$

$$-kt = -0.69$$

$$t_{0.5} = \frac{0.69}{k}$$

Rate of phase transformations

Rate of transformation can be defined as reciprocal of time for transformation to proceed halfway to completion:

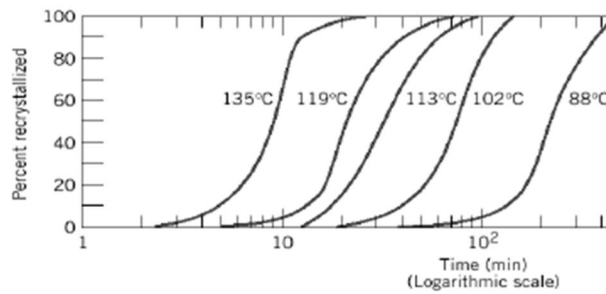
$$r = 1 / t_{0.5}$$

Rate increases with temperature according to Arrhenius equation, characteristic for thermally activated processes:

$$r = A \exp(-Q_A/kT) = A \exp(-Q_m/RT)$$

Per atom

Per mole



Percent recrystallization of pure copper at different T

2- grain growth

$$D^2 - D_0^2 = k(t - t_0)$$

مثال) یک آلیاژ با اندازه دانه ۲۵ میکرومتری را در دمای ۸۰۰ کلوین گرم می‌کنیم. ۲ ساعت طول می‌کشد تا اندازه دانه به ۵۰ میکرومتر افزایش یابد. در چه مدت طول می‌کشد تا در همین دما از ۵۰ به ۱۰۰ میکرومتر افزایش یابد.

$$50^2 - 25^2 = 2k$$

$$100^2 - 50^2 = kt$$

$$t = 8 \text{ h}$$

3- تخمین اندازه رسوبات کروی شکل در زمانهای مختلف برای یک آلیاژ مشخص با عملیات انجام شده مشخص

$$R^3 - R_0^3 = k(t - t_0)$$

مثال) در یک آلیاژ دو فازی رسوبهای کروی ۲۵ نانومتری را در دمای ۸۰۰ کلوین گرم می‌کنیم. ۲ ساعت طول می‌کشد تا رسوب به ۵۰ نانومتر افزایش یابد. در چه مدت طول می‌کشد تا در همین دما از ۵۰ نانومتر به ۱۰۰ نانومتر افزایش یابد.

$$50^3 - 25^3 = 2k$$

$$100^3 - 50^3 = kt$$

$$t = 16 \text{ h}$$

rate at different temperture (arrhenius equation)

1- recrystallization

2-age hardening

تخمین زمان لازم برای رسیدن به ماکزیمم سختی در فرایند رسوب سختی

مثال) زمان لازم برای رسیدن به ماکزیمم سختی در فرایند رسوب سختی یک آلیاژ در دمای ۵۰۰ کلوین بدست آورید در صورتی که زمان رسیدن به ماکزیمم سختی در دمای ۶۵۰ کلوین، ۵ ساعت باشد. در صورتی که انرژی فعالسازی ۴۲ کیلوژول بر مول باشد.

$$\ln \frac{r_2}{r_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{5}{t} = \frac{42000}{8.314} \left(\frac{1}{650} - \frac{1}{500} \right) \quad t = 51.5 \text{ h}$$

3- tempring

تخمین زمان لازم برای رسیدن به یک سختی معین

مثال) در صورتی که در عملیات تمپرینگ در دمای ۲۰۰ درجه سانتی بعد از گذشت ۲ ساعت به سختی ۲۵۰ ویکرز برسیم برای رسیدن به همین سختی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد چه مدت زمانی لازم است. در صورتی که انرژی فعالسازی ۳۵ کیلوژول بر مول باشد.

راه حل:

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{2}{t} = \frac{35000}{8.314} \left(\frac{1}{473} - \frac{1}{573} \right) \quad t = 0.42 \text{ h} = 26 \text{ mins}$$

4- vacancy

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

5- solute in solvent

در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد حلالیت عنصر یک در دو، یک درصد اتمی است و در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد ۰/۴ درصد اتمی. حلالیت آن را در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد بدست آورید.

