

# Stacionárius kinetika

# Az aktiválás

## 1. Termikus

$$k = A \exp(-\Delta E_{akt} / RT)$$

- Aktiválási elméletek:
  - ütközési elmélet: akt. energia (energiatöbblet, amivel a részecskének rendelkeznie kell, hogy az ütközés sikeres legyen)
  - átmeneti állapotok elmélete: termikus elmélet (ütköznek, és ha van elegendő energia, akkor végbemegy a reakció)
  - Katalízis: 3. reakciópartner , aktív anyag létrejötte

## 2. Nem termikus aktiválás

- Fotokémiai, sugárkémiai aktiválás
- Mechano-kémiai stb.

# Illusztráció

- Az ütközések száma:

Ki lehet számítani az átlagos ütközések számát:

$$Z_{AA} = \sigma \left( \frac{4kT}{\pi m_A} \right)^{1/2} N_A^2 [A]^2$$

Z: ütközési szám

$\sigma$ : ütközési hatáskeresztmetszet

k: Boltzmann-állandó

m: részecske tömege

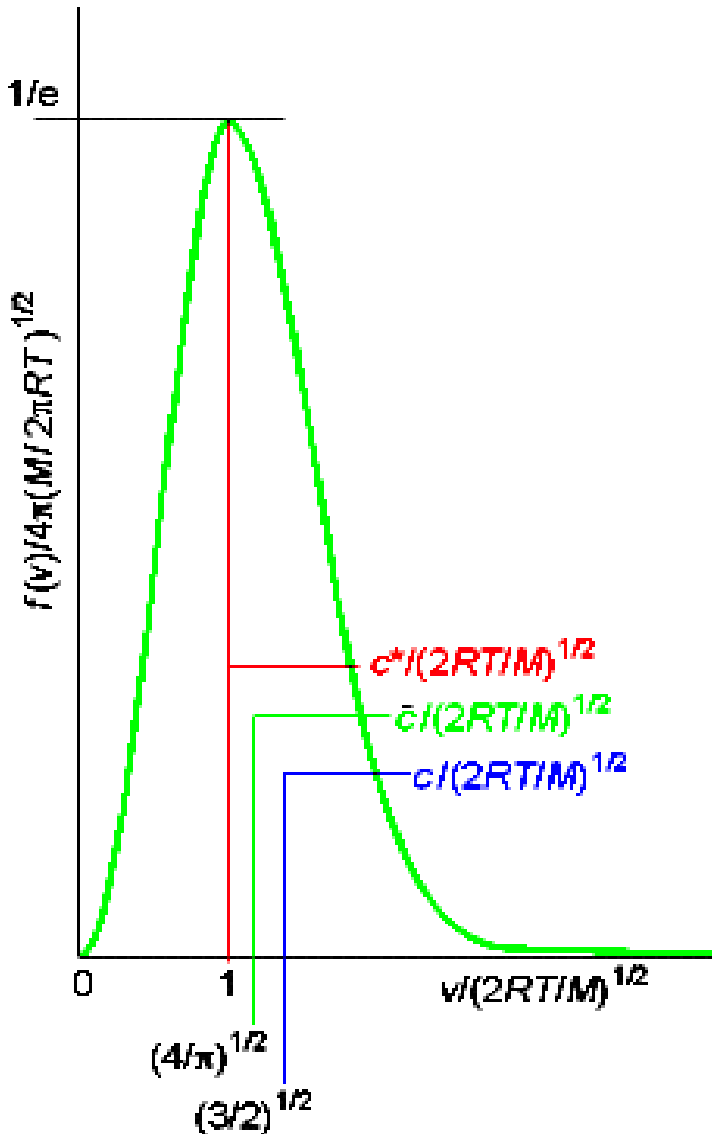
$N_A$ : Avogadro szám

molkoncentricó (parciális nyomás)

$$T=298 \text{ K}, p=1\text{bar} \quad Z = 5 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$T=190 \text{ K}, p=10^{-5} \text{ bar} = 4 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ (hány db?)} \quad \text{sztratoszféra}$$

# A hatékony ütközések



Csak nagyon kis százalék  
ütközése hatásos

Termoszféra:  $10^{18} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

Napok is eltelhetnek hatásos  
ütközés nélkül

Sebesség eloszlási grafikon

# A fotokémia alaptörvényei

- 1. A Lamber-Beer-törvény

- $I = I_0 \exp(-\varepsilon c l)$

$I, I_0$ : fény intenzitás, időegység alatt elnyelt fotonok száma

$c$ : konc.     $l$ : vastagság     $\varepsilon$ : moláris abszorbanca, anyagi min.re jellemző

- $\lg(I_0/I) = \varepsilon c l = A$  *abszorbanca*

- 2. Grotthus-Draper-törvény

- Csak az elnyelt fény okoz kémiai reakciót! Abszorpció szükséges!

