

Energiatartalék



"Éldegélünk, éldegélünk, így telnek napjaink..."

**Molekulák mozgásban
a kémiai kinetika a
környezetben**

A termodinamika és a kinetika

A termodinamika a lehetőség

$$\Delta G^{\theta} = \Delta H^{\theta} - T \Delta S^{\theta}$$

A kinetika a valóság:

1. A fizikai rész:

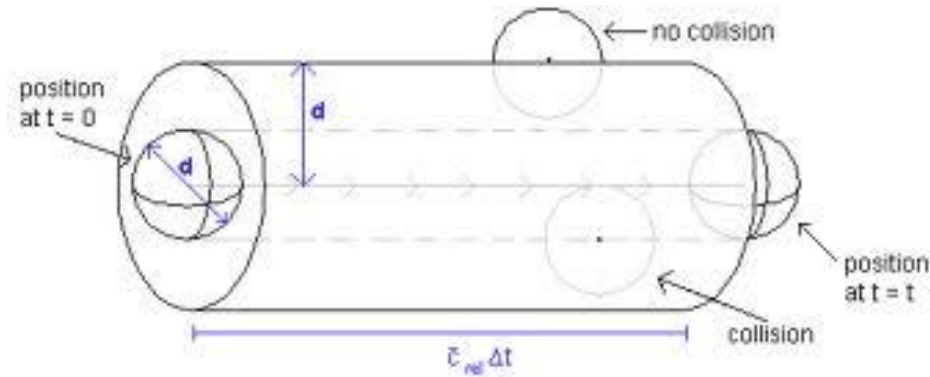
- *a reaktánsoknak egy helyre kell kerülni.*
- *a környezet nem keverhető (?)*

2. A kémiai reakcióknak le kell játszódni

- *aktiválás*
- *energia*

Kinetikai események

- Kinetikai gát:
 - A részecskék nem találkoznak
- Ütközési gyakoriság
 - Egy részecske összes ütközése egységnyi idő alatt



$$z = \sigma \bar{c}_{rel} N_c$$

$$N_c = \frac{N}{V}$$

$$\bar{c}_{rel} = \sqrt{2} \bar{c}$$

$$\sigma = d^2 \pi$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}}$$

A hőmérséklet mérése

- A hőmérő működése
 - Egyensúlyba kell hozni a környezettel

Ütközések száma a fallal

$$Z_w = N_c \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} \bar{c} N_c$$

$$N_c = \frac{nN_A}{V} = \frac{p}{kT}$$

$$Z_w = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

Ütközési szám

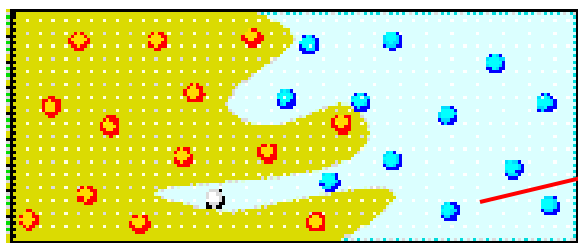
- Fogalom
 - Két részecske ütközése egységnyi idő alatt egységnyi térfogatban

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right) N_A^2 [A][B]$$

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

Számítsuk ki a N₂ és az O₂ molekula ütközési számát a föld felszínén és sztratoszférában

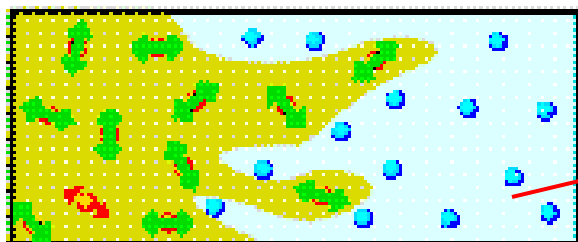
Transzportfolyamatok I.