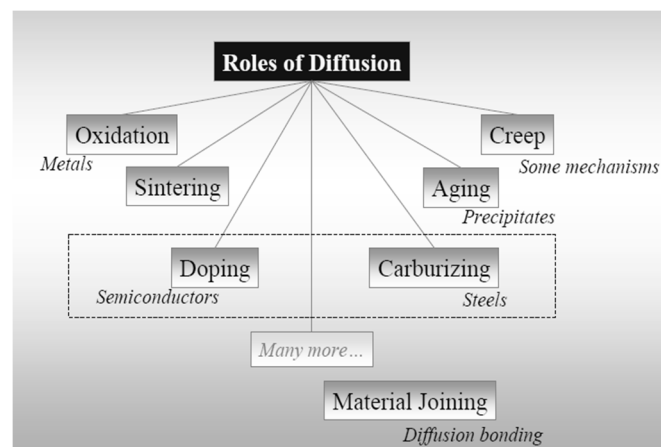
$$X_v = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

$$\ln \frac{X_2}{X_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{0.004}{0.01} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{673} \right) \quad Q = 38.99 \text{ KJ/mol}$$

$$\ln \frac{x}{0.01} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{773} - \frac{1}{873} \right) \quad X = 0.019 \text{ OR } 1.95\%$$

Diffusion Fick (1855):



the flux of a substance quantifies that the rate at which a substance flowed through a unit area, the flux is a vector that is parallel to local direction of the flow: $[\text{flux}] = [\text{quantity}]/([\text{time}] \cdot [\text{area}])$

$$j = \frac{m}{t \cdot A}$$

a scalar field associate with a physical quantity with position e.g composition $c(x)$

This is also referred to as the movement of a substance down a concentration gradient. A gradient is the change in the value of a quantity (e.g., concentration, pressure, temperature) with the change in another variable (e.g., distance).

Fick's I law

- Assume that only B is moving into A
- Assume steady state conditions $\rightarrow J \neq f(x,t)$ (No accumulation of matter)

Flux (J) \equiv atoms / area / time \propto concentration gradient (Truly speaking it is the chemical potential gradient!)

$$J \propto \frac{dc}{dx}$$

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Fick's first law

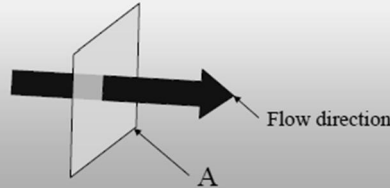
$$\left(\frac{dc}{dt}\right) \Delta x = -\frac{dJ}{dx} \Delta x$$

Continuity equation

$$J = \frac{1}{A} \frac{dn}{dt} = -D \frac{dc}{dx}$$

Diffusivity (D) \rightarrow f(Concentration of the components, T)

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$$



$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Diffusion coefficient/ Diffusivity

No. of atoms crossing area A per unit time $\rightarrow \frac{dn}{dt}$

$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{dc}{dx}$

\rightarrow Cross-sectional area

\rightarrow Concentration gradient

-ve implies matter transport is down the concentration gradient

- As a first approximation assume $D \neq f(t)$

A 0.01 mm thick foil of iron separates a gas containing 1×10^{28} H atoms/m³ from another chamber containing 6×10^{22} H atoms/m³. If the system is operating at 1000°C and the iron is FCC, calculate (a) the concentration gradient of hydrogen through the foil and (b) the flux of hydrogen atoms through the foil.