- 3. A Bunsen-Roscoe-törvény

- A reakció sebesség arányos az elnyelt fény intenzitásával (a foton energiája!!!)

- 4. A Stark-Einstein-törvény

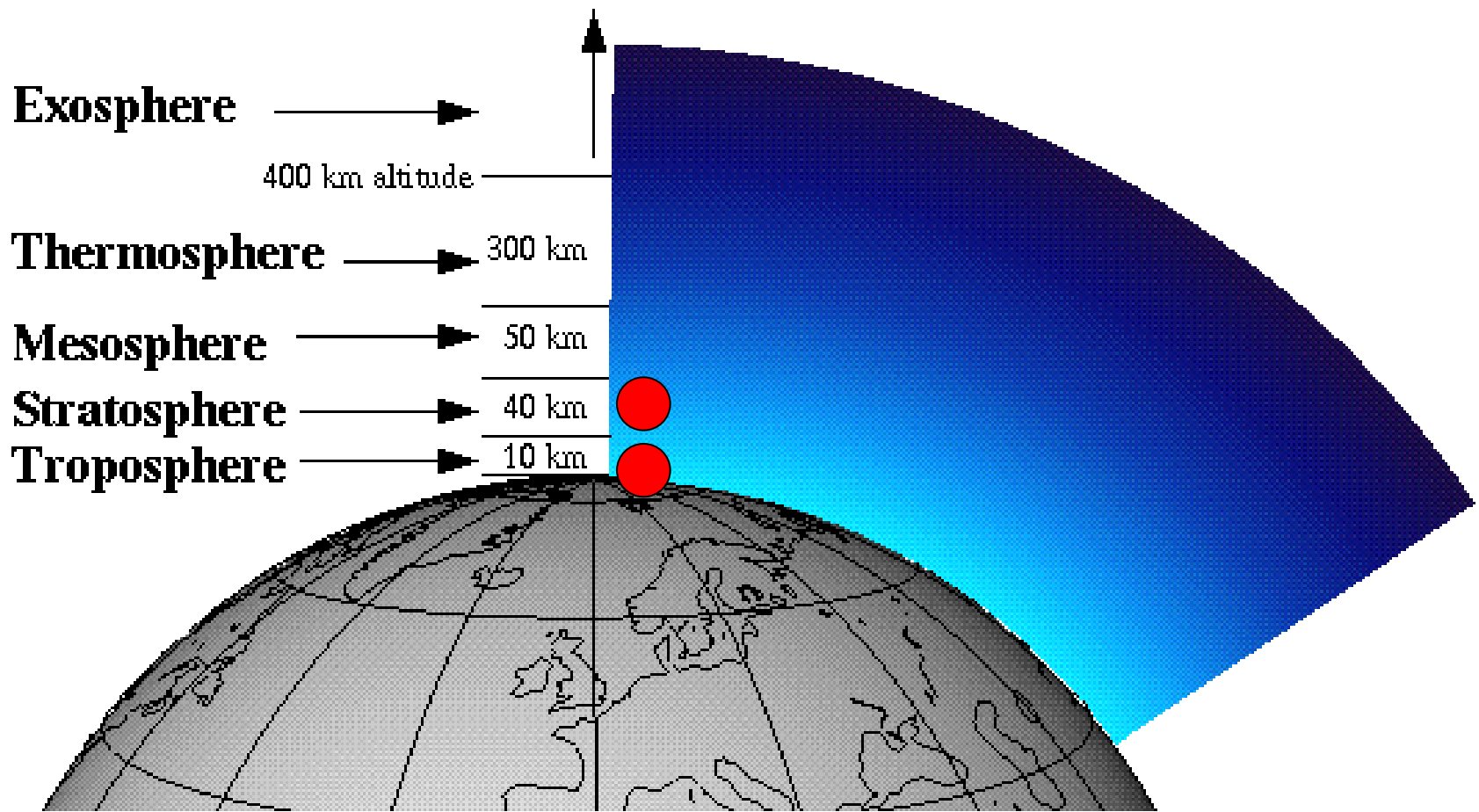
- Egy foton egy primer történést okoz

- $R = I_{\text{elnyelt}}$  (R= reakciósebesség)