(a)

Diffúzió

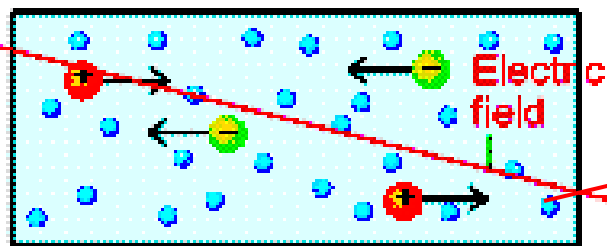
Kémiai potenciálkülönbség



(b)

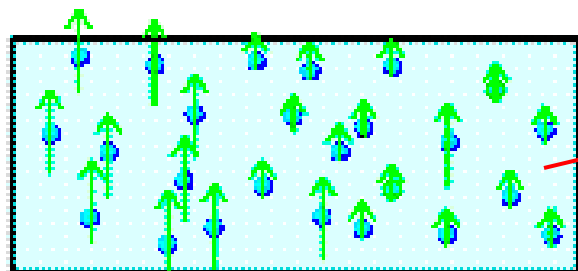
Hővezetés

Hőmérsékletkülönbség, konvekciót hozhat létre



(c)

Elektrolitos vezetés

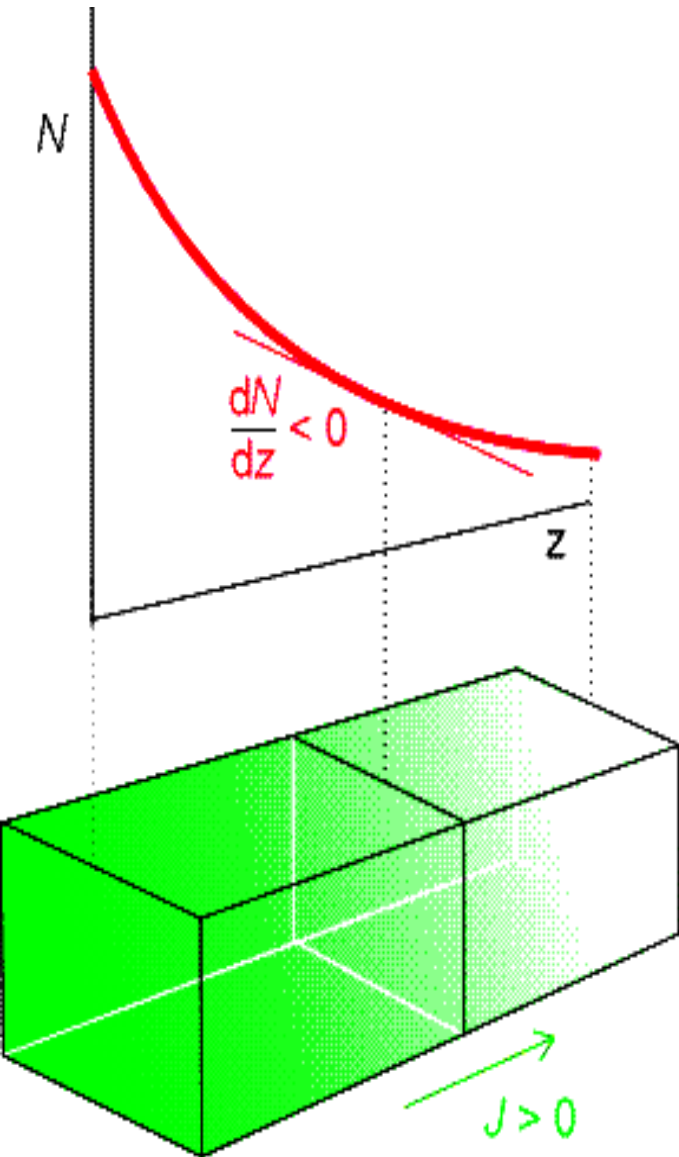


(d)

Viszkozitás

Áramlások,

A fluxus



A fluxus egységnyi fizikai mennyiség áthaladása egységnyi keresztmetszeten egységnyi idő alatt. Vektor mennyiség

