

SUBJECT:

Sa Su Mo Tu We Th Fr

جلسه اول DATE: / /

اصول مهندسی پلیمرها

تعریف مولکول: کوچکترین جزء مستقل یک ماده که از تعدادی اتم تشکیل شده که این اتمها با

پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده اند.

تعریف پلیمر: مولکول بسیار بزرگی که از اتصال واحدهای تکرار شونده کوچکی به نام مونومر

که بوسیله پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده اند، تشکیل می شود.

دسته بندی پلیمرها از نظر منشأ تولید

1- طبیعی منشأ گیاهی ← بهترین نشان سلولز
منشأ حیوانی ← " " پروتئین

2- مصنوعی

از لحاظ ساختار فضایی

1- خطی

HDPE LDPE

LLDPE

2- شاخه ای مانند پلی اتیلن

شماره 1 ساختار خطی

ساختار متکم

HD

LD

LLD

3- شبیه ای مانند الاستومرها

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

از لحاظ ساختار اجزای تسلیح دهنده آنتن ریشوند

1. معمولی سه ماده پلی استایرن PS واحد تتراریشوند استایرن

2. کوپلیمر SBR استایرن و بوتادین R به معنای Random

3. تریلیمر ABS

از لحاظ چگونگی اتصال واحدهای تتراریشوند در کوپلیمرها

معمولاً کوپلیمرها را در چهار گروه اصلی قرار می دهیم

1. انتقاصی ABAABBAAAB

2. یک در میان ABABABAB

3. دسته ای
3 و 2
AAAAAAABBBBB

4. پیوستگی
AAAAAAABBBBB

مثال AAAABAAAA BAAAA

از نظر A دسته ای است و از نظر B یک در میان چون بعد از A، B آمده است

به این معنای A تقابل به والتش با خودش را دارد ولی B تقابل به والتش با خودش را ندارد

شبکه‌ای بودن باعث ایجاد خاصیت ارتجاعی می‌شود نسبت به ساختار خطی.
 پلیمرهای خطی و شاخه‌ای را عمدتاً می‌توان شکل دهی مجدد کرد، این پلیمرها قابلیت
 خوب شدن و حل شدن را دارند ولی پلیمرهای شبکه‌ای چون پیوندهای شیمیایی دارند
 این خاصیت را ندارند.

SBR رندوم ← لاستیک 50٪ استایرن، 50٪ بوتادین
 SBS (سمت‌دار) ← ترموپلاستیک الاستومر ← شبکه‌ای نیست
 یک پلیمر را برین خام حتماً باید در آن یک مرحله پخت انجام شود تا شبکه‌ای شود.
 خواص الاستومرها

1. T_g پایین
 2. شبکه‌ای باشد
 3. عدم تبلور

ترموپلاستیک الاستومر رفتار دوگانه دارد هم حلقه‌ای، هم طریخش لاستیک، هم خاصیت
 شبکه‌ای

- تفاوت SBS و SBR از لحاظ T_g

تقریباً تمام تست‌ها بگونه‌ای T_g را نشان می‌دهند

تست DMTA ← برای اندازه گیری T_g

$$T_g \text{ PS} = 100, \quad T_g \text{ PB} = -50$$

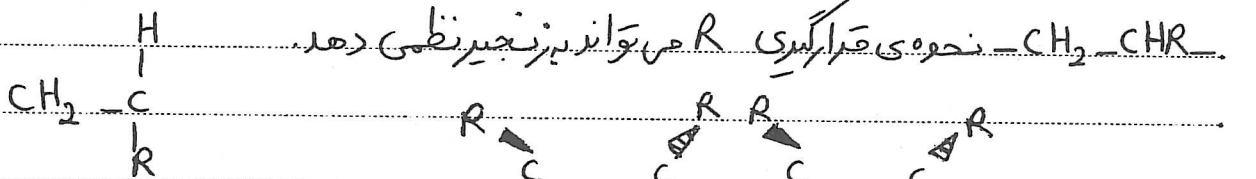
در مورد SBR ← یک T_g بینایی نشان می دهد بیگسی به نسبت در صدها در $T_g = 25$

SBS ← در T_g نشان می دهد یک ۹۰ و دیگری ۳۰ ← هر قسمت T_g جداگانه نشان

می دهد.

از لحاظ نظم فضایی

برای پلیمرهای مطرح می کنیم که ساختار آن ها بدین شکل است



مثال

از لحاظ نظم فضایی پلیمرها ۳ گروه هستند.

A کاتاقورهای سون های مختلف

۱. ایزوکتیک

۲. سندیوکتیک ← یک در میان

۳. اکتیک ← نامنظم

این دو آگتیک میسند و آگتیک ساختار منظم دارند برخلاف آگتیک که تفاوت با زیر پلیمر

منظم و نامنظم بر روی تیلور است زنجیری که منظم است قابلیت تبلور شدن را دارد.

اما پلیمرهای نامنظم قابلیت کریستال شدن را ندارند و فقط لازم برای تبلور منظم بودن

است.

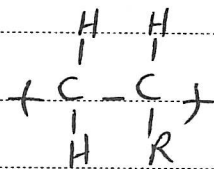
برای PP سه منظم فضایی را داریم که PP آگتیک هیچ کاربرد خاصی ندارد.

PP-5، PP-5 و PP-5 پلیمری است که عموماً منظم است و وقتی به شکل جامد در می آید

قابلیت منظم شدن را دارد و برای کاربردهای معروف می‌باشد.

B کاتالیزور پیش (پلیمریزاسیون) مختلف

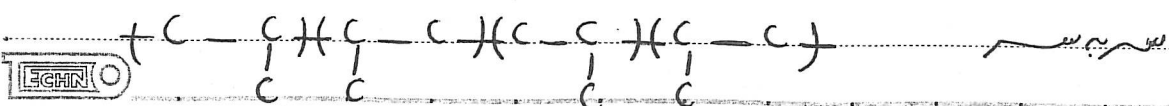
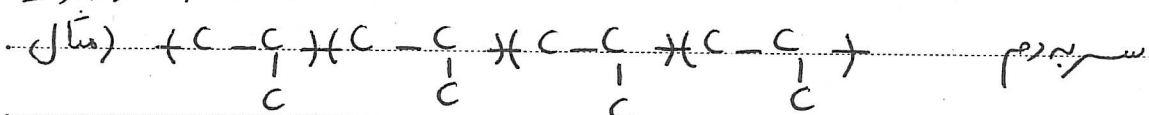
برای پلیمرهای مختلف می‌توان ساختار آنها را به این گونه نوشت (با اصطلاحات زیرین)



نامتقارن باشد.

بر اساس گروه نامتقارن R کاتالیزورهای متفاوت دارند.

واحد تکرار شونده پلی پروپیلن



SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

کاتقور ماسیون های مختلف بدون سلسله پیوند با جبر خوش حول یک پیوند به یکدیگر تبدیل

می شوند، اما کاتقور ماسیون های مختلف با سلسله پیوند می توانند به یکدیگر تبدیل

شوند

مثال $C=C-C=C$ بنام این

قوانین پیوند ماسیون یکسان از این دو گانه سلسله می شود

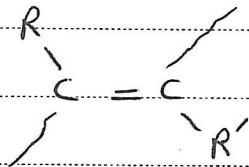
مثال $\begin{matrix} 4 & 3 & 2 & 1 \\ C & = & C & - & C & = & C \\ & & & & | \\ & & & & C \end{matrix}$

پلی 3 و 4 اینزیمون $\begin{matrix} C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C \\ & | & & | & & | & & | & & | \\ & C & - & C & & C & - & C & & C \\ & || & & || & & || & & || & & || \\ & C & & C & & C & & C & & C \end{matrix}$

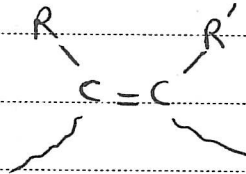
پلی 1 و 2 اینزیمون $\begin{matrix} & C & & C & & C \\ & | & & | & & | \\ C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C \\ & | & & | & & | \\ & C & & C & & C \\ & || & & || & & || \\ & C & & C & & C \end{matrix}$

پلی 1 و 4 اینزیمون $C-C=C-C-C-C=C-C-C-C=C-C$
 $\begin{matrix} & & | & & & & | & & & & | & & \\ & & C & & & & C & & & & C & & \end{matrix}$

در این جاذب زنجیر اصلی مانند دو گانه داریم



Cis



برای اینزویژن 8 کانفورماسیون مختلف داریم

تقسیم بندی پلیمرها از لحاظ عکس العمل در برابر حرارت

1- ترموپلاستیک: در اثر حرارت سخت و سخت تر می شوند و نه پلاستیک می شوند

2- ترموپلاستیک: در اثر حرارت ذوب می شوند و می توان شکل دهی انجام داد

هم ترموپلاستیک داریم که منعطف است و هم ترموپلاستیک سخت

پلیمرها از لحاظ کاربرد

1- پلاستیک ها: مهم ترین گروه، مهم ترین ویژگی قابلیت ذوب شدن و شکل پذیری مجدد

2- الاستومرها: شبکه ای بودن و خاصیت ارتجاعی

3- الیاف: پلیمرهایی که به صورت لوله در می آیند، در مدبلورینگ در آن ها زیاد است

مقاومت در برابر کشش دارند

4- چسب ها: 2 گروه هستند 1- مکانیسم عملکرد فیزیکی

2- انتقال عملکرد شیمیایی

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

چوب های قطره ای مناسب زیبایی دارند در اثر هوا ماهیت آن تغییر می کند.

چوب های PVC در اثر حرارت نرم می شوند و می توان دوباره آن را ایجاد کرد.

چوب خوب و آلوده و ماهیت فیزیکی دارند.

در اثر حرارت و اختلاط شدن حلال چوب می برد و انتقال یا از طریق نفوذ است و یا از طریق تماس.

های فیزیکی.

5. فوم ها، دانسته خنک، جم خنک زیاد.

6. کامپوزیت ها

7. پوشش ها، کف پوش ها

8. رنگ ها، رزین ها

9. آلیاژ ها

طبقه بندی انواع پلیمرها

از 3 دیدگاه می توان دسته بندی کرد.

A. مناسب مرحله ای

1. از لحاظ مناسب زیبایی (دیدگاه مولکولی)

B. مناسب جزئیات I. آلیاژ

II. پوشش آینه ای

III. نور دینامیک

5/

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

2/ روش پلیمریزاسیون A روش هائی که در آن سیم و آلش دهنده ها و محمولات
(آب + خاک) هگس در یک فاز هستند.

B روش آهکن سیم که از اجزای در سیستم جداقل (دو جز است)
(آب + روغن)

A هگن I آب
 II محلول

B آهکن I - تقلیف
- افسوسونی
- بن سطح
- سوسنی
از اول تا آخر چندباری هستند
در محلول سوسنی کنند

3/ القوهای پلیمریزاسیون A پلیمریزاسیون B در جریان ورودی و خروجی به القوهای

B پلیمریزاسیون B نسبت به یک جز و پلیمریزاسیون B

یک جز و پلیمریزاسیون B

C پلیمریزاسیون B در جریان ورودی مواد اولیه است و جریان خروجی
 I , CSTR
 II , PFR

محصولات هستند.

SUBJECT:

Sa Su Mo Tu We Th Fri

DATE: / /

والنشیء بلعینہ ہذا سو

والنشیء شہیا ہی است کہ در طبع آن موقوفہا پیوند کووالانشی ایا در من است و بلعینہ تبدیل

من شود

چه مولکول ہایی را اصطلاحاً موقوفہا گوئیم؟

چہ مولکولہا ہی قابلیت انتقال (پیوند شہیا ہی) بہ ہمدیگر را دارند تا بہ بلعینہ تبدیل شوند؟

باید صرف مولکول حادقل بتواند از دونا چہ پیوند ایا دارند پس موقوفہا باید در ساختار خود نش

قابلیت ایا در دو پیوند داشتہ باشد

موقوفہا دو خاصہ یا دو گروہ یا دو اتم

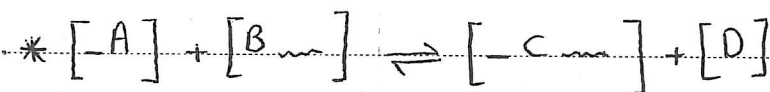
انواع موقوفہا

۱- موقوفہا ہایی کہ دارای گروہ عاملی هستند (حادقل) ۲- گروہ ۳- گروہ عاملی ۴- گروہ عاملی کہ مستعد

والنشیء است

۲- موقوفہا ہایی غیر اشباع بہ دارای حادقل یک یا چند گروہانہ (۱- ۳ گروہانہ)

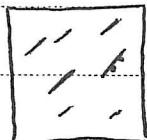
۳- ترکیبات حلقوی



حتمانی که دو مونومر A و B با هم برخورد می کنند تبدیل به یک مولکول بزرگتر می شوند و

به مرور از مقدار مونومرها کاسته می شود (به مرور زمان) مقدار مولکول های A و B

کم می شود و پس اندازه ی مولکول ها بزرگتر می شود و هر دفعه یک واحد C دارد (بزرگتر می شود)



و هر کدام از این مولکول ها با گروه های عاملی A و B که تمام شود

واکنش پایان می یابد، در محیط واکنش ترکیبات زیادی می بینیم و در لحظه آخر پلیمر مونومر

دیرتر هسته مقدار مونومرها بیشتر است و پس از آن پلیمرها بیشتر است چرا که مولکول ها

* این واکنش معمولاً تقارن (برگشت پذیری) می باشد و گس های واکنش های تقارن

کند بودن آن است. برای تولید سریعتر محصول می بایست شرایطی معین کرد تا واکنش

در مسیر رفت انجام شود در نتیجه باید کار را کنیم که رفت از برگشت بزرگتر شود

واکنش پلیمریزاسیون زنجیره ای

در این مکانیسم شکل گیری مولکول پلیمر نتیجه واکنش های مختلف است به در 3

مرحله اصلی شروع، انتشار و اختتام شامل می شود و واکنش های جانبی از جمله

انتقال رانیز در مواردی می بینیم

مجموع واکنش شامل دو نوع است و مونومرها غیر اشباع هستند

در پلیمریزاسیون زنجیره ای حداقل یک جز دیگر به نام شروع کننده داریم و به طور متوسط

به تدریج می رسم و شروع کننده به نوبت مونومرها را کمتر می خرد می شود

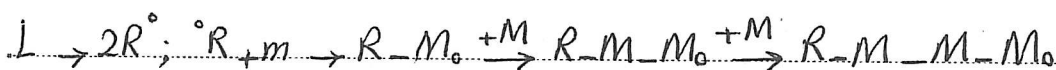
مرحله اول - شروع کننده تغییر می شود و تبدیل به درادیکال می شود

رادیکال عامل کسایات نامیدار و فعالی هستند، رادیکال ها برای پایداریشان به دنبال یک

الکترون می گردند

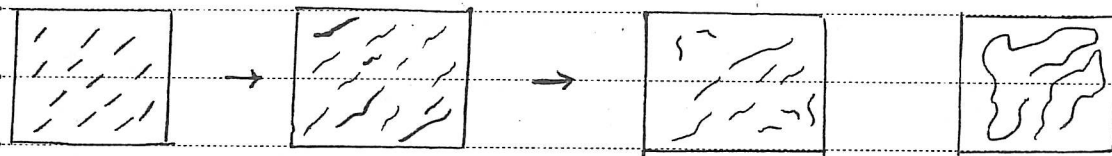
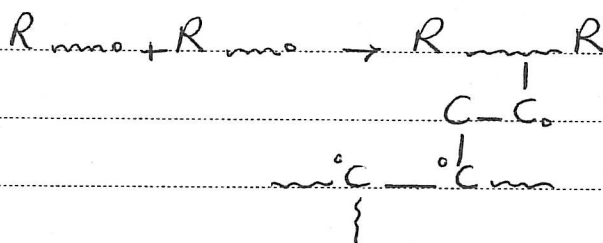
تفاوت ارجیال ها کم است، حوالی باند دوگانه مقدار الکترون ها بیشتر است در پیوندها ضعیف

احتمال حمله موقیع بیش تر است



یک تعدادی مونومر داریم و یک سری از آن I ها باقی می ماند و تجزیه نشده اند و در حدت

5 دقیقه یک تعداد پلیمر داریم و همچنین تعدادی ارجیال در حال رشد داریم



در واکنش مرحله ای معمولاً در اواخر واکنش پلیمر داریم ولی در زنجیره ای از همان زمانه اول

پلیمر داریم. تعداد زنجیره های پلیمری در مرحله ای کمتر و بزرگتر ولی در زنجیره ای بیشتر و کوچکتر

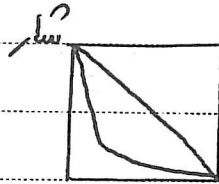
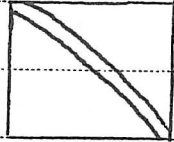
SUBJECT:

Sa Su Mo Tu We Thu Fri

DATE: / /

می شود. سرعت مصرف مونومر در زنجیره ای بیشتر است. سرعت زنجیره پلیمر در

زنجیره ای بیش تر است.



زنجار

سرعت زنجیره ای بیش تر است زیرا یک سر آن را در حال داریم یعنی شروع کرده ایم. خلی فعال

است. ولی در هر حال سرعت کند تر است. در هر حال یک مونومر می خواهیم و می در

زنجیره ای یک شروع کرده می خواهیم.

در مولکول شماره از زنجیره پلیمر را می ده می نامند چه که در زنجیره ای دیگر توان رسید

ندارد و باید دو گانه ندارد ولی در هر حال توانایی رسید دارد زیرا مولکول و مونومر A و

B را دارد. در هر حال هم ترکیباتی که در محیط واکنش هستند می تواند شد کند.

در زنجیره ای فقط مونومر و پلیمر می بینیم ولی در هر حال مونومر و پلیمر

جریع، ترمیم می آید و می کنیم.