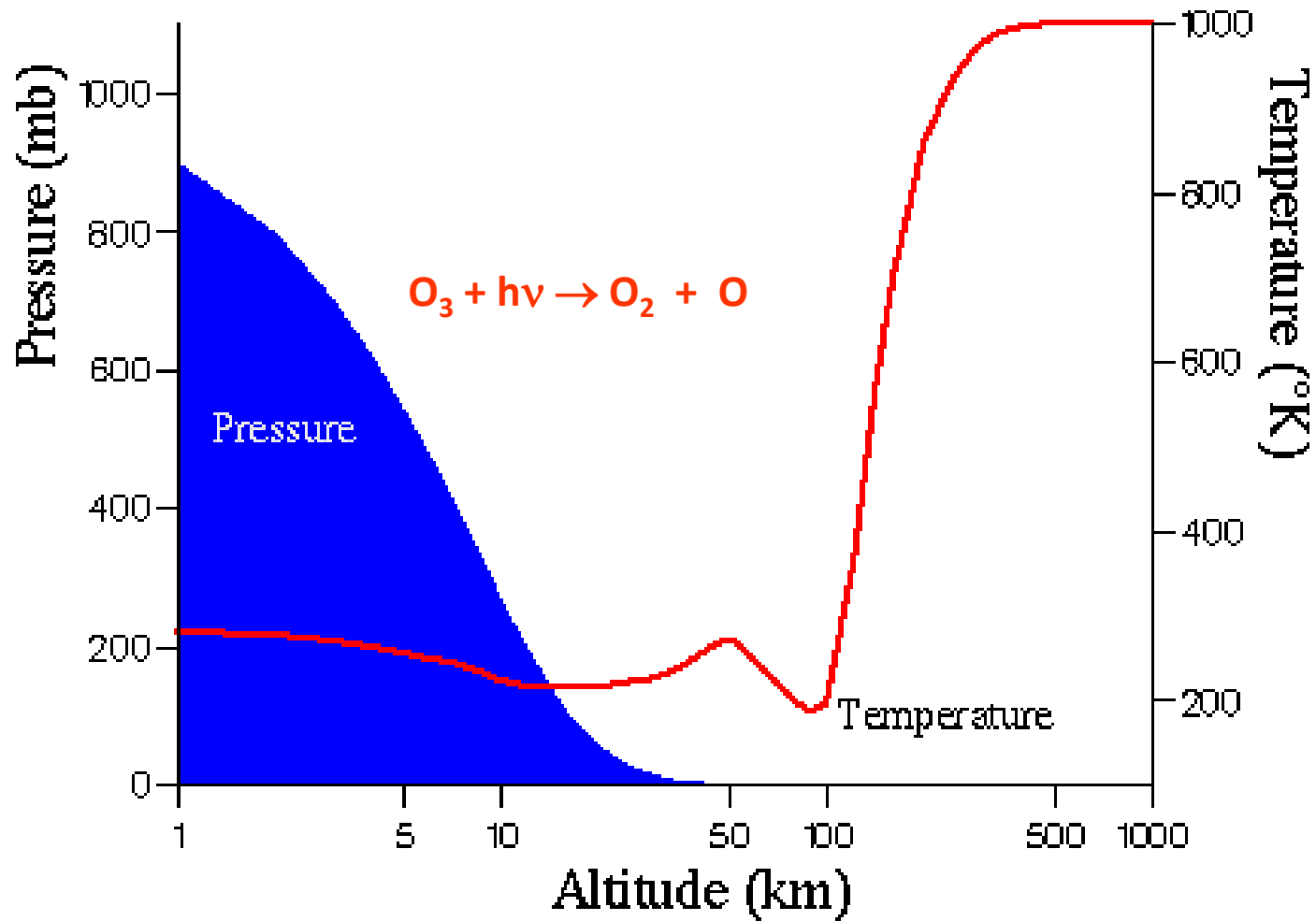
ha van hatásfoka akkor  $\Phi$

$\Phi =$  kvantum hasznosítási tényező

# Hol az ózon?



# Hol az ózon?



# Chapman -reakciók



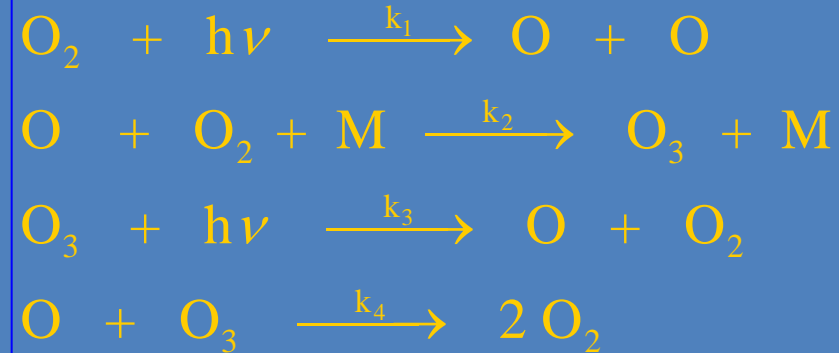


# Modellszámítás

stacionárius → konc. Időben nem változik

1. reakció:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = 2k_1 [\text{O}_2][h\nu] = \Phi_1 I_1$$