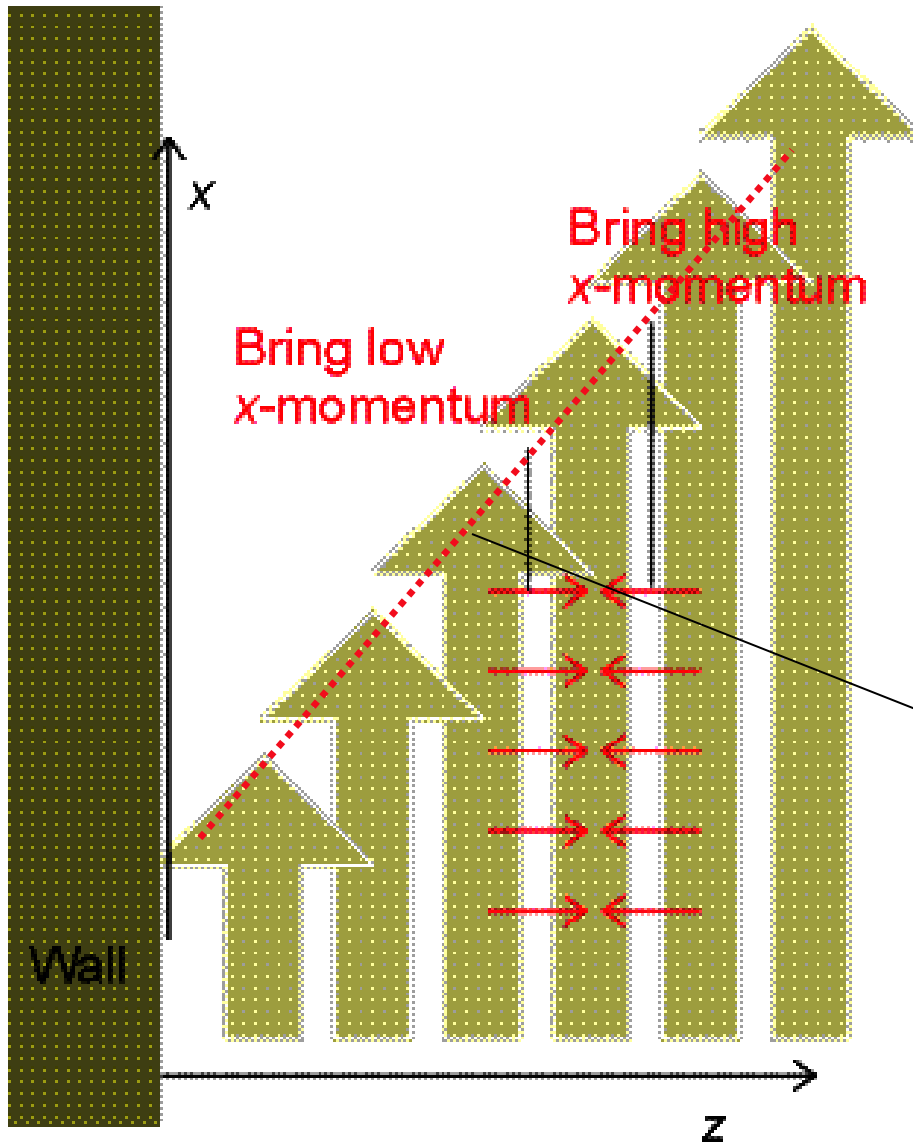
$$[J_z] = X \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad \text{ahol X lehet kg, J, M ...}$$