واکنش ها ماهیت تقارن دارند و به مقدار مونومر وابستگی دارد و مدت زمانی که

را در حال با هم می رسند برای اینکه مقدار مونومر های مختلف می دارند برای

هفتم است که اندازه زنجیر پلیمر ها متفاوت است و به همین سبب می توانند شکل بگیرند

به هفتم علت متوسط جرم مولکولی را می توانیم

متوسط جرم مولکولی زنجیره های

مونومر و کوپلی مولکول را به راحتی می توان از هم جدا کرد و برای گرفتن متوسط

جرم مولکولی بین زنجیرهای پلیمری ضرورت می گیرد

متوسط جرم مولکولی مرحله های

در واکنش ترمیم، پلیمر، مونومر، پلیمر و پلی توانیم آنها را از هم جدا کنیم (به راحتی)

گازهای متان، اتان و پروپان، پنتان، هگزان، اکتان، نونان، دکان، گاز CNG

و یک برش جدا به بهترین است اما و برش بعدی نفت حاصل شود

معدلات عمومی توزیع وزن مولکولی پلیمرها

درجه پلیمریزاسیون تعداد واحدهای زنجیرهای پلیمری

مطابق این ها فراوانی هرگونه یعنی زنجیرهای مختلف فراوانی های مختلف دارند

درجه پلیمریزاسیون برای یک زنجیر پلیمر معایب می کند

۱. تعداد واحدهای تکرار شونده در یک نمونه پلیمری مشخص درجه پلیمریزاسیون

۱. درجه پلیمریزاسیون ۲. توزیع درجه پلیمریزاسیون ۳. متوسط درجه پلیمریزاسیون

پلیمرهایی که منشأ آنها طبیعی است منفرجه هستند مانند پروتئین و لی در پلیمرهایی

که منشأ مصنوعی هستند منفرجه نیستند اینها پلیمر

۱. متوسط درجه پلیمریزاسیون

۱. متوسط عددی ۲. متوسط وزنی و ...

اینکه متوسط های مختلفی داریم به علت داشتن حالت های مختلف است. مثلاً می که

می خواهیم یک متوسط را حساب کنیم به یک عدد می رسم. توزیع اطلاعات کامل تری و بهتر

خواهیم کس تری را به ما می دهد ولی سخت تر است

$X, D_p, \bar{X}_n, \bar{X}_w, \bar{D}_{pn}, \bar{D}_{pw}$

				ϵ	aver	مثال
N_i	20	10	5	35	11,8	
R_i	1	10	100	620	17,7	
$4\pi R^2 A_i$	1	100	100000	51020	1457,7	
$4\pi R^3 V_i$	1	1000	1000000	5010020	143143,4	

9,

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

$$20 + 10 + 5 = 35$$

میزان مصرف آب طول به سطح بستن دارد

$$620 : 35 = 17,7$$

35 گلوله داریم با سطح 17,7، اگر خواهم طول را بزرگ کنم؟

	R	A	V
Rave	17,7	38,18	52,3
Aave/4π	313,3	1457,7	2736,4
Aave/4π	5545,2	55655,6	143143,4

$(17,7)^3$ را به عنوان مساحت در نظر می گیریم که می شود 313,3 و این حجم متریک است $(17,7)^3$

1457,7 جذری می گیریم و $(38,18)^3$

در 17,7 تمام سطح ها با هم جمع شوند به کرم

وقتی ملک حجم باشد زنجیره های بزرگتر ملک می شوند

	R	A	V	وسایر زنجیره های جمع می خورند		
Rave	10	10	10	20	10	5
				10	10	10
	100	100	100			
	1000	1000	1000			

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

هنگامی که جامه آماری با این اتفاق می افتد یعنی زمانی که نمودار

است متوسط ها یکی می شود ولی آنجا جامه های آماری به الگوه باشد متوسط ها مختلف

می شوند. هنگامی که متوسط ها نزدیک هم باشند جامه های آماری با این اتفاق می شود ولی

اگر ترکیب نباشند و متفاوت باشند جامه های آماری به الگوه تر است بین 17,7, 18, 38, 1

در نظر می گیریم و بین متوسط های حالت (در نظر می گیریم مثلاً بین متوسط های $Rave$

و $Aave$ و $vave$.

یعنی هر چه بزرگتر ترکیب نمودار می شود هر چه بزرگتر به الگوه تر و اگر ترکیب باشد

نمودار می شود است $PDI = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1$

چشمه سهم 93, 12, 9

روابط متوسط حجم مولکول در پلیمرها

متوسط عددی و متوسط وزنی که کاربرد در

درجه پلیمریزاسیون

مجموع حجم اتم های سازنده سهم حجم مولکول

بقدار موزونهای تک ارسونده سه درجه ای بر اساس

هر واحد تک ارسونده خورش یک جرم مولکولی دارد

$$\bar{X}_n \quad \bar{M}_n$$

$$\bar{X}_w \quad \bar{M}_w$$

M ← جرم مولکولی واحد تک ارسونده
توزیع ← فراوانی

$$\bar{M}_n = M \bar{X}_n$$

$$\bar{M}_w = M \bar{X}_w$$

توزیع جرم مولکولی:

فراوانی مولی زنجیره های با طول i → مولی N_i فراوانی

W_i وزنی

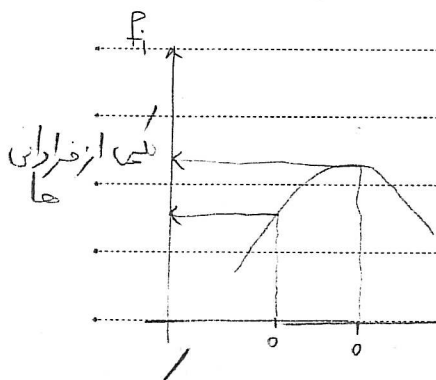
$x_i \rightarrow n_i$

کسر مولی

از هر گونه زنجیره چند داریم؟

W_i

کسر وزنی



محاسبه توزیع جرم مولکولی
تابع توزیع

$$W_+ = \sum_{i=1}^{\infty} W_i$$

$$N_+ = \sum_{i=1}^{\infty} N_i$$

$$x_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$$

$$W_i = \frac{W_i}{\sum W_i}$$

$$W_i = N_i \times i \times M \quad \rightarrow \quad N_i = \frac{W_i}{i \cdot M}$$

$$\bar{X}_n = \frac{\sum N_i \cdot i}{\sum N_i} = \frac{\sum x_i \cdot i}{\sum \frac{W_i}{i \cdot M}} = \frac{1}{\sum \frac{W_i}{i}}$$

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

$$\bar{X}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i \cdot i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i \cdot i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i \cdot i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i \cdot i^2}{N_i} \div N_t}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i \cdot i^2}{N_i}} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i \cdot i^2}{N_i}}{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{N_i \cdot i^2}{N_i}}$$

تعریف

$$\sum N_i \cdot 1 = \int N_i \cdot d_i$$

جمع کل در هر دو برابر است

$$\sum N_i \cdot x_i = \int N_i \cdot x_i \cdot d_i$$

$\xleftarrow{F_i \cdot x_i} \quad \xleftarrow{F_i}$

$$\frac{\int N_i \cdot i \cdot d_i}{\int N_i \cdot d_i} = \frac{\int x_i \cdot i \cdot d_i}{\int \frac{w_i}{i} d_i} = \frac{\int w_i d_i}{\int \frac{w_i}{i} d_i} = \frac{1}{\int \frac{w_i}{i} d_i}$$

* معادله یوست

مثال: توزیع اسب‌فول‌های نمونه‌ای به صورت $x_i = \frac{k}{i(i+1)}$ ($x_i = 6, 7, 8$) متوسط درج

بسیار است. عددی نمونه را تعیین کنید. از 3 گره زنجیر اطول‌های 6, 7, 8

$$\bar{X}_n = \sum_{i=6}^8 x_i \cdot i = \left(\frac{k}{6 \times 7} \times 6 + \frac{k}{7 \times 8} \times 7 + \frac{k}{8 \times 9} \times 8 \right) = k \left(\frac{1}{7} + \frac{1}{8} + \frac{1}{9} \right)$$

کوچکترین 6 و بزرگترین 8، پس متوسط بین این 12 است

8/3 5/8 6,22 7 7,82 6,82

بین 6-8 است

$$x_6 = \frac{k}{42} \quad x_7 = \frac{k}{56} \quad x_8 = \frac{k}{72}$$

11

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

$$\sum x_i = 1$$

$$\sum w_i = 1$$

$$\int x_i \cdot d_i = 1$$

$$\int w_i \cdot i = 1$$

روزهای هفته (هم) → ۱۸۳ سبب می آید → $\frac{k}{42} + \frac{k}{56} + \frac{k}{72} = 1$ جمع ۳ عدد باید بشود

$$f_i = \frac{e^{-i/\alpha}}{\alpha}$$

تابع نمایی یا توانی
دامنه مقادیر $(0, \infty)$

$$f_i \geq 0 \rightarrow \text{شرط لازم}$$

$$\sum f_i = 1$$

$$\int f_i \cdot d_i = 1$$

اگر α یک عدد + باشد تمام حالات درست است

$$\int_0^{\infty} f_i \cdot d_i = \int_0^{\infty} \frac{e^{-i/\alpha}}{\alpha} d_i = \frac{1}{\alpha} (-\alpha e^{-i/\alpha}) \Big|_{i=0}^{\infty}$$

$$= 0 - (-1) = 1$$

$$* e^{ax} \rightarrow \frac{1}{a} e^{ax} \quad a = -\frac{1}{\alpha}$$

تابع نمایی همیشه به عنوان یک تابع توزیع قابل قبول است

$$\frac{e^{-20i}}{20} \quad \frac{e^{20i}}{20} \quad \frac{e^{-1/20}}{20} \quad \frac{e^{-20i}}{1/20} \quad \frac{e^{20i}}{1/20}$$

e به توان یک عدد + می آید + سبب گسترش می شود
صریح است ← همیشه به عنوان خروج حساب می شود

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

$$w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{N_i \cdot i \cdot M}{\sum N_i \cdot i \cdot M} \quad x_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad \text{(نسبت به کل)}$$

$$W_i = \frac{x_i \cdot i}{\sum N_i \cdot i} = \frac{x_i \cdot i}{\bar{x}_n} \rightarrow W_i = \frac{i}{\bar{x}_n} \cdot x_i$$

مثال: توزیع کسر مولی نمونه، به صورت توانی می باشد، $PDI, \bar{x}_w, \bar{x}_n$

$$x_i = \frac{e^{-i/\alpha}}{\alpha} \quad (0, \infty) \quad W_i \text{ این نمونه، احتمال کند}$$

$$\bar{x}_n = \int_0^{\infty} x_i \cdot i \cdot di = \int_0^{\infty} \frac{i e^{-i/\alpha}}{\alpha} di$$

$$* \int_{x_1}^{x_2} \underbrace{x e^{ax}}_u \frac{1}{v} dv = \frac{x e^{ax}}{a} \Big| - \int_0^{\infty} \frac{e^{ax}}{a} dx$$

$$\int u dv = - \int v du + [uv] \quad u = x, \quad v = \frac{e^{ax}}{a}$$

$$\bar{x}_n = \int_0^{\infty} x_i \cdot i \cdot di = \int_0^{\infty} \frac{i e^{-i/\alpha}}{\alpha} di$$

$$= \frac{1}{\alpha} \left(\frac{i e^{-i/\alpha}}{-1/\alpha} \Big|_0^{\infty} - \frac{e^{-i/\alpha}}{(-1/\alpha)^2} \Big|_0^{\infty} \right)$$

$$= \frac{1}{\alpha} \left((0 - 0) - (0 - \frac{1}{1/\alpha^2}) \right) = \alpha$$

$$\bar{x}_w = \frac{\int i^2 \cdot x_i \cdot di}{\int i \cdot x_i \cdot di} = \frac{\int_0^{\infty} i^2 \frac{e^{-i/\alpha}}{\alpha} di}{\alpha} = 2\alpha$$

روابط انکسارال جریبه جزو انجام دهم

مرکزه تابع توزیع توانی داشته باشد $PDI = 2$ می شود

$$w_i = \frac{i}{\bar{x}_n} x_i \rightarrow w_i = \frac{i e^{-i/\alpha}}{\alpha^2} \quad \begin{matrix} -i/\alpha \rightarrow 20 \\ \alpha^2 \rightarrow 20^2 \end{matrix}$$

مثال ۱ توزیع کسفرزنی نمونهای به صورت $w_i = \frac{i \exp(-i/\alpha)}{\alpha^2}$ $\alpha \rightarrow 400$ $PDI = 2$ می باشد

$$\alpha = 20 \quad \bar{x}_n = 20 \quad \bar{x}_w = 20 \quad \alpha = 400$$

با توجه به

مثال ۱ توزیع کسفرزنی نمونهای به صورت $w_i = \frac{e^{-i/100}}{100}$ لازم رابطه صریح است

$$\bar{x}_w = 100 \quad \bar{x}_n = 100 \quad \bar{x}_n > 100 \quad PDI = 2$$

\bar{x}_n باید کمتر از ۱۰۰ باشد

$$\bar{x}_w = \int w_i di = \alpha$$

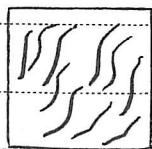
\bar{x}_w همیشه از \bar{x}_n بزرگتر است

روابط متوسط درجه پلیمریزاسیون در مخلوط های پلیمری (۱۶)

$$\bar{x}_{n,mix}$$

$$\bar{x}_{w,mix}$$

$$PDI_{mix}$$



$$\alpha_{b1} \rightarrow w_{b1}, N_{b1} \quad w_{b1}, \bar{x}_{n,b1}, \bar{x}_{w,b1}$$

$$\alpha_{b2}, w_{b2}, N_{b2} \quad w_{b2}, \bar{x}_{n,b2}, \bar{x}_{w,b2}$$

m مقدار اجزاء مخلوط
 نسبت مخلوط سازي
 ← مولي
 ← وزني

هنگامی که نسبت مخلوط سازش مولی باشد جزا ادا می
" " " " " جزا ادا می

x_j کسر مولی با طول λ از نمونه j
 N_j تعداد مول های λ از نمونه j
 \bar{x}_j متوسط λ عددی نمونه j
 x_i کسر مولی با طول λ از i برابر با مهم است
 x_j \leftarrow روی j در λ بکشد

[illegible]

$0 \leq i \leq \infty$

$$1 \leq j \leq m$$

$$\bar{x}_{n, wj} = \frac{\sum_{j=1}^m x_j \bar{x}_{nj}}{\sum_j \frac{w_j}{\bar{x}_{wj}}}$$

$$\bar{x}_{w_{mix}} = \frac{1}{\bar{x}_{n,mix}} \sum_j x_j \bar{x}_{n,j} \bar{x}_{w_j} = \sum_j w_j \bar{x}_{w_j}$$

$$\text{Calc } \bar{X}_{n, \text{mix}} = \frac{\sum_i N_i \cdot i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i i \sum_j N_{ij}}{\sum_i \sum_j N_{ij}} = \frac{\sum_j \left\{ \sum_i i N_{ij} \right\}}{\sum_j \sum_i N_{ij}} \Rightarrow$$

$$N_i = \sum_{j=1}^m N_{i,j}$$

$$\Rightarrow = \frac{\sum_j \bar{X}_{nj} N_j}{\sum_j N_j} = \frac{\sum_j \bar{X}_{nj} N_j}{N_{total}} = \sum_j \bar{X}_{nj} \bar{X}_j$$

مثال: دو نمونه ی بلعی با نسبت مولی ۱ به ۲ با یکدیگر مخلوط شده اند در صورتی که \bar{X}_1 و

PDI نمونه اول ۱.۵ و ۲ و برای نمونه دوم ۲ و ۱.۵ باشد، PDI مخلوط را محاسبه کنید.

$$x_1 = \frac{1}{3} \quad x_2 = \frac{2}{3} \quad \bar{X}_{n,1} = 1.0 \quad \bar{X}_{w,1} = 2 \times 1.0 = 2.0$$

$$\bar{X}_{n,2} = 2.0 \quad \bar{X}_{w,2} = 2.0 \times 1.5 = 3.0$$

$$\bar{X}_{n,mix} = \frac{1}{3} \times 1.0 + \frac{2}{3} \times 2.0 = 1.67$$

حسب میانگین عددی به اونی ترکیب که مول بیشتر دارد

$$\bar{X}_{w,mix} = \frac{1}{1.67} \left(\frac{1}{3} \times 1.0 \times 2.0 + \frac{2}{3} \times 2.0 \times 3.0 \right) = 2.8$$

$$PDI = \frac{2.8}{1.67} = 1.68$$

مثال: ۲ gr از یک نمونه ی بلعی با توزیع $x_i = \exp\left(\frac{-i/5.0}{\alpha}\right)$ و ۳ gr از یک نمونه ی بلعی با

سوال پایان ترم

$$x_i = \frac{\exp\left(\frac{-i/1.0}{\alpha}\right)}{\alpha}$$

$$\rightarrow \begin{cases} \alpha = 5.0 \\ \bar{X}_n = 5.0 \\ \bar{X}_w = 1.0 \end{cases}$$

این تابع توزیع مناسب است پس $\alpha = 5.0$
 $\beta = 1.0$

SUBJECT:

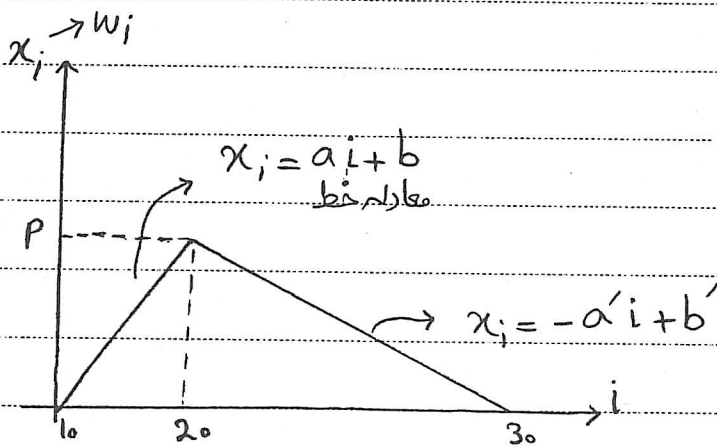
Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

$$\bar{X}_{n,mix} = \frac{1}{\frac{0.4}{50} + \frac{0.6}{100}}$$

$$\bar{X}_{w,mix} = 0.4 \times 100 + 0.6 \times 200 =$$

فقال: بيا لي ابيك نمونتين من تابع توزيع كسر مول (الموزن) بصورت زيريه لاسد (\bar{X}_w, \bar{X}_n)