- (a) the concentration gradient is:

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{6 \times 10^{22} - 1 \times 10^{28}}{0.01 \times 10^{-3}} = -9.9999 \times 10^{32} \text{ atoms/m}^3 \cdot \text{m}$$

Using D for H in FCC Fe at 1000°C = $1.07 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

- (b) The flux is:

$$\begin{aligned} J &= -D \Delta c / \Delta x \\ &= - (1.07 \times 10^{-8}) (-9.9999 \times 10^{32}) \\ &= 10.69 \times 10^{24} \text{ atoms/(m}^2 \text{ s)} \end{aligned}$$

Factors affecting diffusivity

1- temperature

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

higher temperature (increase the thermal vibration of the atoms about their equilibrium sites) indicates higher diffusion rates. Yet, this depends in general on the melting temperature of the solute and the solvent

2- crystal structure

3- atomic radius

4- melting point

5- coordination number

$$D_{surface} > D_{g,b} > D_{pipe} > D_{lattice}$$

Diffusion Paths with Lesser Resistance

Experimentally determined activation energies for diffusion

$$Q_{surface} < Q_{grain\ boundary} < Q_{pipe} < Q_{lattice}$$

Lower activation energy automatically implies higher diffusivity

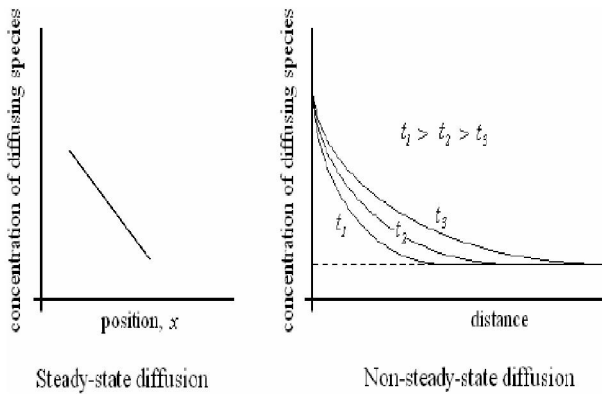
▪ Core of dislocation lines offer paths of lower resistance
→ PIPE DIFFUSION

▪ Diffusivity for a given path along with the available cross-section for the path will determine the diffusion rate for that path

6- time

Diffusion FASTER for...	Diffusion SLOWER for...
• open crystal structures	• close-packed structures
• lower melting T materials	• higher melting T materials
• materials w/secondary bonding	• materials w/covalent bonding
• smaller diffusing atoms	• larger diffusing atoms
• cations	• anions
• lower density materials	• higher density materials

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



solution of second Fick's equation

1- thin film solution

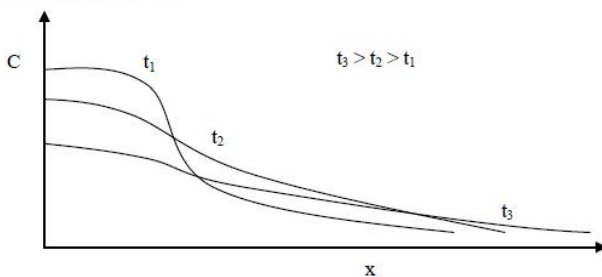
a- semi infinite bar

➤ **Example: copper diffuses into a bar of aluminum.**



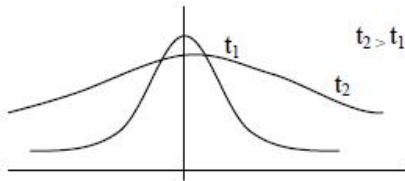
$$c(x,t) = \frac{N}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

as determined by this diffusion kinetics equation, the concentration profile of carbon at various times will be like this



b- two infinite bar

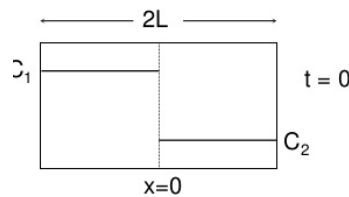
The above diffusion is one-direction ($0 \rightarrow +\infty$). But if we extends it to two-way, from $-\infty$ to $+\infty$ (like a droplet dissolved into a solution) with dopant at $x=0$, then we have



$$\alpha = \frac{N}{2\sqrt{\pi D}}$$

$$c(x,t) = \frac{N}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-x^2/4Dt}, \quad x(-\infty, \infty)$$

2. Solution for a pair of semi-infinite solution



$$C(x,0) = C_2 \quad x > 0$$

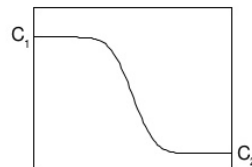
$$C(x,0) = C_1 \quad x < 0$$

$$C(-\infty,t) = C_1$$

$$C(\infty,t) = C_2$$

$$\frac{C(x,t) - C_s}{C_2 - C_s} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$C_s = (C_1 + C_2)/2$$



3- Semi-infinite solid with constant surface composition

a- Interdiffusion (the carburization of steel): *doping of steel with carbon*

Considering boundary conditions:

$c(x=0) = c_s$, constant, fixed.