Diffúzió $J_z(\text{anyag}) = -D \frac{dN}{dz}$

Hővezetés $J_z(\text{energia}) = -\kappa \frac{dT}{dz}$

J pozitív, ha iránya a z irányával egyezik

A viszkozitás

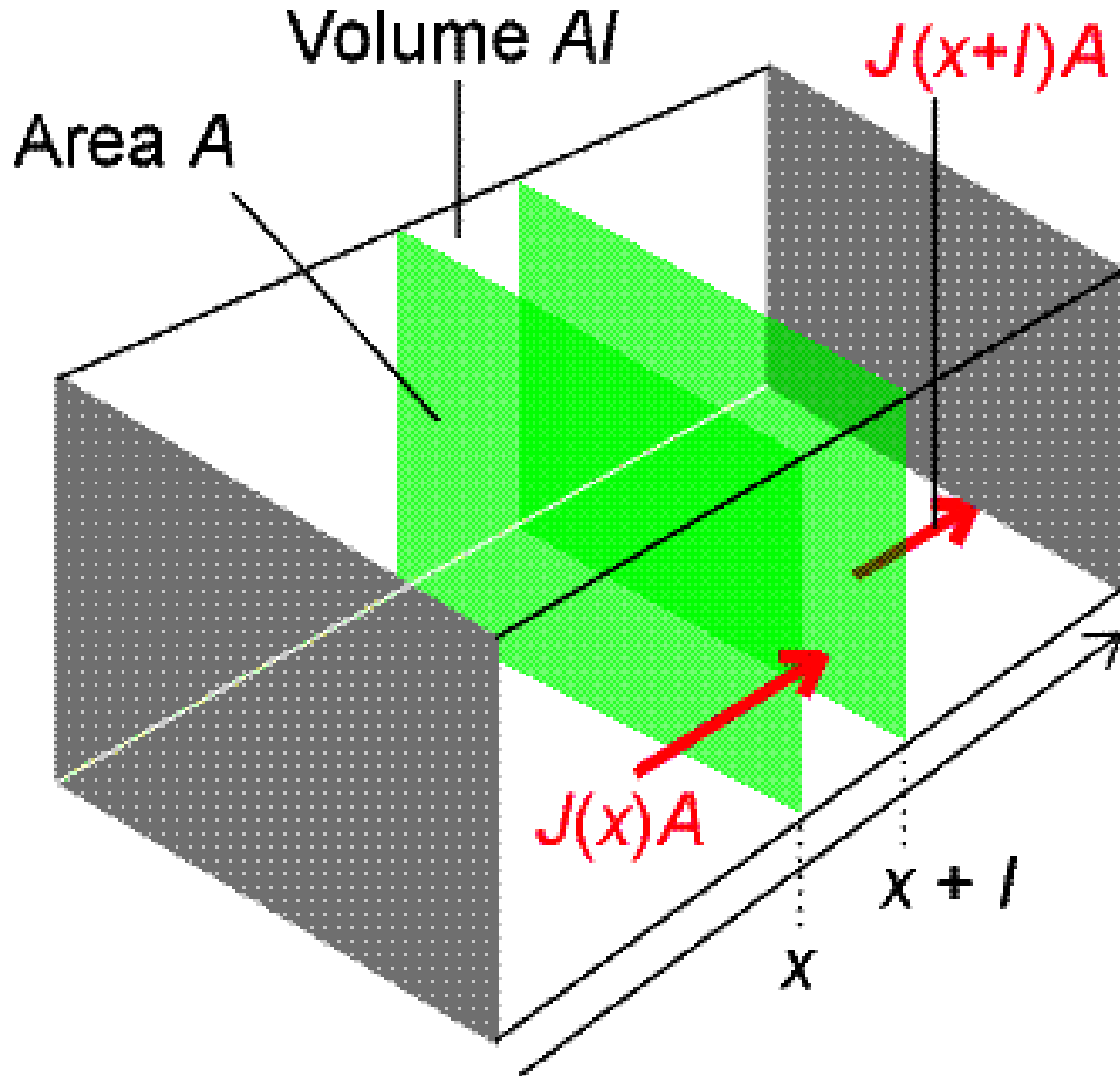


A balról érkező molekulák lassítják a szomszédos réteget. Ezek visszatartó hatása az áramlási viszkozitás

$$J_z (\text{x irányú impulzus}) = -\eta \frac{dv_x}{dz}$$

minél nagyobb a v_x z irányú gradiense annál jobban lassít

A diffúzióegyenlet



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

A diffúzió egyenlet belátása

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J A dt}{A l} \frac{1}{dt} = \frac{J}{l}$$

bemenő anyag

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J' A dt}{A l dt} = \frac{J'}{l}$$

kimenő anyag

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{J - J'}{l}$$

eredő koncentráció változás

$$J - J' = -D \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial c'}{\partial x} = -D \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left[c + \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) l \right] = D l \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