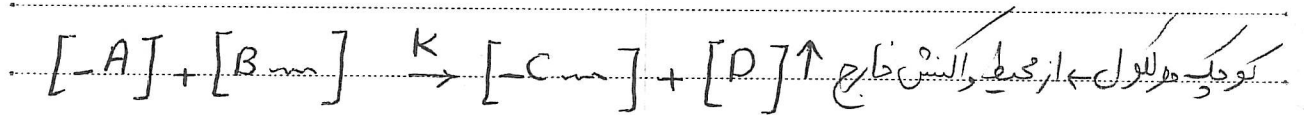


رائع كنيد

$$\bar{X}_n = \int_{1_0}^{3_0} x_i \cdot i \, di = \int_{1_0}^{2_0} + \int_{2_0}^{3_0}$$

$$? = 0.1 \quad \leftarrow \quad ? \times \frac{2_0}{2} = 1 \quad \underline{u f}$$

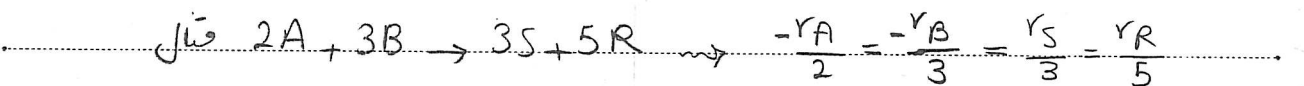
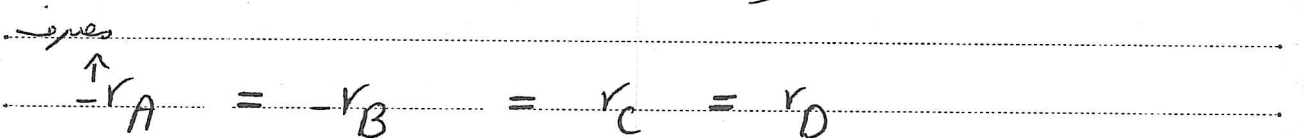
واکنش‌های پلیمریزاسیون مرحله‌ای



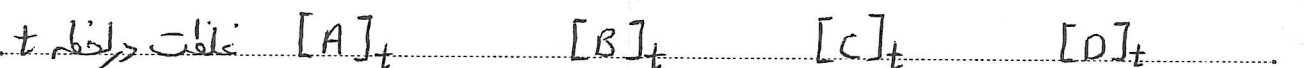
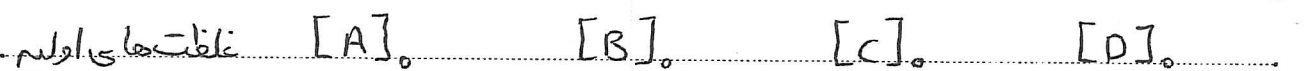
کوچک مولکول به از محیط واکنش خارج می‌شود
برای بدست آوردن معادلات از مقادیر سرعت واکنش استفاده می‌کنیم

$$\text{سرعت واکنش} = \frac{\text{تغییرات غلظت}}{\text{زمان}} \quad \text{یا} \quad \frac{\text{تغییرات مول}}{\text{زمان}}$$

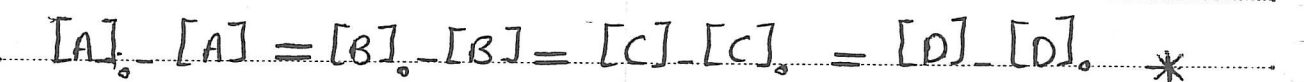
سرعت = تغییرات در کسب نسبت به زمان



اگر غلظت‌های اولیه را با اندیس صفر نشان دهیم داریم:



$t \leftarrow$ غلظت در هر زمان



در حالت کلی سرعت واکنش تابع:

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

غلظت واکنشگرها \rightarrow
 آنتی‌دهاراد k حساب می‌کنیم $\rightarrow k = A_0 e^{-E/RT}$
 سرعت واکنش α
 غلظت کاتالیزور \rightarrow

کاتالیزور \rightarrow مسیر واکنش را عوض می‌کند الزاماً باعث افزایش سرعت نمی‌شود.

α B \propto لا مرتبه واکنش \rightarrow $-r_A = k [A]^\alpha [B]^\beta [\text{کاتالیزور}]^\delta$

$$\frac{-d[A]}{dt} = -r_A = k [A]^\alpha [B]^\beta [\text{کاتالیزور}]^\delta$$

سرعت غلظت

واکنشی که اصطلاحاً ابتدایی است مرتبه‌ها هم ضرایب هستند.

قدم اول تحلیل واکنش این است که تابع $[A]_t$ را بدست آوریم
 تابع تغییرات غلظت معروف ضریب به زمان $[B]_t \rightarrow$

استوکیومتری \rightarrow مواد اولیه به نسبت ضرایب استوکیومتری شان در واکنش ریخته شده باشند.

$$[A]_0 = [B]_0$$

غیر استوکیومتری $\leftarrow [A]_0 \neq [B]_0$

غیر استوکیومتری \rightarrow مازاد

\rightarrow محدود کننده

r : نسبت غیر استوکیومتری واکنش

$$r = \frac{\text{محدود کننده}}{\text{مازاد}} \leq 1$$

کاتالیزورها

A کاتالیزور خارجی یک چیزی غیر از اجزای واکنش نقش کاتالیزور را دارد.
B کاتالیزور داخلی یک از اجزای واکنش در کنار او نیست که در واکنش شرکت می کند نقش

کاتالیزور هم دارد مانند $A + B + A \rightarrow C + D$
↓
A نقش کاتالیزور

مثلاً ما که ما کاتالیزور خارجی در محیط واکنش داشته باشیم غلظت در طول واکنش ثابت است. اما اگر کاتالیزور ما داخلی باشد مانند A و B در طول واکنش با گذر زمان غلظت

متغیر است. اما اگر D کاتالیزور باشد در طول زمان D جدید هم تولید می شود از همان

ابتدا مقدار D در ظرف واکنش می ریزیم
* حالت های این میان ترم مهم هستند!

حالت اول
واکنش در حضور کاتالیزور خارجی و در شرایط استوکیومتری
فرض: واکنش با ابتدای هستند

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

↓
ما داریم غلظت کاتالیزور ثابت (چون خارجی) است

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

$$k' = k \times [\text{کاتالیزور}]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k'A^2$$

چون شرایط استوکیومتری $[A] = [B] \leftarrow [A] = [B]$

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

نکته * همیشه برقرار است.

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k' dt$$

ابطال غلبه - زمان

$$\xrightarrow{* \times A_0} \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k' t$$

P_A در حد تبدیل

$$P_A = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} \Rightarrow \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1 - P_A}$$

ابطال در حد تبدیل - زمان

$$\frac{1}{1 - P_A} = k' [A]_0 t + 1$$

سرعت - زمان

$$-r_A = k' [A]^2$$

در استوکیومتری ها

$$P_B = \frac{[B]_0 - [B]}{[B]_0} \quad P_B = P_A = P$$

نکته مهم

والکنش در حضور کاتالیزور داخلی در شرایط استوکیومتری

$(\alpha = \beta = 1)$

$A = 1$; نقش کاتالیزور

چون کاتالیزور داخلی است باید برای ماصحف کند؛ نقش کاتالیزور

2 مرتبه والکنش نسبت به کاتالیزور

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[\text{کاتالیزور}]^{\gamma} = k[A]^1[B]^1[A]^1$$

از سرعت واکنش $\rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$ استوکیومتری

در مگیریم رابطه
غلظت - زمان را بدست آوریم

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{-d[A]}{[A]^3} = \int_0^t k dt$$

غلظت - زمان $\frac{1}{[A]^2} - \frac{1}{[A]_0^2} = 2kt$ ؟

در تبدیل - زمان $\frac{1}{(1-p)^2} = 2k[A]_0^2 t + 1$

حالت سوم
واکنش در حضور کاتالیزور خارجی و در شرایط غیر استوکیومتری ($\alpha = \beta = 1$)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1[B]^1[\text{کاتالیزور}]^1$$

غیر استوکیومتری 1 $r = \frac{[A]_0}{[B]_0}$
 \rightarrow کاتالیزور خارجی $-\frac{d[A]}{dt} = k'[A][B]$

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[A]([A] + [B]_0 - [A]_0)$$

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]([A]+a)} = \int_0^t -k' dt$$

برای حل انتگرال از تجزیه کسرها استفاده می‌کنیم.

$$\frac{1}{x(x+a)} = \frac{1}{a} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x+a} \right)$$

\downarrow \downarrow
 $\ln x$ $\ln(x+a)$

صورت را با a به توان می‌زنیم و می‌کسر می‌کنیم.

$$\rightarrow \frac{1}{a} (\ln[A] - \ln[A]_0 - \ln([A]+a) + \ln([A]_0+a)) = -k't$$

$$\ln \left(\frac{[A]([A]_0+a)}{[A]_0([A]+a)} \right) = -k'at$$

\uparrow $[B]_0 - [A]_0$
 $[B]$

علاقت - زمان

$$\ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \frac{[B]}{[B]_0} \right) = k'([B]_0 - [A]_0)t$$

صورت اجابت تر علاقت می‌زما

$$([B] = [A] + [B]_0 - [A]_0)$$

$$P_A = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0}, \quad P_B = \frac{[B]_0 - [B]}{[B]_0} = 1 - \frac{[B]}{[B]_0}$$

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{r} \rightarrow P_B = r P_A$$

نکته: اگر در یک رابطه P اندیس مشاهده کردیم در رابطه غیر استوکیومتری باشد P عدد گشته است.

مثلاً اگر در فرمول r مشاهده کردیم غیر استوکیومتری بوده و اگر r مشاهده نکردیم استوکیومتری است.

حالت چهارم واکنش در حضور کاتالیزور داخلی و در شرایط غیر استوکیومتری

$$\alpha = \beta = \gamma = 1 \quad [A] = \text{کاتالیزور} \quad r = \frac{[A]_0}{[B]_0}$$

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

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B] \rightarrow -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2([A] + a)$$

روش حل اشتراک

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

تجزیه به اجزای

$$\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \ln(x+a) & \ln x & -\frac{1}{x} \end{array}$$

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

جواب فایده:

$$\ln \frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} + ([B]_0 - [A]_0) \left(\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right) = ([B]_0 - [A]_0)^2 k t$$

غلظت زمان

در حالت کلی:

$$\left(\ln \frac{1-rp}{1-p} + \frac{1-r}{r} \left(\frac{p}{1-p} \right) \right) = [B]_0^2 (1-r)^2 k t$$

میانگین \bar{X}_n (میانگین مولکولها)

در واکنش های پلیمریزاسیون مرحله ای به ازای هر واکنش که رخ می دهد (مراحل)

کم می شود به ازای هر انتقال در حال کم می شود

حاصل می کند واکنش رخ می دهد یک مولکول کم می شود

$[A]$ غلظت عوامل A در زمان t

$[A]_0$ غلظت اولیه عوامل A

$$\bar{X}_n = \frac{\text{مجموع کل واحدهای تکرار شونده}}{\text{تعداد کل مولکولها}} = \frac{\text{مجموع کل مونومرها اولیه}}{\text{نصف کل عوامل موجود}} = \frac{\frac{[A]_0 + [B]_0}{2}}{\frac{[A] + [B]}{2}} = \frac{[A]_0 + [B]_0}{[A] + [B]}$$

$[AA]_0$ غلظت اولیه مونومر A

$[BB]_0$ " " " " مونومر B

نصف عوامل اولیه یا کل مونومرها اولیه

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N}$$

نصف عوامل موجود یا کل مولکولهای موجود

1. در حالت استوکیومتری

$$\bar{X}_n = \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-p} \rightarrow \frac{1}{1-p} = k'[A]_0 t + 1$$

$$\bar{X}_n \text{ بر حسب } r \text{ و تبدیل} \rightarrow \frac{1}{(1-p)^2} = k[A]_0^2 t + 1$$

2. در حالت غیر استوکیومتری (امتحان)

$$\bar{X}_n = \frac{[A]_0 + [B]_0}{[A] + [B]} = \frac{r+1}{r(1-p)+1-rp} = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad p = \frac{[A]}{[A]_0}$$

\downarrow \downarrow \downarrow
 $1-p$ r $1-rp$
 $1-p_B = 1-rp_A = 1-rp$

رابطه \bar{X}_n با درصد تبدیل برای مقادیرهای دو عاملیهر چه r در درصد تبدیل نزدیک 1 شود \bar{X}_n بی نهایت می شود

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} \rightarrow \text{اگر } p \rightarrow 1 \rightarrow \bar{X}_n \rightarrow \infty_{\text{max}}$$

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \rightarrow \text{اگر } p \rightarrow 1 \rightarrow \bar{X}_n = \frac{1+r}{1-r}_{\text{max}}$$

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

p	\bar{x}_n	$(r=1)$	مثال
0,5	2	\rightarrow ما هنوز در التور دسیه داریم	
0,75	4		
0,9	10		
0,95	20		
0,98	50	\rightarrow از این جا به بعد دسیه داریم	
\downarrow	\downarrow		
0,99	100		
0,999	1000		
1	∞		

مثال $r=0,9$ از حالت استوکیومتری 1٪ انحراف داریم
 در واکنش های پلیمریزاسیون باید شرایط استوکیومتری را اتخاذمان ایجاد کنیم

$$r=0,9 \rightarrow \bar{x}_n = \frac{1,9}{1,9-1,8p} \rightarrow$$

p	\bar{x}_n
0,5	1,9
0,75	3,45
0,9	6,78
0,95	9,5
0,99	16,1
1	19

p	\bar{X}_n	$r = 0,99$	فصل
0,5	1,98		
0,9	9,47		
0,95	18,09		
0,99	66,77		
1	199		

تعریف اصلی پلیمریزاسیون مرحله ای یا الکتونی و یک مولکول ها

Conversion خلی با لایسی رود
شرایط استوکیومتری را تا حد امکان ایجاد کنیم

«پلیمریزاسیون مرحله ای رعایت شرایط استوکیومتری می تواند خیلی مهم باشد»

پلیمر ← W_i N_i W_i X_i (بر الکتونی)
← \bar{X}_n \bar{X}_w \bar{X}_z \bar{X}_v (متوسط)

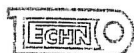
چطور می توانیم فراوانی یا بر الکتونی زنجیره های با طول n را محاسبه کنیم

تقریب بر الکتونی «در پلیمریزاسیون مرحله ای مونومرها دو عاملی

$$x_i = \frac{N_i}{N_t} = \text{احتمال بوجود آمدن زنجیره با طول } i = \text{احتمال انتخاب زنجیره با طول } i$$

$$= p^{i-1} (1-p)$$

$P =$ احتمال تبدیل عوامل = درصد تبدیل عوامل



احتمال عدم واکنش یا احتمال عدم تبدیل $1-p$

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

$$\sum_{i=1}^{\infty} u_i = \sum_{i=1}^{\infty} p^{i-1} (1-p)$$

استواری در شرایط دوگانه

$$u_i = p^{i-1} (1-p)$$

$$= (1-p) [1 + p + p^2 + p^3 + \dots]$$

$$= (1-p) \times \left(\frac{1}{1-p} \right) = 1$$

$$A = 1 + p + p^2 + p^3 + \dots$$

$$pA = p + p^2 + p^3 + p^4 + \dots$$

$$\frac{pA}{A(1-p)} = 1 \rightarrow A = \frac{1}{1-p}$$

$$\bar{x}_n = \sum_{i=1}^{\infty} i u_i \rightarrow \text{الگوریتم} = \frac{1}{1-p}$$

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i^2 u_i}{\sum_{i=1}^{\infty} i u_i} = \frac{1+p}{1-p}$$

$$w_i = \frac{i}{\bar{x}_n} x_i$$

جمله پنجم

$$w_i = i p^{i-1} (1-p)^2$$

نمایشگر استواری در شرایط دوگانه و انتهای واکش

$$P_A \neq P_B$$

در انتهای واکش زخمیها از نظر ابتدا و انتهای واکش یکی به صورت دیگر هستند



B ~ B
B ~ B

چیزی به نام AA, AB نداریم

20/

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

در این مسئله، به سبب اینکه در هر مرحله، در هر مرحله، غیر استوکیومتری در انتخاب و انتخاب می‌شود.

$$P_A \quad P_B \quad P_A \quad (1-P_B)$$

$$B \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow B \times 5$$

$$r \times 1 \times r \times 1 \times (1-r)$$

زنجیره‌ها طولانی‌تر می‌شوند.

1
3
5
7
...

$$x_5 = r^2(1-r)$$

$$x_1 = 1-r$$

فقط زنجیره‌هایی با طول فرد داریم.

$$x_2 = 0$$

$$x_3 = r(1-r)$$

$$x_4 = 0$$

$$x_5 = r^2(1-r)$$

$$x_{2k} = 0$$

$$x_{2k+1} = r^k(1-r)$$

اثبات سوال امتحانی

$$\bar{x}_n = \sum_{i=1}^{\infty} i x_i = 1x_1 + 3x_3 + 5x_5 + \dots = \frac{1+r}{1-r}$$

$$\bar{x}_w = \frac{\sum i^2 x_i}{\sum i x_i}$$

معمولاً $\bar{x}_w = \bar{x}_n$ گویند و داده می‌شود

SUBJECT:

Sa Su Mo Tu We Th Fri

DATE: / /

طول‌های فرد به شکل $A \sim A$ ، $B \sim B$ ، $A \sim B$ هستند و زوج به صورت $B \sim A$ هستند.

در نتیجه برای انتهای زوج و فرد x_i ‌های متفاوتی داریم.

x_i زوج؟
فرد؟

اگر در محیط واکشش بخشی از مونومرها بیش از 2 عامل داشته باشند سیستم چند عاملی

گفته می‌شود. $[B-B]$ 2 عاملی 5 مثلاً، $[A-A]$ 3 عاملی 3، $[B \begin{smallmatrix} B \\ A \end{smallmatrix} B]$ 4 عاملی 4

$[A-B]$ 2 عاملی $\frac{f}{2}$ ، $[M-A]$ 1 عاملی N_1

اگر 2 وجه؟ مثلاً 4، N_2 باشد استوکیومتری می‌شود.

$$[A]_0 = 3 \times 3 + 4 \times 1 + 1 \times 1 + 4 \times 1 = 18$$

$$9 \times 1 = 23$$

$$[B]_0 = 5 \times 2 + 0 + 4 \times 3 + 1 \times 1 + 0 = 23$$

استوکیومتری نیست \rightarrow

استوکیومتری

آنرا که A ها با کل B ها برابر باشند هم استوکیومتری

روابط سینتیکی ارتباطی با چند عاملی بودن ندارد.