$c(x=\infty) = c_0$, corresponding to the original concentration of carbon existing in the phase, remains constant in the far bulk phase at $x = \infty$.

$$c(x,t) = c_s - (c_s - c_0) \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

the concentration profile shown above follows this diffusion equation.

Now let's consider Interdiffusion as shown below, which represents more general cases.

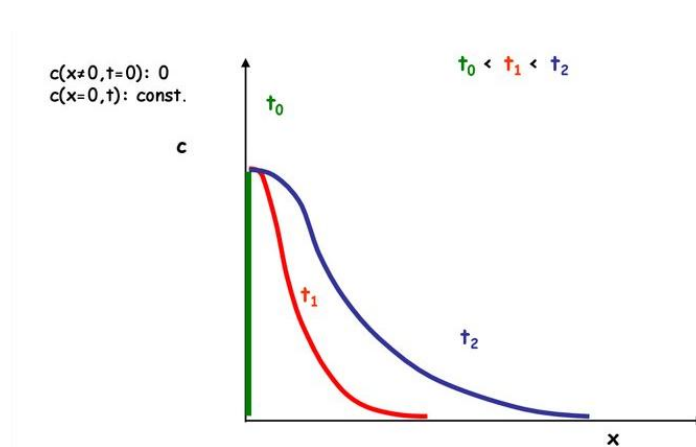
For $t = 0$, $C = C_0$ at $0 \leq x \leq \infty$

For $t > 0$, $C = C_s$ at $x=0$

$C = C_0$ at $x = \infty$

And the solution is

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$



b- Decarburization

$$C = C_0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

C_0 = Initial bulk concentration

We would like to produce 0.45% C at a distance of 2.5 mm beneath the surface of a steel part by carburizing. If the steel originally contains 0.15% C and 1.2% C is introduced to the surface, how long will carburizing take at 1100°C. Assume the iron is FCC.

$$D = 0.23 \exp\left[\frac{-137,660}{(8.314)((1373))}\right] = 0.23 \exp(-12.05945)$$

$$= 1.332 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\frac{1.2 - 0.45}{1.2 - 0.15} = \operatorname{erf}\left[\frac{2.5 \times 10^{-3}}{2\sqrt{1.332 \times 10^{-10}t}}\right]$$

$$0.7143 = \operatorname{erf}(108.324/\sqrt{t})$$

$$\therefore t = 239475 = 6.65 \text{ hours}$$

An FCC iron structure is to be manufactured that will allow no more than 100×10^4 H atoms/ m^2 to pass through it in one minute at 950°C . The composition of the hydrogen is 1×10^{26} H atoms/ m^3 on one side of the foil and 5×10^{23} H atoms/ m^3 on the other side. Calculate (a) the concentration gradient and (b) the minimum thickness of the iron required.

$$J = 10^6 \text{ atoms}/(\text{m}^2 \text{ minute}) = 166.67 \text{ atoms}/(\text{m}^2\text{s})$$

$$D \text{ for H in FCC Fe at } 950^\circ\text{C} = 9.09 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$166.67 = -(9.09 \times 10^{-9}) \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta x} = -1.8335 \times 10^{12} \text{ atoms}/\text{m}^3 \cdot \text{m}$$

$$\Delta c = 5 \times 10^{23} - 1 \times 10^{26} = -9.95 \times 10^{25} \text{ atoms}/\text{m}^3$$

$$\Delta x = -(9.95 \times 10^{25})/(-1.8335 \times 10^{12}) = 5.43 \times 10^{13} \text{ m}$$

\therefore minimum thickness is impractical.