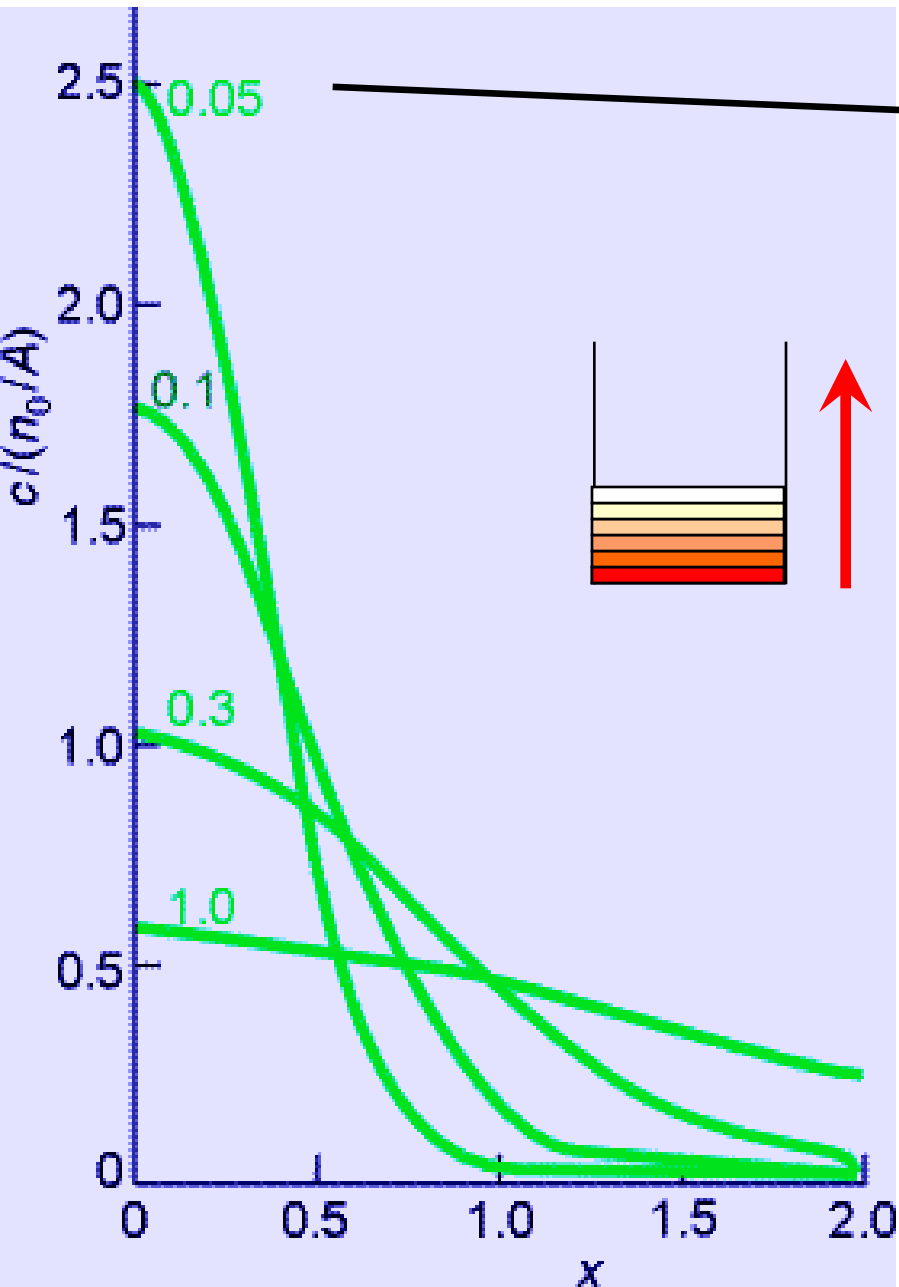
ebből l -el elosztva kijön a diffúzió egyenlet,

azaz behelyettesítjük a felette lévőbe

Differenciálegyenletek

- Megoldás egy függvény
- Elsőrendű időre, egy kezdeti feltétel kell
- Másodrendű a helykoordinátára, két peremfeltétel kell
- Ezt követően próbálgatással keresünk egy függvényt
- Numerikusan megoldjuk