روابط بلعبر زیر اسفوتیم برای سیستم های چند عاملی
 روابط سنتتیک برای سیستم های شامل مونومرها چند عاملی مشابه با سیستم
 بندی های قبل (استوکیمتری - غیر استوکیمتری - کاتالیزور داخل - کاتالیزور
 خارجی) می باشد.

روابط \bar{X}_n برای سیستم های چند عاملی در شرایط استوکیمتری

$$f_{ave} = \frac{\text{مثال قبل مجموع عوامل}}{\text{تعداد مولکول ها}} = \frac{46}{5+3+4+1+9} = 2,15$$

f_{ave} متوسط گروه های عاملی

$$f_{ave} = \frac{\sum N_j f_j}{\sum N_j}$$

N_j تعداد مولکول های f_j عاملی

$$f_{ave} = \frac{9 \times 1 + 6 \times 2 + 3 \times 3 + 4 \times 4}{9 + 6 + 3 + 4} =$$

چند عاملی ← خطی ← شاخه دار ← شبکه ای

قبل از شبکه ای شدن واکنش ها بین مولکول ها هستند و بعد از شبکه ای شدن واکنش ها

در بین مولکول ها اند. مقدار و اندازه تغییر می کند فقط دانسته اید لا عرض بیش تر می شود

تأخیر واکنش بین مولکول ها است در اثر واکنش مقدار مولکول ها کم و اندازه مولکول

SUBJECT:

Sa Su Mo Tu We Th Fr

DATE: / /

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N}$$

N_0 مقدار مول‌های اولیه
 N مقدار مول‌های موجود

\bar{X}_n متوسط مقدار مونومرها در هر مولکول

$$P_A = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = \frac{N_0 - N}{\frac{\text{مجموع مول}}{2}} = \frac{N_0 - N}{P_{ave} N_0}$$

تا قبل از نقطه‌ای \bar{X}_n باشد مقدار بعد از نقطه‌ای \bar{X}_n به عبارت می‌شود

$$A \rightarrow \frac{P_{ave}}{2} = 1 - \frac{N}{N_0} = 1 - \frac{1}{\bar{X}_n}$$

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - P_{ave}} \quad \text{اگر 2 عامل باشد} \rightarrow \bar{X}_n = \frac{1}{1 - P}$$

$$P_c = \frac{2}{P_{ave}} \rightarrow P \text{ شدن } P \text{ جبرانی}$$

شرط استوکیومتری

مثال: در یک واکنش پلیمریزاسیون مرحله‌ای بین مونومرهای A و B واکنش

به طور همزمان از دو مکانیزم کاتالیزوری ($k' = 2 \text{ lit/mol.hr}$) و خودکاتالیزوری

($K = 2 \text{ mol}^2/\text{mol}^2.\text{hr}^2$) می‌تواند انجام پذیرد. اگر غلظت اولیه مونومرها 1 mol/lit

و در حالت خودکاتالیزوری عامل A نقش کاتالیزور را داشته باشد واکنش ها

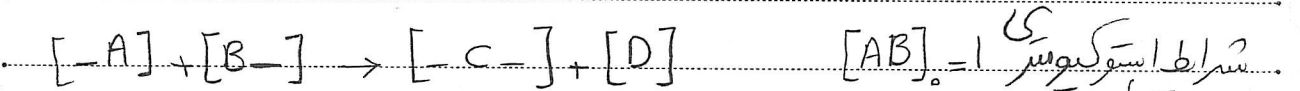
نسبت به عوامل از مرتبه اول باشند.

الف - رابطه ی غلظت مونومر با زمان برابریست آوردید.

ب - زمان لازم برای رسیدن به درجه ی بلعین از اسونیم وزن 100 را بدید.

ج - در صورتی که واکنش تنها از یک مکانیسم پیش رود در هر دو حالت زمان رسیدن به درجه ی بلعین از اسونیم وزن 100 را بدید.

الف



$$\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] + k[A][B][A] \quad [A]_0 = [B]_0$$

$$= k'[A][B] + k[A]^2[B]$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[A]^2 + k[A]^3$$

$$-\frac{dx}{dt} = 2.0x^2 + 2.0x^3$$

$$\int_{x_0}^x -\frac{dx}{x^2 + 1.0x^3} = \int_0^t 2.0 dt = 2.0t$$

انتگرال

$$\left\{ \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} \right) - 1.0 \ln \frac{1+1.0x}{1+1.0x_0} + 1.0 \ln \frac{x}{x_0} \right\} = 2.0t \quad A$$

$$\frac{1}{x} \ln x \ln(x+1.0)$$

$$x = [A], \quad x_0 = [A]_0 = 1$$

1. ب) $\bar{X}_w = 100$

دو عاملی استوکیومتری $\bar{X}_w = \frac{1+P}{1-P} = 100$

$$P = 0,98 = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} \rightarrow [A] = 0,02$$

1. در این بای $[A] = 0,02$ ، افتراض هم $t = 1,6 \text{ hr}$

ج) داخلی استوکیومتری $\left\{ 2K[A]_0^2 + 1 = \frac{1}{(1-P)^2} \right\}$

$\bar{X}_w = 100$ زمان است که $P = 0,98$ شود بنابراین:

$P = 0,98$
 $[A]_0 = 1$
 $t = 6,25$

$K = 200$

$P = 0,98$
 $[A]_0 = 1$
 $K' = 20$
 $K'[A]_0 t + 1 = \frac{1}{1-P}$
 $t = 2,45$

مثال: $K = 100 \text{ lit}^2/\text{mol}^2 \cdot \text{hr}$, $K' = 10 \text{ lit}/\text{mol} \cdot \text{hr}$

اگر کاتالیزور خارجی بعد از یک ساعت به محلول اضافه شود غلظت اولیه

یونوس 1mole و عامل A نقش کا [A] نیز در داخل و واکنش نسبت به عوامل از فرتی

اول باشد

الف رابطه ی غلط یونوس باز کاراید است آورد

ب زمان رسیدن به صورت طرح به واسطه ی فرین 1mole را باید

$$\frac{d[A]}{dt} \begin{cases} K[A]^3 & t < 1hr \\ K[A]^3 + K[A]^2 & t > 1hr \end{cases}$$

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE:

جلسه 6

در یک واکنش پلیمریزاسیون مرحله‌ای بین 4 mol مونومر 3 گامی [AAA]₀

و 6 mol مونومر 2 گامی [BB]₀ که در حضور 6 lit/min خارج داخل $K' = 0,5 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{hr}}$

صورت می‌گیرد و واکنش جانبی به عوامل انفرتیه‌ی اول باشد.

الف - در چه زمانی نسبت به شروع واکنش سیستم اول می‌گردد.

ب - در صورتی که 30 min بعد از شروع واکنش 2 mol مونومر [AA] و 4 mol

مونومر تک گامی [B] به آن اضافه گردد تعیین کنید آیا سیستم اول می‌گردد.

$$[AAA]_0 = 4 \text{ mol}$$

$$[BB]_0 = 6 \text{ mol}$$

پایه

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - P f_{ave}}$$

زمانی سیستم اول می‌شود که $\bar{X}_n = \infty$ باشد و در صورتی که

$$f_{ave} = \frac{3 \times 4 + 2 \times 6}{4 + 6} = 2,4$$

$\bar{X}_n = \infty$ می‌شود که منجر به این است.

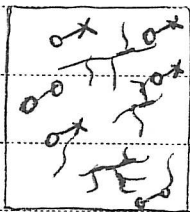
$$2 - P f_{ave} = 0$$

$$P_c = \frac{2}{f_{ave}} = \frac{2}{2,4} = 0,83$$

$$\Rightarrow \frac{1}{1 - P_c} = K' [A]_0 t_c + 1$$

$$\frac{1}{1 - 0,83} = 0,5 \times (3 \times 4) t_c + 1 \Rightarrow t_c = 50 \text{ min}$$

بعد از 3.0 min که مونومرهای جدیدی در رژیم جوش همومرهای (ب) $[AA] = 2 \text{ mol}$
 با عامل کم ریخته که P_{ave} را کاهش می دهد. بنابراین $[B] = 4 \text{ mol}$
 دل شدن را به تأخیر می اندازد.



مونومرهای تک عاملی از یک سر به سر دیگر خنثی و متوقف می کنند.

به طور کلی در مسائلی که وسط کار تغییر در سیستم ایجاد می شود

پس از 3.0 min
 قبل از اعمال تغییر کلی یا امتزاج سیستم را بدست می آورید که چند مول داریم، چند مول کول

در مدت تبدیل و زمان و ...
 $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = K't$ استوکیومتری خارج

بعد از 3.0 min جقدر A و جقدر

B مانده است

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{12} = 0.5 \times \frac{1}{2}$$

چون زمان را بر حسب ساعت داده است $t = \frac{1}{2}$ می شود

$$[A] = 3 \text{ mol}$$

واکنش استوکیومتری است هر جقدر A مصرف می شود پس همان جقدر B مصرف می شود

$$[B] = 6 \text{ mol}$$

پس

پس در کل 6 mol عامل باقی مانده است از 24 mol عاملی که داشتیم

در واکنش ها می بینیم مولکولی از هر واکنش 2 عامل کم می شود و از هر واکنش یک

$$N_0 = 1 \text{ ابتدا}$$

مولکول کم می شود

در واقع 2 مولکول کم شده و یک مولکول باقی مانده $N = 1$

SUBJECT:

Sa Su Mo Tu We Th Fr

DATE: / /

آونق و اکشن هابن مولکول اند $N_2 - N = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$

10 2 12 3 12 3

بدر 30 min یک مول مولکول 6 عامل داریم

$$[AAA BBB] = 1$$

$$[AA] = 2$$

$$[B] = 4$$

$$f_{ave} = \frac{1 \times 6 + 2 \times 2 + 1 \times 4}{7} = 2$$

یک سیستم 2 عامل داریم که بر اساس واکنش $X_n = \infty$ شود

$$\bar{X}_n = \frac{2}{2 - P_c f_{ave}} \rightarrow P_c = \frac{2}{2} = 1$$

در مسائل نه وسط کار به رابطه تغییر می کنند
روش حل اصلی: قبل از اجمال تغییر وضعیت را بررسی کنیم و لحظه ای نه تغییر

$$f_{ave} = \frac{12 + 12 + 4 + 4}{16} = 2 \quad (t = 0)$$

اگر روابط کسر مول برای 2 مولی به صورت زیر باشد

$$x_i = \frac{\exp(-i/5.0)}{\alpha}$$

$$x_i = \beta (0.95)^{i-1}$$

الف) α و β را تعیین کنید

ب) اگر 3 mol از مولی اول با 2 mol از مولی دوم مخلوط گردد \bar{X}_n و \bar{X}_w

یک ساعت بعد از شروع واکنش پلیمریزاسیون مرحله ای مونومرهای به شکل

$[AB]_0$ که در حضور $[A]$ از نوع خارجی ($K' = 9 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{hr}}$) صورت می گیرد 0.25 mol

مونومر 2 عاملی $[BB]_0$ به محط واکنش اضافه می کنیم. اگر غلظت اولیه

مونومر $2 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$ بوده و واکنش هائیک به عوامل از مرتبه ای اول باشند.

الف) رابطه غلظت گروه های عاملی $[A]$ با زمان را بنویسید.

ب) درجه ی پلیمریزاسیون عرضی 1 hr و 2.5 hr بعد از شروع واکنش بدست

آوردید. (جمع را کمتر 1 lit) $[AB]_0 = 2 \frac{\text{mol}}{\text{lit}}$

$[BB]_0 = 0.25 \text{ mol}$ بعد از یک ساعت

قبل از یک ساعت:

شرایط استوکیومتری - خارج مرتبه اول - مونومر 2 عاملی

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = K' t \rightarrow \frac{1}{[A]} - \frac{1}{2} = 9 \times 1 \rightarrow [A] = \frac{2}{19} = 0.105$$

$$\frac{1}{1-p} = K' [A]_0 t + 1 \rightarrow \frac{1}{1-p_{1hr}} = 9 \times 2 \times 1 + 1 \rightarrow p_{1hr} = \frac{18}{19}$$

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$$

$$\bar{x}_w = \frac{1+p}{1-p}$$

بعد از یک ساعت فقط B ریخته و تا قبل از یک ساعت استوکیومتری است.
 که با ریختن B، رابطه ها غیر استوکیومتری می شود بعد از یک ساعت.

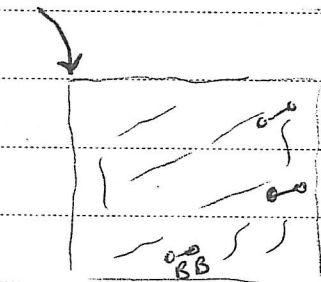
قبل از یک ساعت - الف: $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{2} = 9t$

غیر استوکیومتری - خارج: $\ln \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0} = k'([B]_0 - [A]_0)t$ \star
 (Note: $[A] + ([B]_0 - [A]_0)$ is indicated above the equation)

$\bar{X}_{w, 1hr} = \frac{1 + P_{1hr}}{1 - P_{1hr}} = \frac{1 + \frac{18}{19}}{1 - \frac{18}{19}} = 37$ $[B]_0 - [B] = [A] - [A]_0$

$\bar{X}_{w, 2.5hr} =$

$\left\{ \bar{X}_{n, 1hr} = \frac{1}{1 - \frac{18}{19}} = 19 \right\}$

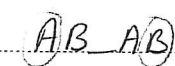


$[A] = 0,15$

$[B] = 0,15$

$\bar{X}_{w, 1hr} = 37$

$\bar{X}_n = 19$



$N = 0,15$

$[BB]_0 = 0,25$

$\rightarrow 0,15$

رابطه \star را می توان به صورت زیر نوشت: $\ln \frac{1-P}{1-2P} = k'([B]_0 - [A]_0)t$
 (Note: $0,15$ is written below the equation)
 $\ln \frac{1-0,75}{1-1,5} = k'([B]_0 - [A]_0)1,5hr$
 $0,15 + 2 \times 0,25 = 0,155 \rightarrow \{P = 0,752\}$

$$\bar{x}_{n, 2,5 \text{ hr}} = \bar{x}_{n, 1} \times 2,55 = 39,6$$

19 $\rightarrow 0,1,5$

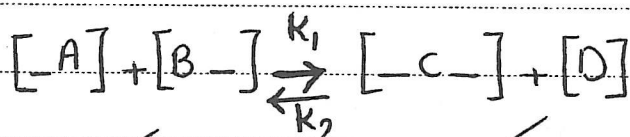
1 \rightsquigarrow 0/025

$$\bar{x}_{n, \text{mix}} = \frac{0,1 \cdot 5}{0,1 \cdot 5 + 0,0 \cdot 25} \times 19 + \frac{0,0 \cdot 25}{0,1 \cdot 5 + 0,0 \cdot 25} \times 1$$

$$\left\{ \bar{x}_{n, \text{mix}} = 15,54 \right\}$$

7,

والنفس حايه



۲۲
۱. اثر و نقش در التورسیت: انجام شود D از محیط و نقش خارج می شود و نقش به

صورت رفت و برگشت انجام می شود

النسبة ابتدائي - بالنيو خارجي

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

$$*** [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B] = [C]_0 - [C] = [D]_0 - [D]$$

برای واکنش های تعادلی یک نقطه تعادل داریم که در نقطه تعادل سرعت واکنش رفت

با سرعت واکنش برگشت برابر می شود. وقتی به نقطه تعادل می رسم خلقت اجزایی

که در محیط واکنش داریم همگی ثابت می شود

$$P_A = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0} = 1 - \frac{[A]}{[A]_0}, P_B = \frac{[B]_0 - [B]}{[B]_0}, \gamma = \frac{[A]_0}{[B]_0} \rightarrow \text{مورد کثیر}$$

$$e: \text{در نقطه تعادل} \quad -\frac{d[A]}{dt} \Big|_e = 0 \rightarrow k_1 [A]_e [B]_e = k_2 [C]_e [D]_e$$

$$k = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]_e [D]_e}{[A]_e [B]_e}$$

$$P_{Ae} = \frac{[A]_0 - [A]_e}{[A]_e} = \frac{[A]_0}{[A]_e} - 1 \rightarrow \frac{[A]_e}{[A]_0} = \frac{1}{1 - P_{Ae}}$$

$$k = \frac{P_A^e P_B^e}{(1 - P_A^e)(1 - P_B^e)}$$

$$P_A = P_B = P \quad \text{استوکیومتری} \quad \left\{ \begin{array}{l} k = \frac{P_e^2}{(1 - P_e)^2} \end{array} \right.$$

$$P_B = r P_A = r P \quad \text{غیر استوکیومتری} \quad \left\{ \begin{array}{l} k = \frac{r P_e^2}{(1 - P_e)(1 - r P_e)} \end{array} \right.$$

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

موجودہ دو عاملی باس

$$\bar{X}_n^e = \frac{1}{1-P_e}$$

اسٹوکیومتری

موجودہ جزو عاملی

$$\bar{X}_n^e = \frac{2}{2-P_e f_{ave}}$$

دو عاملی غیر اسٹوکیومتری

$$\bar{X}_n^e = \frac{1+r}{1+r-2rP_e}$$

رابطہ اسٹوکیومتری

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

باوجود رابطہ ***

[A]

[A]₀ - [A]

[A]₀ - [A]

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_2 ([A]_0 - [A])^2$$

دو طرفہ k_2

$$\frac{k_1}{k_2} = K$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{K[A]^2 - ([A]_0 - [A])^2} = \int_0^t K_2 dt$$

$$\frac{\sqrt{K}}{2} \ln \frac{\frac{[A]_0}{[A]} + \frac{[A]_0}{[A]} - 2}{\frac{[A]_0}{[A]} - \frac{[A]_0}{[A]}} = K_1 [A]_0 t$$

برای محاسبه P_e که در رابطه بالاست:

$$K = \left(\frac{P_e}{1-P_e} \right)^2 \rightarrow \sqrt{K} = \frac{P_e}{1-P_e} \rightarrow P_e = 1 + \frac{1}{\sqrt{K}}$$

و به عبارتی

$$\sqrt{K} + 1 = \frac{1}{1-P_e} \rightarrow \bar{X}_n^e = \sqrt{K} + 1$$

در صورتی که مونومرها و عواملی باشند.

$$P = 1 - \frac{[A]}{[A]_0} \rightarrow \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1-P}$$

$$\frac{\sqrt{K}}{2} \ln \frac{\frac{1}{1-P_e} + \frac{1}{1-P} - 2}{\frac{1}{1-P_e} - \frac{1}{1-P}} = k_1 [A]_0 t$$

صورت دیگر رابطه *

فرض: مونومرها و عواملی هستند.

$$\frac{\sqrt{K}}{2} \ln \frac{\bar{X}_n^e + \bar{X}_n - 2}{\bar{X}_n^e - \bar{X}_n} = k_1 [A]_0 t$$

استوکیومتری - عواملی که تأثیر جزئی دارند

محاسبه

مثال: در یک واکنش پلیمریزاسیون مرحله‌ای بین مونومرهای به شکل $[AB]$ واکنش

30 min در محلول بسته انجام می‌گیرد. سپس با باز شدن درب، اکسور اجازه خروج

جزء فرا داده می‌شود. و واکنش به مدت 30 min دیگر ادامه می‌دهد. اگر

غلظت اولیه مونومر 1 mol/l و ثابت سرعت 125 l/mole.hr و ثابت سرعت

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

برای $K_2 = 0.05 \frac{\text{lit}}{\text{mole} \cdot \text{hr}}$

الف - درجه اولی از اسید عددی و وزن نیم ساعت بعد از شروع واکنش را

تعیین کنید.