A carburizing process is done to a 0.15% C steel by introducing 1.1% C at the surface at 1000°C , where the iron is FCC. Calculate the carbon content at 0.1 mm, 0.5 mm and 1 mm beneath the surface after 1 h.

$$D = 0.23 \times 10^{-4} \exp\left[\frac{137,660}{(8.314)(1273)}\right]$$

$$= 5.1637 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\frac{1.1 - x}{1.1 - 0.5} = \text{erf} \frac{y}{2\sqrt{5.1637 \times 10^{-11}(3600)}}$$

$$= \text{erf} (1159.68 y)$$

$$\therefore x = 1.1 - (0.95) \text{ erf} (1159.68 y)$$

$$\text{For } y = 0.1 \text{ mm} = 0.1 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\text{erf}[(1159.68)(0.1 \times 10^{-3})] = \text{erf} (0.11597)$$

$$= 0.1$$

$$\therefore x = 1.1 - [(0.95)(0.1)] = 1.005\% \text{ C}$$

$$\text{For } y = 0.5 \text{ mm} = 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\text{erf}[(1159.68)(0.5 \times 10^{-3})] = \text{erf} (0.5798) = 0.6$$

$$\therefore x = 1.1 - [(0.95)(0.6)] = 0.53\% \text{ C}$$

$$\text{For } y = 1 \text{ mm} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$\text{erf}[(1159.68)(1 \times 10^{-3})] = \text{erf} (1.1597) = 0.9$$

$$\therefore x = 1.1 - [(0.95)(0.9)] = 0.245\% \text{ C}$$

We would like to produce 0.2% C at a distance of 1 mm beneath the surface of a 0.01% C steel part by carburizing. If we carburize at 975°C for 10 h, how much carbon must we expose to the surface of the part? Assume the steel is FCC during treatment.

$$D = (0.23 \times 10^{-4}) \exp \left[-\frac{137,660}{(8.314)(1248)} \right]$$

$$= (0.23 \times 10^{-4}) \exp (-13.26732)$$

$$= 3.979 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$t = (10)(3600) = 36,000 \text{ s}$$

$$\frac{x - 0.2}{x - 0.01} = \text{erf} \left[\frac{1.0 \times 10^{-3}}{2 \sqrt{(3.979 \times 10^{-11})(36,000)}} \right]$$

$$= \text{erf} (0.42) = 0.4$$

$$\therefore x - 0.2 = 0.4 (x - 0.001) = 0.4x - 0.004$$

$$\therefore 0.6x = 0.196$$

$$\therefore x = 0.327\% \text{ C}$$

Consider one such alloy that initially has a uniform carbon concentration of 0.25 wt% and is to be treated at 950 degrees Celsius (1750oF). If the concentration of carbon at the surface is suddenly brought to and maintained at 1.20 wt%, how long will it take to achieve a carbon content of 0.80 wt% at a position 0.5 mm below the surface? The diffusion coefficient for carbon in iron at this temperature is $1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$; assume that the steel piece is semi-infinite.

$C_o = 0.25 \text{ wt\% C}$
 $C_s = 1.20 \text{ wt\% C}$
 $C_x = 0.80 \text{ wt\% C}$
 $x = 0.50 \text{ mm} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$
 $D = 1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$
 Thus,

$$\frac{C_x - C_o}{C_s - C_o} = \frac{0.80 - 0.25}{1.20 - 0.25} = 1 - \operatorname{erf} \frac{(5 \times 10^{-4} \text{ m})}{2\sqrt{(1.6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})(t)}}$$

We must now determine from [Table 5.1](#) the value of N for which the error function is 0.4210. An interpolation is necessary, as

z	$\operatorname{erf}(z)$
0.35	0.3794
z	0.4210
0.40	0.4284

$$N = 0.392$$

Therefore,

$$\frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{\sqrt{t}} = 0.392$$

and solving for t ,

$$t = \frac{62.5 \text{ s}^{1/2}}{0.392} = 25400 \text{ s} = 7.1 \text{ h}$$