A diffúzióegyenlet megoldása



Dt relatív időskála

x

$$c = \frac{n_0 e^{-x^2/4Dt}}{A(\pi Dt)^{1/2}}$$

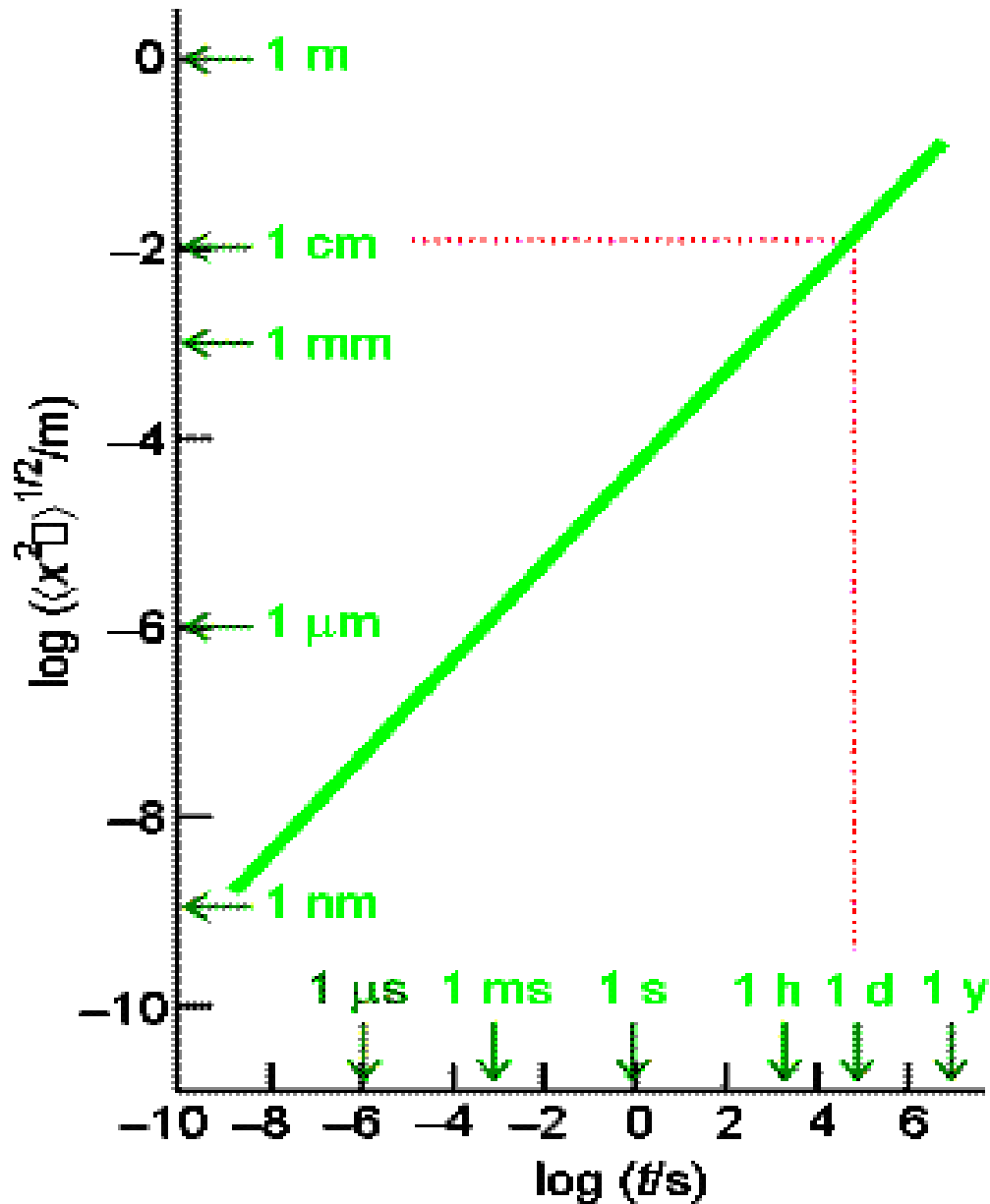
Két peremfeltétel:

- koncentráció minden helyen véges
- nem távozik anyag (a fluxus zérus a pohár tetején és alján)

Kezdeti feltétel:

- $t=0$ akkor $c(x_0)=c_0$

A diffúzió sebessége



$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2}$$

$$D = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

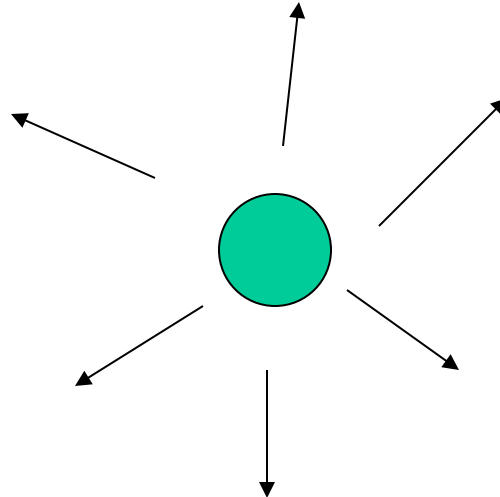
Egy másik modell

- A megoldás attól függ milyen modelleket állítunk fel:

Tea filter oldódása:

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

$$c = \frac{n_0 e^{-r^2/4Dt}}{8(\pi Dt)^{3/2}}$$



excel

A konvekció és reakció

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

További folyamatok: *arányos a koncentráció gradienssel és az áramlási sebességgel*