ب - درجه اولی از اسید عددی و وزن یک ساعت بعد از شروع واکنش تعیین

$[AB]_0 = 1 \rightarrow [A]_0 = 1$
 $\rightarrow [B]_0 = 1$

$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{125}{0.05} = 2500$

$\bar{X}_n^e = \sqrt{K} + 1 = \sqrt{2500} + 1 = 51 \quad t = \infty$

$t \rightarrow \infty \Leftrightarrow \bar{X}_n \rightarrow \bar{X}_n^e$

$\frac{\sqrt{K}}{2} \ln \frac{\bar{X}_n^e + X_n - 2}{\bar{X}_n^e - X_n} = K_1 [A]_0 t$

با $\sqrt{K} = 51$ و $K_1 = 0.5 = \frac{1}{2} \text{ hr} = 30 \text{ min}$

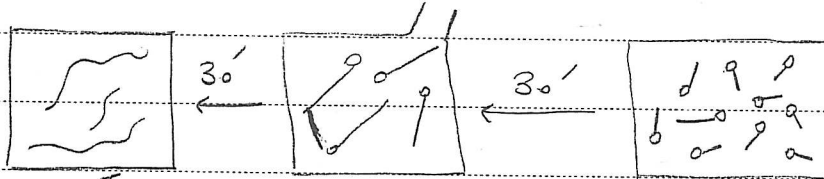
برای اولی ساعت اندازه گیری شود چون K را بر حسب hr بداد است

$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - P_{30'}} = 43.14 \rightarrow P_{30'} = 0.977$

$\bar{X}_{n_{30'}} = 43.41 \rightarrow [A]_{30'} = 0.023$

$\bar{X}_w = \frac{1 + P}{1 - P}$

استوکیومتری



طول زنجیره ها
 طول زنجیره ها
 استوکیومتری - (دو عاملی)
 2,44
 43,41
 واکنش در محیط باز
 (2,44 x 43,41)

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

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

واکنشی که از ابتدا محیط
 واکنش معکوس باز باشد.

$$\bar{x}_n = k_1 [A]_0 t + 1$$

125 0.23 0.5

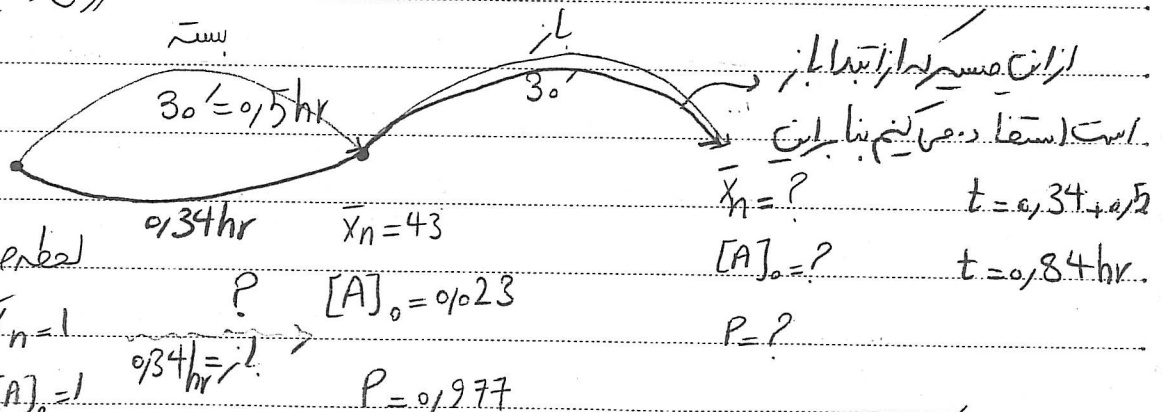
$$\bar{x}'_{n30} = 2,44$$

$$x_{n4hr} = 2,44 \times 43,41 = 105,92 \rightarrow p = 0,990$$

$$\bar{x}_w = \frac{1+p}{1-p}$$

دو عاملی - استوکیومتری

روشنی در



فرض می کنیم واکنشی از ابتدا در محیط باز انجام شود باز این از
 جدول * درست صفر استقامت دو مرتبه

برای این حالت فرض بکنیم واکنش از ابتدا در خط بسته \rightarrow

$$\frac{\sqrt{k}}{2} \ln \frac{\bar{x}_n^e + \bar{x}_n - 2}{\bar{x}_n^e - \bar{x}_n} = k_1 [A]_0 t$$

از ابتدا در خط باز \rightarrow \star $\bar{x}_n = k_1 [A]_0 t + 1$

واکنش در خط باز سریعتر پس می رود اما در خط بسته واکنش برگشت داریم و به تعادل

ص. رسم \rightarrow $4.3 = 125 \times 1 \times t + 1 \rightarrow \{ t = 0.34 \text{ hr} \}$

$$\bar{x}_n = 125 \times 1 \times 0.34 + 1 = 1.06$$

مثال در یک واکنش نامعکس مرحله ای بین 2 مول مونومر 3 عاملی [AAA]

و دو مول مونومر 2 عاملی [AA] و 5 مول مونومر 2 عاملی [BB]

که در حضور کاتالیزور خارجی و در خط بسته انجام می شود در صورتی که ثوابت

سرعت واکنش رفت $k_1' = 4 \text{ lit/mole.hr}$ و برگشت $k_2' = 0.1 \text{ lit/mole.hr}$ باشد

و واکنش هائست به عوامل از فرجه ای اول تعیین کنند

الف - آیا در حالت بسته سیستم به صورت اول در می آید یا خیر؟

ب- در مدت 30min واکنش بعد از شروع واکنش

ج- اگر غرض بر اکتور 30min بعد از شروع واکنش بازنگری در خصوص بعد سیستم کنترل کامل ما

$$[AAA]_0 = 2 \times 3$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{4}{0.01} = 400$$

می شود

$$[AA]_0 = 2 \times 2$$

واکنش استوکیومتری است

$$[BB]_0 = 5 \times 2$$

(الف)

$$P_c = \frac{2}{f_{ave}} \quad \text{و} \quad (\bar{X}_n = \infty) \quad \text{در دو طرف های جداگانه}$$

$$\sqrt{K} + 1 = \frac{1}{1 - P_e} \quad \text{و} \quad (e = \text{و ضعیف تار}) \quad \text{محاسبه}$$

$$\left\{ P_e = 0.952 \right\} \quad \text{و} \quad \sqrt{400} + 1 = \frac{1}{1 - P_e}$$

$$f_{ave} = \frac{10 + 10}{9} = \frac{20}{9} = 2.22 \quad \text{و} \quad P_c = \frac{2}{2.22} = 0.90$$

$$P_c < P_e \quad \text{و} \quad \text{بیشتر می شود}$$

$$400 \leftarrow \frac{\sqrt{K}}{2} \ln \frac{\frac{1}{1-P_e} + \frac{1}{1-P} - 2}{\frac{1}{1-P_e} - \frac{1}{1-P}} = K_1 [A]_0 t \quad \text{و} \quad \left\{ P = 0.938 \right\} \quad \text{ب}$$

$\frac{20}{21} \leftarrow \frac{1}{1-P_e}$ $10 \leftarrow \frac{1}{1-P}$ $0.5 \leftarrow$

$$P > P_c \quad \text{و} \quad \text{ج- قبل از باز شدن در برابر اکتور سیستم کنترل شده است}$$

30'

30' بسته

$$\frac{1}{1-P} = K_1 [A]_0 t + 1$$

0.17 0.85 0.90
 1 2 3
 0.37

بلایر نیواسون زنجیری

موتورهای کمبروش بلایر نیواسون زنجیره ای تهیه می شوند دارای ساختار

غیر اشباع هستند ولی در بلایر نیواسون فرکانس موتورهای دارای کمبروش هستند

در بلایر نیواسون زنجیره ای در کنار موتور یک خازن شروع کننده داریم

در بلایر نیواسون فرکانس فقط یک واکنش متباین می شود اما در زنجیره ای

مارتیک واکنش نداشتیم بلکه 4 دسته واکنش داریم:

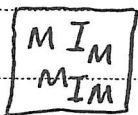
1 شروع

2 انتشار (درشد)

3 اختتام (پایان)

4 جانب

بلایر نیواسون زنجیره ای سه موتور دارای ساختار غیر اشباع M



شروع کننده I

این سیستم خود به خود نمی تواند بلایر نیواسون شروع واکنش بپذیرد انرژی

به سیستم داده شود مانند حرارت یا الکترون یا انرژی در اثر این انرژی شروع کننده شروع

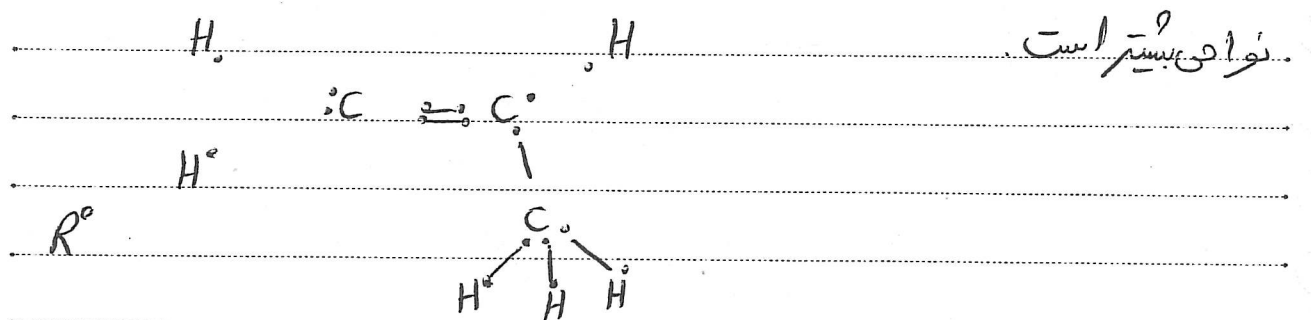
می کنند به جز به کردن

شروع کننده ها معمولاً ترکیباتی هستند که در گروه های خود پیوندهای ضعیف دارند
با پیوسته شدن این پیوندهای ضعیف را در یک آلان از ایا جی در شود در غلیظ از موارد را در یک آلان ها
آزاد شده صبابه هستند.

مشخصه را در یک آلان این است که ترکیب بسیار فعال و یا ایدار است به همین علت
می خواهد هر چه سریعتر واکنش دهد.

الکترون و پلین را به عنوان یک مونومر نگاه کنیم و e های لایه آخر آن را نشان
دهیم پس 18 الکترون (e) در تراز آخر اتم های آن وجود دارد محتمل ترین اتفاقی

که برای را در یک آلان می افتد این است که به سوراخ مونومر به بود یک الکترون می خواهد
یکی از 18 الکترون را بگیرد و یا ایدار شود را در یک آلان باید یکی از این پیوندها را بشکند و پیوند
ضعیف تر زودتر می شکند. مسافت هایی که الکترون های بیشتری را در احتمال جابه آید آن

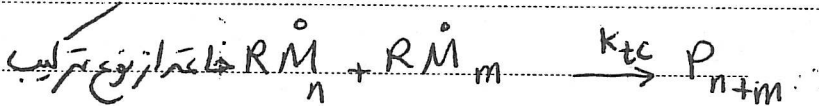
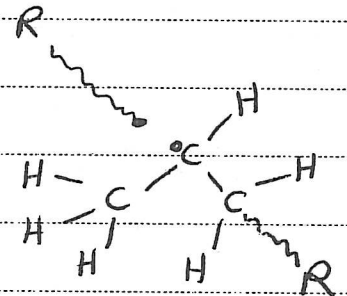
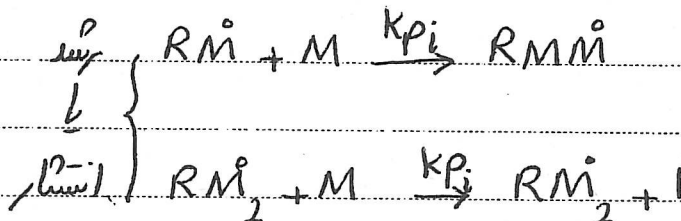
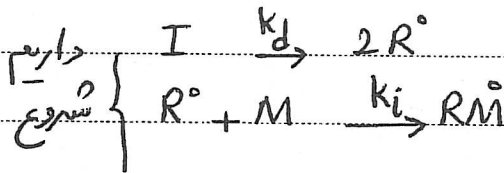
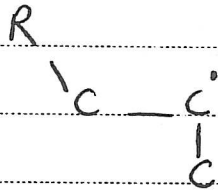


SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

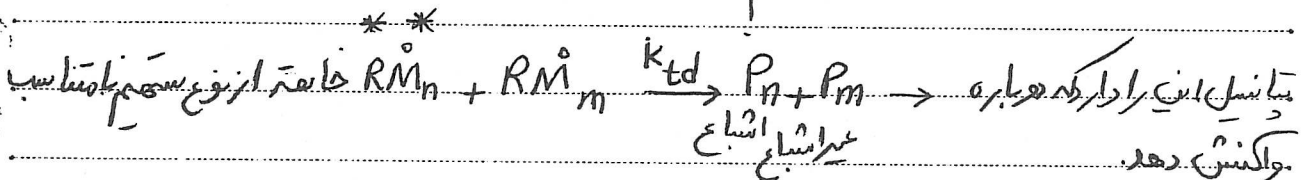
DATE: / /

پیوند نوع دوم ضعیف تر است - راحت تر شکسته می شود پس می شود



برای یک رادیکال واکنش مطلوب تر یا ایده آل تر واکنش باید رادیکال دیگر است که در

این صورت هر دو باید می شوند ؟



رادیکال ها چون در ابتدا نبودند در انتها هم نیستند اجزای واسطه نامیده می شوند

در پلیمریزاسیون های مرحله ای علاوه بر این سیستم ولی در پلیمریزاسیون های زنجیره ای

مرحله ای اعتنا هم داریم

از منظر رادیکال واکنش های ماسری هستند اما نظر تولید پلیمری موازی به ترکیب از

حالت سری و موازی داریم

رابطه سینتیکی

فرض می کنیم تمامی واکنش ها ابتدایی هستند

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d [I]$$

2 شروع کند تولید می شود

$$+ \frac{d[R^\circ]}{dt} = 2k_d [I] - k_i [R^\circ][M]$$

* \dot{M} (R) (کار می گذاریم)

$$\frac{d[R\dot{M}_i]}{dt} = -k_{p_i} [R\dot{M}_i][M] + k_{p_{i-1}}$$

$\rightarrow [(\sum R\dot{M}_i)]$

$$[R\dot{M}_{i-1}][M] - (k_{tc} + k_{td})[R\dot{M}_i]$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_i [R^\circ][M] + \sum k_{p_i} [M][R\dot{M}_i]$$

در این جا به ازای دور رادیکال آزاد دو پلیمر تولید می شود *

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{2} \sum k_{tc_{m,n}} [R\dot{M}]_n [R\dot{M}]_m + \sum k_{td_{m,n}} [R\dot{M}]_n [R\dot{M}]_m$$

چون به ازای دور رادیکال آزاد یک پلیمر تولید می شود

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

این معادلات را می توان همزمان با هم حل کرد (به علت تعداد کم اونس که دارند).

ضریب های ساده شوونده در تپرمی گیریم.

مجموع کل اسیال ها را $[M]$ در تپرمی گیریم.

$$* [M] = \sum_{i=1}^{\infty} [RM_i] + [R^0]$$

$$[P] = \sum [P_i] + \sum [P_i^-]$$

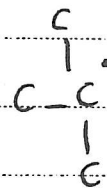
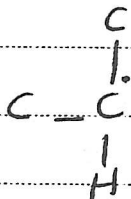
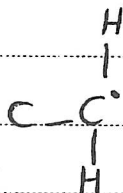
برای K ها چون یک طرف مونوس و طرف دیگر اسیال است می توان K ها را با هم در

تپرم گرفت

فرهنگ زنجیره وار!

واکنش زیر یک مولکول (یا اسیال یا یک گروه عاملی) مستقل از طول زنجیر است.