$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = \Phi_1 I_1 - k_2 [\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] + \Phi_3 I_3 - k_4 [\text{O}][\text{O}_3]$$
$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2 [\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] - \Phi_3 I_3 - k_4 [\text{O}][\text{O}_3]$$

} állandó

$$[\text{O}_3] = [\text{M}]^{1/2} [\text{O}_2] \frac{k_2}{k_4} \frac{\Phi_1 I_1}{\Phi_3 I_3}$$

## Egyéb katalizátorok



X= H, HO, N<sub>2</sub>O, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>....

# A modellszámítás módszertana

- 1. A reakciólépések felírása (feladat megfogalmazása)
- 2. A reakciósebességek felírása
- 3. A koncentrációváltozások felírása
- 4. Numerikus megoldás

# Chapman 1. pont



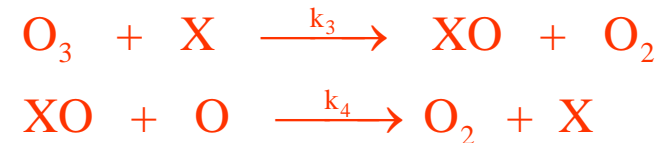
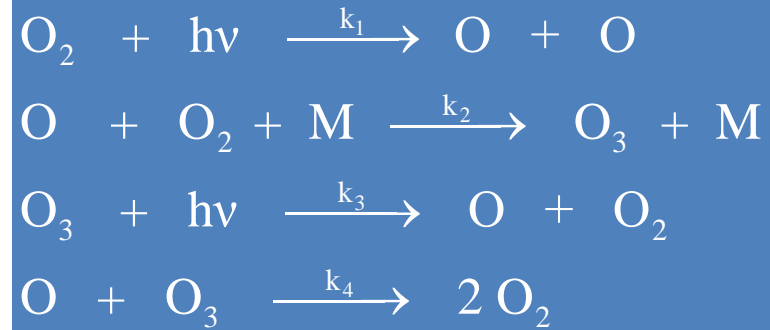
# Chapman 2. pont

- $v_1 = F_1 \cdot I_1$  (O<sub>2</sub>)
- $v_2 = k_2 \cdot O \cdot O_2 \cdot M$
- $v_3 = F_3 \cdot I_3$  (O<sub>3</sub>)
- $v_4 = k_4 \cdot O \cdot O_3$
- $v_{x1} = k_{x1} \cdot O_3 \cdot X$
- $v_{x2} = k_{x2} \cdot XO \cdot O$
  
- A fotokémiai reakciók sebességi egyenletének kérdése



# Chapman 3. pont

- $O_2' = -v_1 - v_2 + v_3 + 2*v_4 + v_{x1} + v_{x2}$
- $O' = 2*v_1 - v_2 + v_3 - v_4 - v_{x2}$
- $O_3' = v_2 - v_3 - v_4 - v_{x1}$
- $X' = -v_{x1} + v_{x2}$
- $XO' = v_{x1} - v_{x2}$



- A sztöchiometriára kell figyelni
- Amennyiben a saját koncentráció szerepel, akkor csak negatív lehet az előjel

# Chapman 4. pont

- //Scientist Kinetic Model
- IndVars: T
- DepVars: O2, O, O3,X,XO
- Params: O20, k2,k4,F1,I1,F3,I3,M,kx1,kx2,X0
  
- // Initial conditions
- T=0.0
- O2=O20
- X=X0
- XO=0
- O=0.0
- O3=0.0

# Paraméter készlet

O20	0.000000000	<b>1.00000000</b>	8.00000000
K2	0.000000000	<b>10.0000000</b>	1.00000000
K4	0.000000000	<b>10.0000000</b>	3.00000000
F1	0.000000000	<b>0.010000000</b>	5.00000000
I1	0.000000000	<b>1.00000000</b>	5.00000000
F3	0.000000000	<b>0.100000000</b>	5.00000000
I3	0.000000000	<b>1.00000000</b>	5.00000000
M	0.000000000	<b>1.00000000</b>	5.00000000
X0	0.000000000	<b>0.000000000</b>	0.000000000
KX1	0.000000000	<b>10000.0000</b>	0.000000000
KX2	0.000000000	<b>500.000000</b>	0.000000000