اسیال نوع اول ترین آن به یک کربن دیگر متصل است



دو

سه

هم

هم

به لحاظ فعالیت یا واکنش

نوع اول < نوع دوم < نوع سوم

زیرا

به لحاظ پایداری

اول > دوم > سوم

$k_p = k_{p_1} = k_{p_2} = \dots$ طبق فرضیه ی زنجیره وار (زنجیولند)

$$k_{tc} = \dots$$

$$k_{td} = \dots$$

حالت ساده شده ی معادلات با استفاده از فرضیات گفته شده:

در اولی و دومین شود

$$- \frac{d[M]}{dt} = (k_{tc} + k_{td}) [M]^2 - 2k_d [I]$$

در اولی و دومین شود

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} [M]^2 + k_{td} [M]^2$$

$$- \frac{d[M]}{dt} = k_i [R^\bullet][M] + k_p [M][M^\bullet]$$

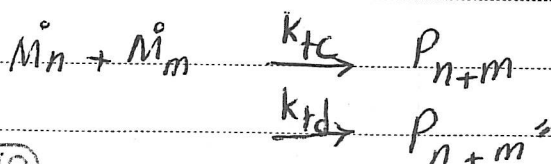
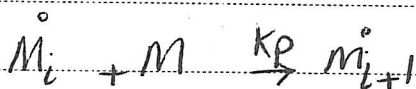
$$+ \frac{d[R]}{dt} = 2k_d [I] - k_i [R][M]$$

$$- \frac{d[I]}{dt} = k_d [I]$$



اینجا اسفند زنجیره ای

3 مرحله ای اصلی داریم



SUBJECT:

Sa Su Mo Tu We Th Fr

DATE: / /

چهار بار افتد درمالنس وجود دار که غلفت آنها را با زبان می توانیم درک و واکنش بنویسیم

[I] روابط سینتیک

[M]

$$[M] = [R^\bullet] + [M]_i$$

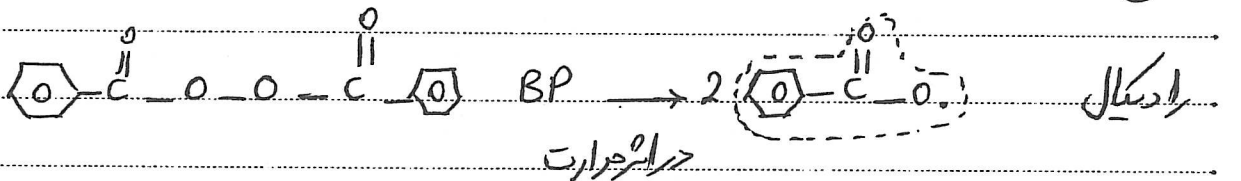
$$[P] = \sum [P]_i + \sum [P_i]$$

انواع شروع کننده ها

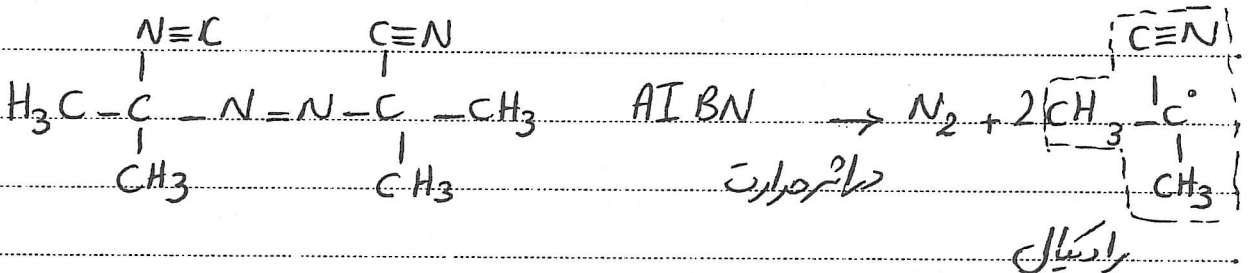
1- اکسیدها که در آنها پیوند $R-O-O-R'$ ضاعده می کنیم

2- آزو ترکیباتی هستند که در آنها $R-N=N-R'$ ضاعده می کنیم

رایج ترین در اکسیدها که در صنعت استفاده می شود بنزوپیل و اکسید من باشد



و معروف ترین آزو سیس ایزوبوتیل نیتریل من باشد

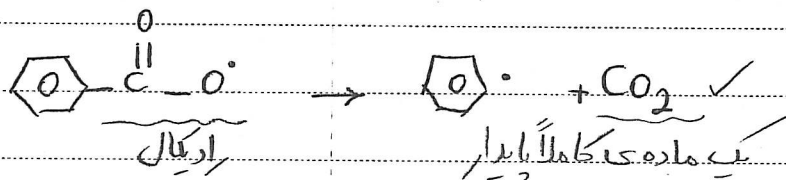
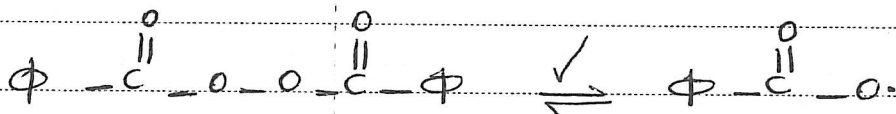


رادیکال ها ترکیبات بسیار فعال و ناپایدار هستند

در انقور، پلیمرزاسونیم محقق ترین واکنشی که اتفاق می افتد این است که رادیکال به سبب رانغ موقوعه برود تا باید شروع و یک رادیکال دیگر تشکیل این کار ادامه پیدا کند تا به مطلوب ترین واکنش یعنی یک رادیکال با رادیکال دیگر واکنش دهد (حوا) رادیکال ها در محیط واکنش کم هستند

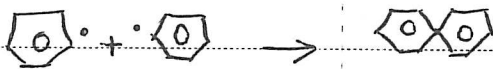
در خیلی از موارد رادیکال قبل از واکنش با موقوعه ممکن است خودش دچار واکنش ها جانبی شود

واکنش های جانبی در هر حلهای شروع

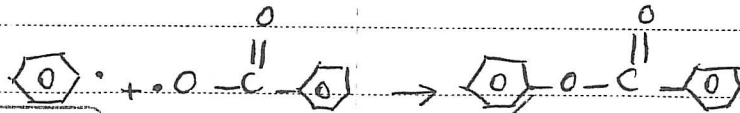


ه رادیکالی فعال تر است واکنشی که مواد اولیه آن پایدارتر باشد محتمل تر است

ه رادیکالی از ه رادیکالی پایدارتر است



این دو ترکیب دیگر



پروکسی است

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

در بحث پلیریزاسیون انتظار داریم شروع کننده ای که به ارجاع تبدیل شد 2 تا ارجاع

برگردد که به هم بچسبند و زنجیر پلیری پس هر یک شروع کننده باید آخره کار یک

یا دو زنجیر پلیری به هم بدهد.

برای اندک اثر و اکشن های جانبی را در عبارات همان لحاظ کنیم از ضرب کارایی شروع

کننده استفاده می کنیم. در حالت کلی ۲ تا پس از دما می باشد برای شروع کننده ها مختلف

مقاومت است.

۲ جنبی از شروع کننده ها که در اکشن پلیریزاسیون شرکت می کند (شروع کننده بعد از

تجزیه به ارجاع می رانند و گاه نه موقوفه می رود)

۲ [I] میزان شروع کننده موثر

اثر قفس هم بیانگر و اکشن ها جانبی مرحله شروع است، مرحله ای که اینها دارند تجزیه

می شوند

در جنبی از سیستم ها به طور خاص حلال موثر شروع کننده ای خاص را حاضر می کند

وقتی I تجزیه می شود مولکول های حلال مانع از آن می شوند I باید به حال موجود
 بروند که کارایی شروع کرده را کاهش می دهند به باعث تشدید واکنش های جانبی
 مرحله ای شروع می شوند!

محاسبه رابطه برای شروع کرده: فرض می کنیم تمام واکنش ها ابتدایی هستند

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d [I]$$

$$\Rightarrow \int \frac{d[I]}{[I]} = \int -k_d dt \Rightarrow \ln \frac{[I]}{[I]_0} = -k_d \cdot t$$

$$\Rightarrow [I] = [I]_0 \cdot e^{-k_d \cdot t}$$

نیم عمر به نصف ماده واکنش می دهد $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{0.693}{k_d} \quad \text{نیم عمر به شروع کرده}$$

با توجه به نیم عمر برای سارگی 2 حالت فرض می کنیم:

1. نیم عمر طولانی است اگر نیم عمر در مقایسه با زمان واکنش زیاد باشد $t_{1/2} \gg t_R$

2. نیم عمر کوتاه است اگر نیم عمر در مقایسه با زمان واکنش کم باشد $t_{1/2} \ll t_R$

SUBJECT:

Sa Su Mo Tu We Th Fr

DATE: / /

اگر نیم عمر طولانی باشد (5hr) واکسن ما 1hr باشد یعنی بعد از 5hr شروع کنند ما

نصف می شود.

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d \cdot \frac{0.693}{5hr}} \rightarrow [I] = 0.87 [I]_0 \approx [I]$$

وقتی در مسئله ای اشاره می شود که نیمه عمر طولانی است برای سادگی در ادامه ی بحث

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d \cdot t} \quad [I] \approx [I]_0 \text{ فرض می کنیم اما اگر این فرض را نزنیم}$$

مرحله ی انتشار

متقوا از مرحله ی انتشار در واکسن و سایر نیز اسون این است که یک اخیال به باند دو

گانه مونومر می خورد و تولید یک اخیال با طول نیز گتری کند. همانند فضای تعیین کنند

میزان پیشرفت واکسن به یک جهت است.

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_p [M] \sum [M^\bullet]_i + k_i [M] [R^\bullet] \approx k_p [M] [M^\bullet] \quad \text{فرض خیر دار}$$

وقتی یک زنجیر با ۱۰۰۰ مونومر داشته باشیم ۱۰۰۰ مونومر در مرحله ی اول (شروع) (R)

صرف شده، ۹۹۹ ما بقی دیگر در مرحله ی انتشار صرف شده اند. چون اسم واکسن

پایه نیز اسون است و یک در ۱۰۰۰ می توان از قسمت شروع صرف مونومر

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][\dot{M}]$$

صرف تفکر کرد

خود $[\dot{M}]$ متغیر است و تابعی از زمان می باشد چون $[\dot{M}]$ ثابت نیست.

نمی توان براحتی تفکیک کرد و انتگرال گیری را انجام داد.

یک معادله ای در غیر انشیل داریم (چون به صورت صریح نوشته شده) که در آن دو مجهول

داریم. برای $[\dot{M}]$ یک معادله ای در غیر انشیل جداگانه می نویسیم.

$$+d\frac{[\dot{M}]}{dt} = 2k_d[I] - k_{tc}[\dot{M}]^2 - k_{td}[\dot{M}]^2$$

$$= 2k_d[I] - (k_{tc} + k_{td})[\dot{M}]^2 \quad \rightarrow *$$

برای حل این معادله از تفکیک استفاده می کنیم اگر معادله ای بالا را حل کنیم $[\dot{M}]$ را بر

$$[\dot{M}] = f(t) \quad \text{حسب زمان بدست آورده ایم}$$

فرصت حالت شبه پایدار SSA

در خیلی از واکنش ها این فرصت برابر چیزی از واکنش استفاده می شود که در ابتدا

و انتهای واکنش وجود ندارد (جز واسطه) سپس برای جز واسطه می توان از فرصت

شبه پایدار استفاده کرد

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

بجز اختلالات اولیه و انتهایی و آنست می توان گفت سرعت تولید مصرف جزو اسطه
 با هم برابر است.

سرعت مصرف را دنبال = سرعت تولید را دنبال $\frac{d[M]}{dt} = 0$ طبق فرضیه ی SSA

* $[M] = \left(\frac{2K_d [I]}{k_{tc} + k_{td}} \right)^{1/2}$ را بر حسب غلظت جز شروع کننده ی اسطه می کنیم

? $[M] = \sqrt{\frac{2K_d}{k_{tc} + k_{td}}} f^{1/2} [I]_0^{1/2}$ نه به طولانی

نه به کوتاه $[M] = \sqrt{\frac{2K_d}{k_{tc} + k_{td}}} f^{1/2} [I]_0^{1/2} e^{-\frac{k_d t}{2}}$

محاسبه ی غلظت مونومر با غلظت مقبوضه :

$$\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{-d[M]}{dt} = \int_0^t k_p [M] dt$$

* غلظت نه به به حساب زفا در نه به به طولانی

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \sqrt{\frac{2K_d}{k_t}} [I]_0^{1/2} t$$

$$[M] = [M]_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{2k_p^2 k_d}{k_t}} [I]_0^{1/2} t\right)$$

فصلت $\Rightarrow \int_{[M]_0}^{[M]} \frac{-d[M]}{[M]} = \int_0^t k_p [M] dt$

$$\Rightarrow \ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} [I]_0^{1/2} \left(\frac{-2}{k_d} e^{-\frac{k_d t}{2}} + \frac{2}{k_d} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[M]_0}{[M]} = 2 \sqrt{\frac{k_p^2}{k+k_d}} [I]_0^{1/2} \left(1 - e^{-\frac{k_d t}{2}} \right)$$

* فصلت \Rightarrow $\frac{d[M]}{dt} = -k_p [M] \Rightarrow [M] = f(t)$

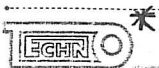
$$[M] = [M]_0 \exp \left[-2 \sqrt{\frac{2k_p^2}{k+k_d}} [I]_0^{1/2} \left(1 - e^{-\frac{k_d t}{2}} \right) \right]$$

درست نیست، باید $\frac{d[P]}{dt}$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{2} k_{tc} [\dot{M}]^2 + k_{td} [\dot{M}]^2 \Rightarrow \frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \right) [\dot{M}]^2$$

$$\Rightarrow \frac{d[P]}{dt} = \left(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \right) \frac{2fk_d [I]}{(k_{tc} + k_{td})} * \frac{2fk_d [I]}{k_{tc} + k_{td}}$$

فصلت $\Rightarrow [I] = [I]_0$ (1)



فصلت $\Rightarrow [I] = f(t)$ (2)

SUBJECT:

Sa Su Mo Tue Wed Thu Fri

DATE: / /

$$(1) \rightarrow [P] = \left(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \right) \frac{2 f k_d [I]_0}{k_{tc} + k_{td}} t$$

$$(2) \rightarrow [P] = \left(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \right) \frac{2 f k_d [I]_0}{k_{tc} + k_{td}} \cdot \frac{1}{k_d} (1 - e^{-k_d t})$$

جمله جبرانی

و بعضی از اسفند زنجیره‌ای

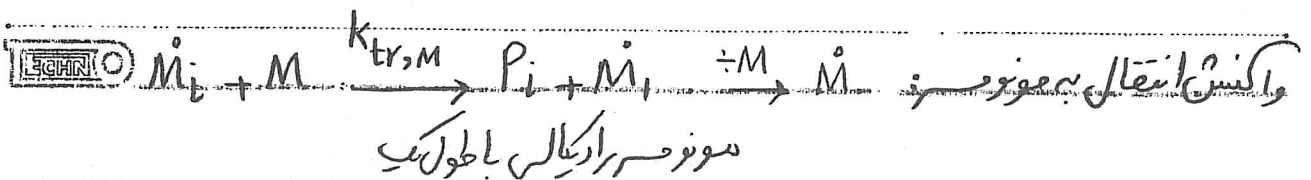
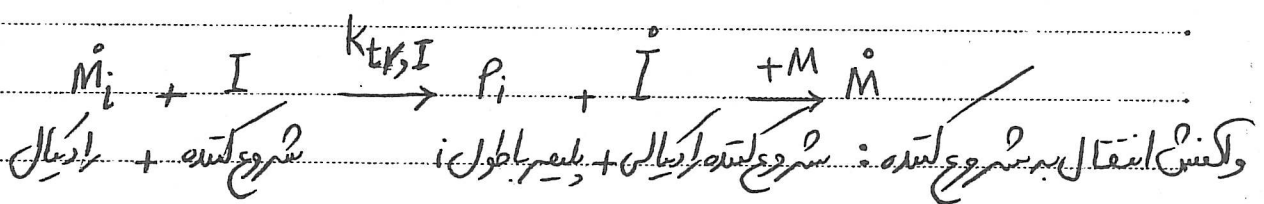
واکنش‌های جانبی انتقال

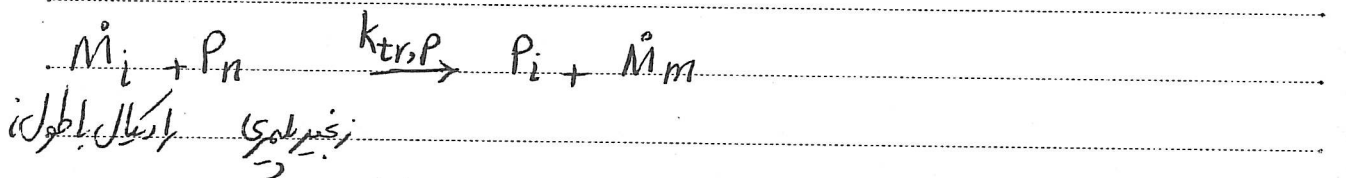
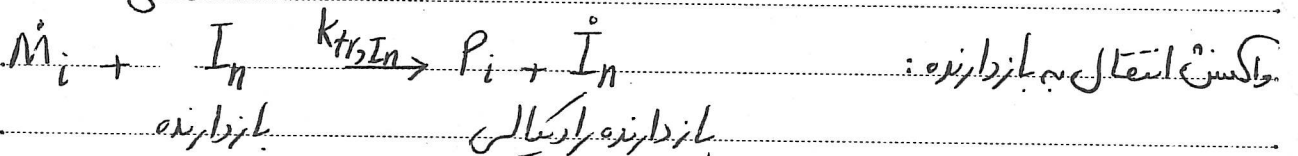
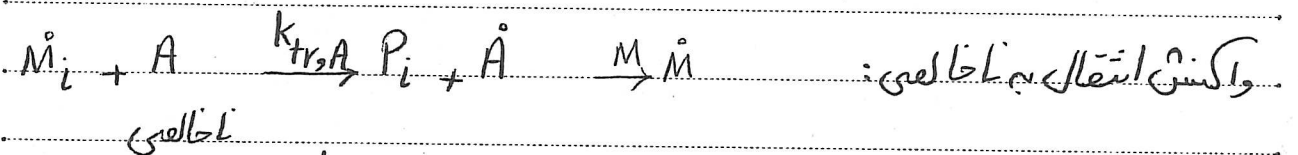
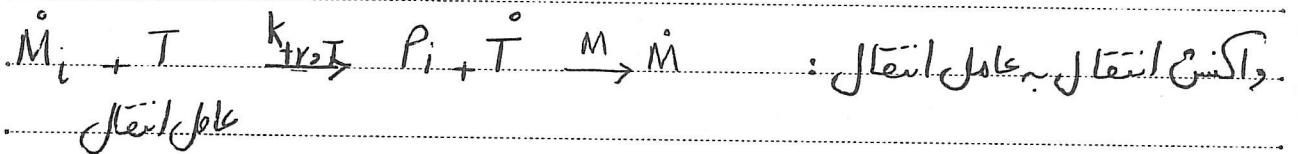
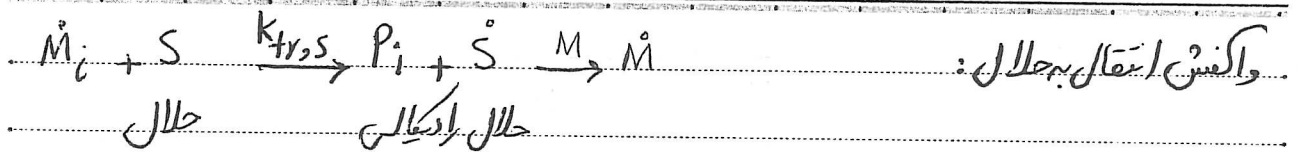
علت وقوع چنین واکنش‌های جانبی وجود رادیکال است که ترکیبی بسیار فعال و بسیار

ناپایدار است پس با وجود چنین ترکیبی انتظار می‌رود واکنش‌ها را در کم‌البت

هر واکنشی که باعث شود رادیکال‌ها ناپایدار شود احتمال وقوع بعضی واکنش‌ها

بسیار کم و بعضی کمتر است





بلای با طول n (P_n) هرگاه واکنشی می‌شود \dot{M}_m

$$-\frac{d[I]}{dt} \quad \text{سرعت مصرف شوک کننده} \quad -\frac{d[M]}{dt} \quad \text{سرعت مصرف مونومر}$$

$$+\frac{d[P]}{dt} \quad \text{سرعت تولید پلیمر}$$

سرعت واکنش بلای زنجیره‌ای زیاد شده یعنی سرعت مصرف مونومر بیشتر شده

به طور خاص متغیر از سرعت واکنش بلای زنجیره‌ای R_p سرعت مصرف مونومر می‌باشد

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p [\dot{M}][M] + k_i [R][M] = k_p [\dot{M}][M]$$

صرف نظر

می خواهیم بین واکنش های انتقال روی R_p و روی خواص (\bar{X}_n) چه آثیری می گذارد.

واکنش های انتقال به روی غلظت مونومر آثیری ندارند فقط واکنش انتقال

به مونومر آثر دارد.

واکنش های انتقال به روی $[M]$ آثیری ندارد چون در تمام واکنش ها انتقال هم

معرف می شوند هم تولید منتهی با تغییر خاصیت ارجیال فقط در واکنش انتقال به

باز دارند خاصیت ارجیال تولید شده با ارجیال واکنش دهنده بسیار متفاوت است پس

واکنش ها انتقال روی R_p آثیری ندارند.

باز دارند هائیکه با سرعت تولید واکنش می دهند و سبب خفشی

شدن ارجیال می شوند و خوششان تبدیل به یک ارجیال پایدار می شوند

$$K_p [M] [M] = R_p$$

آب شروع مجدد K_a

3 حالت کلی در نظر می گیریم: R_p کم می شود $K_a \ll K_p$

R_p بدو تغییر $K_a \approx K_p$

R_p افزایش ناچیز $K_a \gg K_p$

اگر ثابت شروع مجدد کوچک باشد یعنی اسیال به موزون بر خورد کرده و در سطح
به باز دارند به خورد می کند به یکی از اسیال های ماحذف شده یعنی اسیال
به وجود آمده دیگر نمی تواند واکنش دهد.

پیش فرض واکنش انتقال واکنش انتشار است واکنش انتقال یک رقیب برای پیشرفت
واکنش انتشار است در نتیجه ثابت آنها را با هم مقایسه می کنیم

$$k_{tr} \ll k_p$$

$$k_{tr} \approx k_p$$

$$k_{tr} \gg k_p$$

1/ $k_{tr} \ll k_p, k_a \gg k_p \Rightarrow$ اقتراستی اجزیه سرعت

2/ $k_{tr} \gg k_p, k_a \gg k_p \Rightarrow$ اقتراستی قابل توجه سرعت

3/ $k_{tr} \ll k_p, k_a \ll k_p \Rightarrow$ فرآیند کندتر کاهش سرعت کاهش متوسط سرعت

4/ $k_{tr} \gg k_p, k_a \ll k_p \Rightarrow$ کاهش خیلی کم سرعت

من خواهم بدانم واکنش های انتقال در طول زنجیره پلیمری می گذارند

واکنش انتقال در مسیر رشد مانند صیغی عمل می‌کند و بجای اینکه زنجیری با طول

1000 بینیم زنجیر با طول 10 که خیلی کوتاه‌تر است و در نتیجه عامل انتقال بسته باشد.

طول زنجیرها توانسته است $k_{tr} \gg k_p$

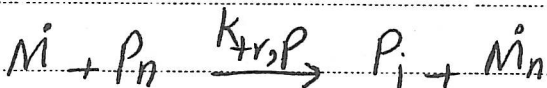
واکنش‌های انتقال \bar{X}_n با طول زنجیرها توانسته می‌کند یک اصل کلی

هرگاه حالت $k_{tr} \gg k_p$ تغییرات شدید \bar{X}_n

$k_{tr} \ll k_p$ تغییرات ناچیز

$k_{tr} \approx k_p$ تغییرات مشابه در بین اما شدید نیست

انتقال به پلیمری \bar{X}_n تأثیر ندارد اما روی \bar{X}_n تأثیر دارد.



واکنش انتقال به پلیمر \bar{X}_n تغییرات دهد ولی در اندک اعضاء می‌کند.

واکنش انتقال به پلیمر باعث می‌شود از زنجیرها حالت شاخه‌ای پیدا کنند.

LDPE یک پلیمر به شدت شاخه‌ای است و مانع از کاهش کریستالیزاسیون می‌شود.

چون واکنش انتقال به پلیمر در آن زیاد رخ می‌دهد به شدت شاخه‌ای نیست.

40/

Subject:

Year:

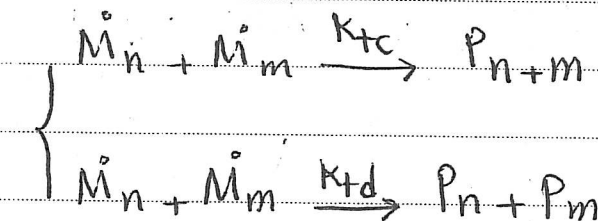
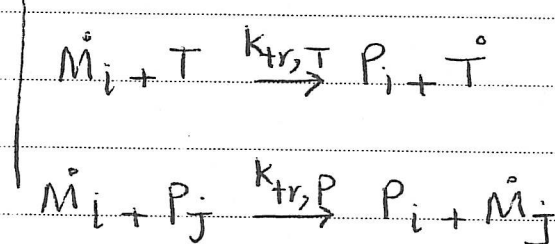
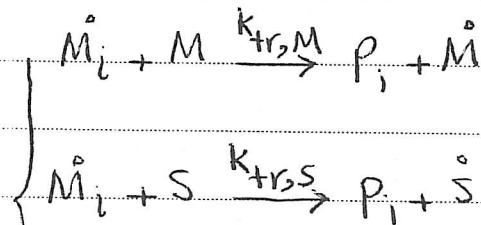
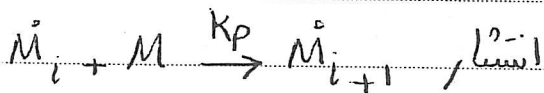
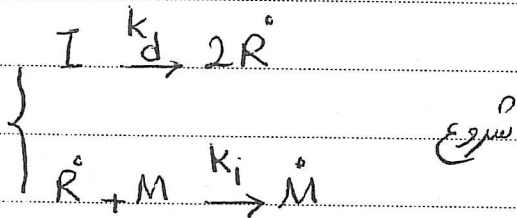
★ Month:

🕒 Date:

جلسه 9

واکنش‌های پلیمریزاسیون زنجیری

واکنش‌های جانبی انتقال سه به صورت کلی بررسی می‌کنیم



$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_i [R^\bullet] [M] + k_p [\dot{M}] [M] + k_{tr,m} [\dot{M}] [M]$$

pars rasam

چون در ابتدا هسته فقط رو واکنش انستار داریم

Subject: _____

Year: _____

Month: _____

Date: _____

متوسط عدد درجه پلیمریزاسیون (در حضور واکنش‌های انتقال)

$$\bar{X}_n = \frac{d(\text{تعداد مونومرها مصرف شده})}{d(\text{تعداد زنجیرهای تشکیل شده})} \quad \begin{matrix} \text{احتمالی} & (t, t + \Delta t) \\ \text{تجرب} & (0, t) \end{matrix}$$

$$\bar{X}_n = \frac{d(\text{تعداد مونومرها مصرف شده در بازه زمانی } dt)}{d(\text{تعداد زنجیرهای تشکیل شده در بازه زمانی } dt)}$$

$$\langle \bar{X}_n \rangle = \frac{\text{تعداد کل مونومرها مصرف شده}}{\text{تعداد کل زنجیرهای تشکیل شده}}$$

$$\bar{X}_n = \frac{\text{سرعت مصرف مونومر}}{\text{سرعت تولید پلیمر}} = \frac{R_p}{R_{poly}}$$

$$\bar{X}_n = \frac{k_p [M] [\dot{M}]}{k_{td} [\dot{M}]^2 + \frac{1}{2} k_{tc} [\dot{M}]^2 + k_{tr,m} [\dot{M}] [M] + k_{tr,s} [\dot{M}] [S] + k_{tr,T} [\dot{M}] [T] + \dots}$$

به جز انتقال به پلیمر، سرعت تولید پلیمر صفر است. به ازای هر واکنش انتقال که مصرف می‌شوند یک پلیمر تولید می‌شود.

واکنش‌های انتقال مخیرج را بزرگ می‌کنند بنابراین \bar{X}_n را کوچکتر می‌کنند.

به عامل انتقال اصطلاحاً انتقال دهنده حجم مولکول می‌گویند. (گاهی حجم مولکول در

Subject:

Year:

★ Month:

🕒 Date:

واقع قطع شده زنجیر است، در اختتام رادیکال ازین سرور و ول در انتقال رادیکال قطع می شود.

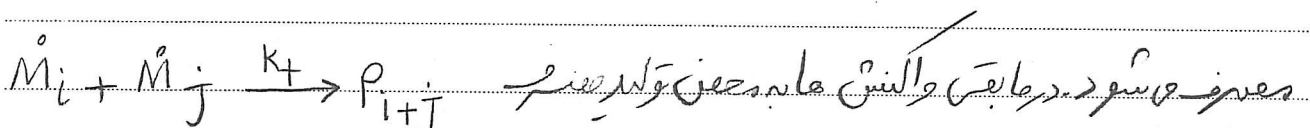
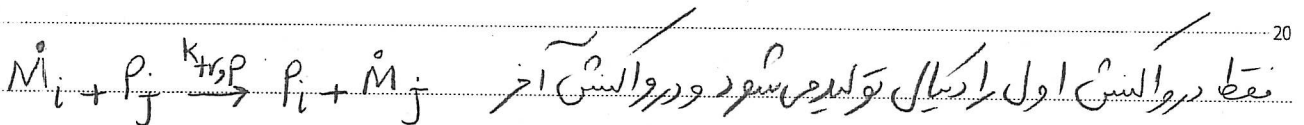
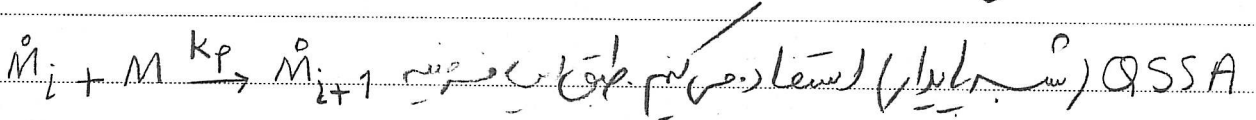
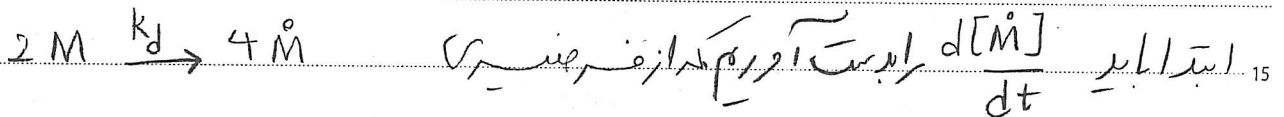
$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \underbrace{\left(\frac{k_{td} - \frac{1}{2} k_{tc}}{k_p} \right) \frac{[M]}{[M]}}_{\text{اختتام}} + \underbrace{\left(\frac{k_{tr,m}}{k_p} \right)}_{\text{انتقال به مونومر}} + \underbrace{\left(\frac{k_{tr,s}}{k_p} \right) \frac{[S]}{[M]}}_{\text{انتقال به حلال}} + \underbrace{\left(\frac{k_{tr,T}}{k_p} \right) \frac{[T]}{[M]}}_{\text{انتقال به T}} + \dots$$

انتقال به T : C_T انتقال به حلال : C_S انتقال به مونومر : C_M اختتام : C

سوال میانه هم و یا اینترم
مثال: برای یک واکنش پلیمریزاسیون زنجیره ای، مکانیزم زیر ارائه شده است (واکنش

در غیاب شروع کننده و در اثر تجزیه حرارتی مونومر شروع می گردد)

روابط R_p ، $R_{polymer}$ ، \bar{X}_n و $\frac{d[M]}{dt}$ را بدست آورید.



Subject: _____

Year: _____

Month: _____

Date: _____

$$2k_d [M]^2 = k_t [\dot{M}]^2 \rightarrow [\dot{M}] = \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} [M]$$

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_d [M]^2 + k_p [M][\dot{M}] + k_{tr,m} [M][\dot{M}]$$

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \left(k_d + k_p \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} + k_{tr,m} \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} \right) [M]^2 = \alpha [M]^2 \rightarrow R_p, M, t$$

$$\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{-d[M]}{[M]^2} = \int_0^t \alpha dt \rightarrow \frac{1}{[M]} - \frac{1}{[M]_0} = \alpha t$$

$$R_{poly} = k_{tr,m} [M][\dot{M}] + \frac{1}{2} k_t [\dot{M}]^2 = \left(k_{tr,m} \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} + k_d \right) [M]^2$$

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_{poly}} = \frac{\alpha [M]^2}{\beta [M]^2} = \frac{k_d + k_p \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} + k_{tr,m} \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}}}{k_{tr,m} \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} + k_d} \rightarrow \bar{X}_n = \langle \bar{X}_n \rangle$$

مثال

$$\begin{cases} k_p = 10^4 \\ k_{tr} = 1 \\ k_d = 10^{-6} \\ k_t = 10^{-6} \end{cases}$$

$[M]_0 = 1$

$\bar{X}_n = 560 \rightarrow$ در این حالت، متوسط طول زنجیر پلیمری 560 واحد است (مورد تجزیه شدن).

Subject:

Year:

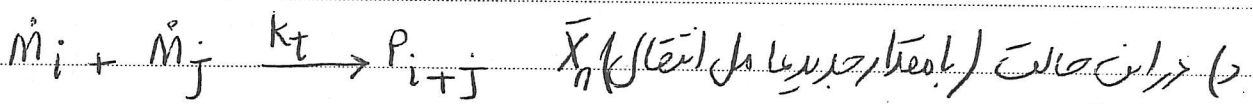
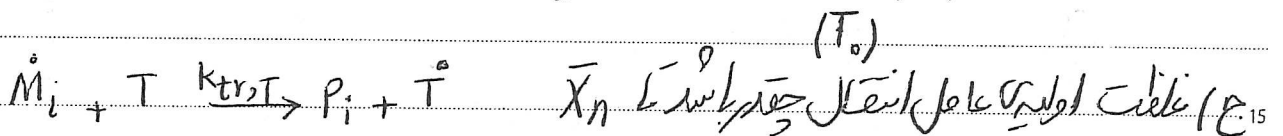
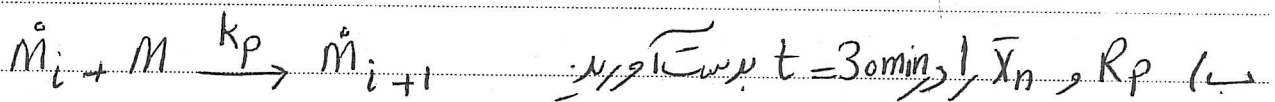
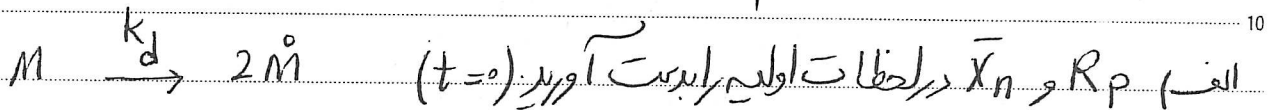
Month:

Date:

نکته: اگر در مثال های مابین مثال قبل انگشت اول گیریم $[M]$ سخت شد می توانیم رابطه
حالات مصرف تفکر کنیم. باید توجه داشت که بین این مثال K_p جابجایی غالب است و در هر دو

5 از آن صرف تفکر کرد. مهم (میانگین و یا استیم)

مثال: پلیمریزاسیون را در مثال قبل مثال در حضور عامل انتقال و در اثر تغییر
در دما و دما را با معادله زیر انجام می گیریم.



20 به از 30 min مقدار خواهد بود؟ $C_T = 0,5 = \frac{k_{tr}}{K_p} = \frac{500}{1000}$ $k_d = 10^{-6}$

$k_t = 10^{-6}$ $C_p = 0,5$

$k_p = 10^3 \text{ lit/mol} \cdot \text{min}$ $[M]_0 = 10$ $[T]_0 = 0,01$
pars rasam

Subject:

Year:

Month:

Date:

الف

$$QSSA \rightarrow 2k_d[M] = k_t[\dot{M}]^2 \rightarrow [\dot{M}] = \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}}[M]$$

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_d[M] + k_p[M][\dot{M}] = 10^{-6} \times 10 + 10^3 \times 10 \times \sqrt{\frac{2 \times 10^{-6} \times 10}{10^6}}$$

$$R_p = 10^{-5} + \sqrt{2} \times 10^{-2} = 4,47 \times 10^{-2}$$

$$R_{poly} = k_{tr,T}[T][\dot{M}] + \frac{1}{2} k_t[\dot{M}]^2 = 5,00 \times 10^{-6} \times \sqrt{\frac{2 \times 10^{-6} \times 10}{10^6}} + 10^{-6} \times 10$$

$$R_{poly} = 5\sqrt{2} \times 10^{-6} + 10^{-6} = 33,5 \times 10^{-6}$$

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_{poly}} = \frac{4,47 \times 10^{-2}}{33,5} = 133$$

t = 3. $\begin{cases} ([M], t) \rightarrow R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][\dot{M}] + k_d[M] \\ ([T], t) \rightarrow QSSA \end{cases}$

طابق انتظام = شرط توازن

$$R_p = k_p \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} [M]^{3/2} + k_d[M]$$

$$\int -\frac{d[M]}{[M]^{3/2}} = \int k_p \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} dt \rightarrow \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{M}} - \frac{1}{\sqrt{M_0}} \right) = k_p \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} \cdot t$$

pars rasam $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{M}} - \frac{1}{\sqrt{10}} \right) = 10^{-3} \times \sqrt{2} \times 3 \rightarrow [M]_3 = 2,93$

Subject:

Year:

Month:

Date:

43

$$-\frac{d[T]}{dt} = k_{tr,T} [T] [\dot{M}]$$

$$=$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [\dot{M}]$$

در رابطه اول هم تقسیم می کنیم

5

$$\Rightarrow \frac{d[M]}{d[T]} = C_T \frac{[T]}{[M]} \Rightarrow \int \frac{d[T]}{[T]} = \int C_T \frac{d[M]}{[M]}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{[T]}{[T]_0} = C_T \ln \frac{[M]}{[M]_0} \Rightarrow \frac{[T]}{[T]_0} = \left(\frac{[M]}{[M]_0} \right)^{C_T}$$

$$\frac{[T]}{0,01} = \left(\frac{2,93}{10} \right)^{0,5} \Rightarrow [T]_{30} = 0,0054$$

15

$$R_{p_{30}} \approx k_p [M]_{30} [\dot{M}]_{30} = 1000 \times 2,93 \times \sqrt{\frac{2 \times 10^{-6}}{10+6}} \times 2,93 = 1,2 \times 10^{-2}$$

چون غلظت مونومر باقی مانده است پس R_p نیز باقی مانده است

20

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_{p_{poly}}} = \frac{k_p [M]_{30} [\dot{M}]_{30}}{\frac{1}{2} k_t [\dot{M}]_{30}^2 + k_{tr,m} [\dot{M}]_{30} [T]_{30}} = \frac{1000 \times 10}{\frac{1}{2} \times 10^{+6} \times 2,42 \times 10^{-6} + 500 \times 0,0054}$$

$$\bar{X}_{n_{30}} = 2558$$

زنجیره های پیرایه می شود و اینست اختتام به
تقریباً در این غلظت انتقال می کند و می شود

Subject: _____



Year: _____



Month: _____



Date: _____

$$\bar{X}_{n_0} = \frac{133_0}{2} = 665$$

(C)

$$X_{n_0} = \frac{k_p [M]_0 [\dot{M}]_0}{\frac{1}{2} k_t [\dot{M}]_0^2 + k_{tr,m} [\dot{M}]_0 [T]_0} \rightarrow [T]_0 = ?$$

665

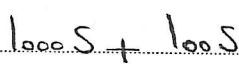
په 665 څخه د [T]_0 د پاتې شوي مقدار د موندلو لپاره د مساويې حل کول دي.

در واکنش های پلیمریزاسیون زنجیره ای دو پدیده داریم:

۱. پدیده خزل شدن $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow R_p \\ \uparrow \bar{X}_n \end{array} \right.$ به جرم واکنش اختصاص نداریم.
 ۲. پدیده شسته شدن

۱. در ابتدا در واکنش محلول پلیمریزاسیون شامل یک محلول مونومر است که آزاد از حرکت زیاد است با گذشت زمان مونومر به پلیمر تبدیل می شود که پلیمر یک حالت جامد دارد که آزاد از حرکت کاهش می یابد و محلول واکنش غلیظ می شود و حالت جامد پیدا می کند

۱۰ که اصطلاحاً می گویم پدیده نفوذ رخ دارد است. در ابتدا: واکنش می دهیم $100S + 1S$ به هم می رسند



۱۵ با گذشت زمان که پلیمر در محلول زیاد می شود.

واکنش از حالت سینتیک کنترل (واکنش کنترل می کنند) به حالت دیفیوژن کنترل (زمانی که مونومرها به هم می رسند) تغییر می کند

۲۰ معمولاً در واکنش های پلیمریزاسیون به لحاظ های می رسم که محلول اینقدر غلیظ و ویسکوز می شود که دیفیوژن کنترل می شود که لحاظ های به هم می رسند هم است.

Subject:

Year:

Month:

Date:

وقتی سیستمی از زمین جدا می شود واکنش کاوشی شروع می شود، انتشار و احتیاج به سیستمی که واکنش احتیاج

تحت تأثیر قرار می گیرد و وسعت ترمی شود (چون باید دو نیروی مولد به هم برسند

5 که به هم رسیده و مکانیست است) و طبق این پدیده واکنش احتیاج کمتر می شود

چون خاسته کمتر و سرعت انتقال (تعداد انتقال) زیاد می شود بنابراین R_p زیاد می شود

بنابراین ترمی از آهسته زیاد می شود چون هم واکنش و هم سرعت انتقال

10 ترمی کمتر می شود و دما و ترمی زیاد می شود و ترمی شدن رخ می دهد. یکی از راه های
(یعنی توان خارج شوند)

که می توان از ترمی شدن محافظت کرد این است که در واکنش حلال بپزیم

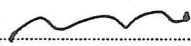
15 که در پلیمیر اسفنجی ترمی شدن یک پدیده می باشد و مطلوب است

و راه دیگر این است که واکنش را اجازه ندهیم به پیش برود

معمولاً در جداسازی پلیمیر اسفنجی ها از تغییرات بین 3 تا 6 درصد است

20

$$R_p = k_p [M][M^{\cdot}]$$



Subject: _____

Year: _____

★ Month: _____

📅 Date: _____

2. پدیده‌ی شیشه‌ای شدن در دمای پایین‌تر از دمای واکنش‌های زنجیره‌ای این پدیده

مشاهده نمی‌شود. مگر آن‌ها برای بعضی از دماهای بالاتر از دمای شیشه‌ای شدن

5 رخ می‌دهد.

به‌طور مثال برای PS این پدیده رخ می‌دهد.

T_g استایرن -50

دمای واکنش 70

St
↓

PS = 100°C

T_g پلی‌استایرن 100°C

$$\frac{1}{T_{g\text{mix}}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

15

از T_g ، -50 به 100°C می‌رسیم. ماهیت مواد عوض می‌شود. جایی می‌رسیم که

T_g ترکیبات واکنش با دمای واکنش برابر می‌شود. از این لحظه به بعد شیشه‌ای

شدن رخ می‌دهد. چون دمای واکنش کمتر از T_g می‌شود.

شیشه‌ای شدن به آن در حد تبدیل به در آن T_g می‌توان عمل واکنش (غیر واکنش) می‌دهد.

Subject:



Year:



Month:



Date:

ولیمز (برای برابری دمای واکنش می‌گرددد در واقع بعد از این در صد تبدیل محتوای عملی
واکنشی حالت سست است پس دمای واکنش

$$T_{gM} : -50$$

$$T_{gP} : 70^{\circ}\text{C}$$

در این سیستم پدیده‌ی سست شدن
رخ می‌دهد

$$\text{دمای واکنش} : 90^{\circ}\text{C}$$

10 تعاریف کلاس

پدیده‌ی قفس در پلیمر نیز است که زنجیری ← پدیده‌ی قفس ها تشکیل واکنش های جانبی

شروع گشته است و بیش تر در پلیمر نیز است که زنجیری محلول اتفاق افتاد چون حلال ها در این

نوع پلیمر نیز است بسیار زیاد است و هم برادر خود عمل می کنند پس حلال ها نور شروع

گشته را می گیرند مثل قفس و وقتی که شروع گشته می زنند می شود در حلال گیر افتاده

است که ممکن است یا دوباره بهم بچسبند یا واکنش ها جانبی شروع گشته رخ دهد

که باعث کاهش کارایی شروع گشته می شود

پدیده‌ی شل شدن ← در پلیمر نیز است که زنجیری در در صد تبدیل بالا پلیمر ها رخ می

Subject:



Year:



Month:



Date:

محیط و انش از حالت و سکونیت کم به و سکونیت بالا هر جسم پس در درجه تبدیل بالا
 طبیعی در این حرکت سخت تر و و سکونیت بالا می رود (مقاومت مولکولها، اربیتال ها و
 5 ما که و مولکولها، پلیمر سخت تر می شود) در نتیجه واکنش ها از حالت سینتیک کنترل
 تبدیل به نفوذ کنترل می شوند پس در اواخر واکنش ها به حالت نفوذ کنترل رسیده
 دیگر روابط سینتیک برقرار است.

10 پس روابطی که نوشتیم برای پلیمریزاسیون زنجیره قبل از رسیدن به نقطه ی زل شدن است.
 دیده می شود زل شدن پس تر در واکنش ها اختتام اثر گذار است چون واکنش اختتام پس تر
 15 تحت تأثیر نفوذ قرار می گیرد و بزرگ مولکولها در پیتر می تواند نفوذ کنند و با هم واکنش
 دهند. یعنی اختتام کم می شود پس اربیتال زیادتر می شود و مصرف موفه ها پس تر
 می شود (در نتیجه R_p بیشتر می شود) چون و سکونیت زیادتر می شود
 20 پلیمریزاسیون زنجیره کمتر می باشد و در اثر زل شدن انتقال حرارت سخت تر است و در
 واکنش پس تر می شود و با افت R_p پس تر می شود در نقطه ی زل شدن
 چون اختتام کمتر است و اکثر مولکولها در حال رشد هستند و آنرا زیاد می شود **pars rasam**

Subject :

Year :

Month :

Date :

پدیده شیشه ای شدن به شیشه ای شدن برای همه سیستم ها نیست و برای سیستم های

است که T_g پلیمر تولیدی بالاتر از دمای واکنش باشد و در نتیجه شیشه ای شدن

یست. در ابتدای واکنش همه مواد موقوعه است پس T_g یک برابر با T_g

است. این است در اواخر واکنش هم پلی استایرن داریم که T_g یک برابر با T_g

پلی استایرن است اما در اواسط واکنش چون هم پلیمر هم موقوعه داریم T_g یک

10

از رابطه ی مخلوط ها بدست می آید

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

پس وقتی T_g مخلوط (پلیمر + موقوعه) به دمای واکنش برسد نقطه شیشه ای شدن

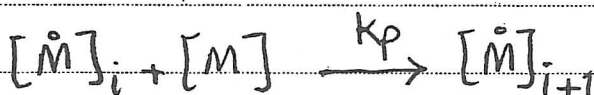
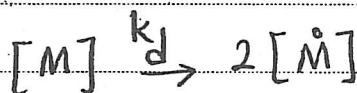
15 است چرا که بعد از این در حد تبدیل T_g و واکنش از دمای واکنش بیشتر خواهد بود.

فصل (الف) از زمان لازم برای وقوع پدیده ی شیشه ای شدن در واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی

استایرن در حالت خورده ای در دمای 40°C که در آن واکنش شروع حرارتی

20

خود بخودی اتفاق می افتد را بدست آورید.



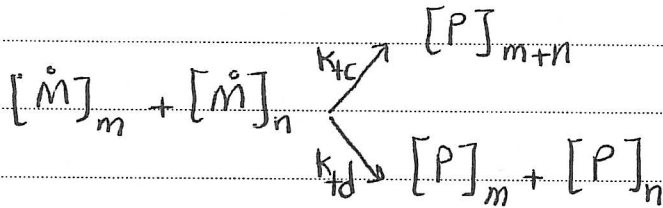
Subject:

47

Year:

Month:

Date:



$$k_d = 10^{-8}$$

lit/mol.min

$$T_g(\text{مونومر}) = -5^\circ \text{C}$$

$$k_p = 10^2$$

$$T_g(\text{پلیمر}) = 100^\circ \text{C}$$

$$k_{tc} = k_{td} = 5 \times 10^4$$

دانشیه پلیمر و مونومر بسیار فرقی دارد و مقدار اولی بسیار مونومر است و در نظر
 $[M]_0 = 1 \text{ mol}$
 گرفته شود.

15 ب) متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون از نظر این در نظر گرفته شود و باید

اندازه از قانون عمومی حالت نقطه انجماد T_g مخلوط 40 می شود و اینست آفریم.

$$\frac{1}{T_{g \text{ mix}}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{1-w_1}{T_{g2}}$$

$\downarrow \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow$
 $(273+40) \quad (273-50) \quad (273+100)$

$$\Rightarrow w_1 = 0,28 = \frac{[M]_{gr}}{[M]_{gr} + [P]_{gr}} = \frac{[M]_{gr}}{[M]_0} \rightarrow 0,28$$

pars rasam

مونومر اولی $\rightarrow 1 \text{ mol}$

Subject: _____



Year: _____



Month: _____



Date: _____

$$\text{SSA} : 2k_d [M] = (k_{tc} + k_{td}) [\dot{M}]^2$$

$$\Rightarrow [\dot{M}] = \sqrt{\frac{2k_d}{k_{tc} + k_{td}}} [M]^{1/2}$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_d [M] + k_p [\dot{M}] [M]$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_d [M] + k_p \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} [M]^{3/2}$$

صورت نظر من این جزو یک معادله است

$$\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{-d[M]}{[M]^{3/2}} = \int_0^t k_p \sqrt{\frac{2k_d}{k_t}} dt$$

$$\int x^{-3/2} = -\frac{1}{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{x}}$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{M}} - \frac{1}{\sqrt{M_0}} \right) = 100 \times \sqrt{\frac{2 \times 10^{-8}}{1.5}} \times t$$

$$t = 39793 \text{ min}$$

72% P
28% M

Subject:

48

Year:

Month:

Date:

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_{poly}} = \frac{k_p [M] [\dot{M}]}{(\frac{1}{2} k_{tc} + k_{td}) [\dot{M}]^2} = \frac{100 \times [M]}{7.5 \times 10^4 \sqrt{\frac{2 \times 10^{-8}}{1.5}} [M]^{1/2}}$$

0.28
↑

$$\bar{X}_n = 1578$$

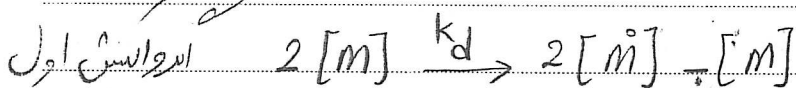
$$\langle \bar{X}_n \rangle = \frac{[M]_0 - [M]}{[P]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_t [\dot{M}]^2 + k_{tr} [M] [\dot{M}]$$

\downarrow \downarrow
 $[M]^2$ $[M]^2$
 \downarrow \downarrow
 0.28 0.28

کبر رابطه $[P]$ بر حسب زمان بدست می آید مقدار $[P]$ را در رابطه

قرار دهیم $\langle \bar{X}_n \rangle$ بدست آید



$$-\frac{d[M]}{dt} = k_d [M]^2 - \frac{1}{2} k_d [M]^2$$

pars rasam

$$-\frac{d[\dot{M}]}{dt} = 2 \times \frac{1}{2} k_d [M]^2$$

Subject:



Year:



Month:



Date:

اثر دما بر واکنش‌های پلیمریزاسیون زنجیری

به عنوان یک قاعده کلی در واکنش دما را زیاد کنیم که با افزایش دما

5 در پلیمریزاسیون مرحله‌ای فقط یک k داریم

در پلیمریزاسیون زنجیری چون $3k$ داریم k_p ، k_t ، k_d با افزایش و

کاهش دما اثر دما بر روی هر $3k$ یکسان نیست چون اثری استوار است

مقاومت دارند

می‌خواهیم اثر دما را بر روی R_p و \bar{X}_n بدست آوریم

$$R_p = k_p [M] [\dot{M}] = k_p [M] \sqrt{\frac{2fk_d}{k_t}} [I]^{1/2}$$

$$R_p = \alpha \frac{k_p k_d^{1/2}}{k_t^{1/2}} \quad (1)$$

$$\bar{X}_n = \beta = \frac{k_p}{k_t^{1/2} k_d^{1/2}}$$

$$\bar{X}_n = \frac{k_p [M] [\dot{M}]}{k_t [M]^2} = \frac{k_p [M]}{k_t \sqrt{\frac{2fk_d}{k_t}} [I]^{1/2}}$$

Subject:

49



Year:



Month:



Date:

اثبات برابری استعانت نیست

$$k_1 = A e^{-\frac{E}{RT_1}}$$

$$k_2 = A e^{-\frac{E}{RT_2}}$$

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

$$T_1 < T_2 \rightarrow R_{p1} \overset{?}{\square} R_{p2} : R_p \text{ از دما و دما}$$

طبق رابطه (1) منفی قبل

$$R_p = \alpha \frac{A_p e^{-\frac{E_p}{RT}} \cdot A_d e^{-\frac{E_d}{2RT}}}{A_t e^{-\frac{E_t}{2RT}}}$$

$$R_p = \alpha' \exp\left[-\frac{E_p}{RT} - \frac{E_d}{2RT} + \frac{E_t}{2RT}\right]$$

قبل

$$P \updownarrow R_p = \alpha' \exp\left[\frac{1}{RT} \left(\frac{E_t}{2} - \frac{E_d}{2} - E_p\right)\right]$$

20 اگر دما افزایش یابد و هم جهت اتفاق برآید R_p می افتد!

منفی

0

مثبت

☆ اگر مقدار R_p بدو جهت تغییر R_p رو کمتر می شود R_p رو کمتر می شود

Subject:

Year:

Month:

Date:

هر سه حالت از لحاظ ریاضی می توانند برای R_p رخ دهد اما در عمل آن صیر

$$E_t \approx 8-20$$

که رخ می دهد

$$E_d \approx 12-15$$

مقی R_p نیز کمتر

$$E_p \approx 2-4$$

$T \uparrow \rightarrow R_p \uparrow$

مقدار R_p همیشه مقی است (در حالت استاندارد) در واقع با مقی است

R_p افزایش می یابد

انرژی بزرگ \bar{X}_n :

$$\bar{X}_n = B \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{E_t}{2} + \frac{E_d}{2} - E_p \right) \right] \rightarrow + \rightarrow \bar{X}_n$$

$\downarrow \quad \quad \downarrow \quad \quad \downarrow$
8 60 40

$T \uparrow \rightarrow \bar{X}_n \downarrow$