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

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

excel

A nagybányai ciánszennyezés levonulása a folyókon - cianid koncentráció értékek



10 ppm a megengedett maximális koncentráció EU (internet)

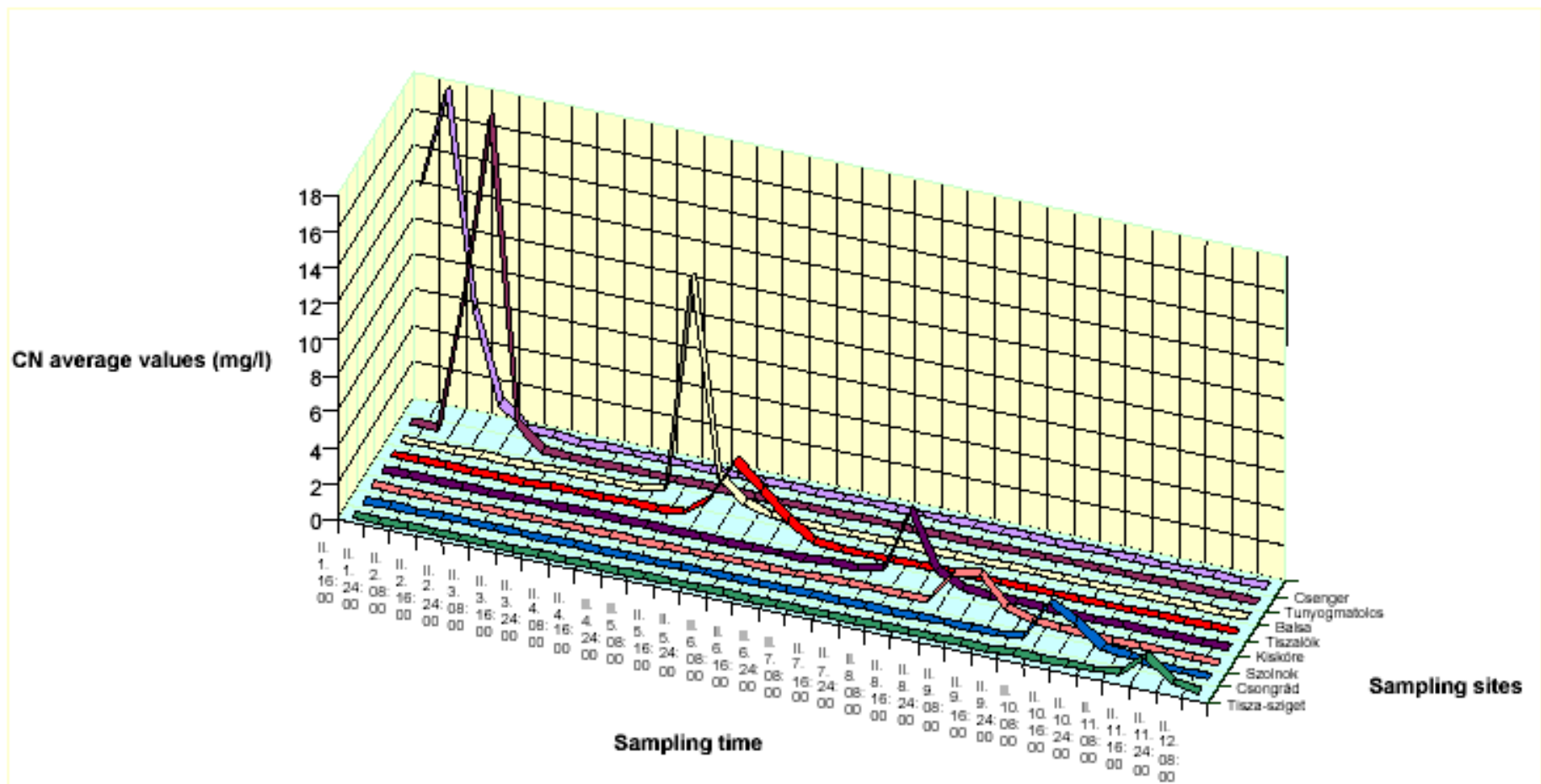
Valami hiba van?

Az országhatárt Csengernél február 1-én délután érte el a cianid. Maximális koncentrációja meghaladta a 32 mg/l értéket.

Az erősen szennyezett víznél a szabvány is csak 0,1 mg/l-t említ, ez ennek közel 300-szorosa. A „kiváló” kategóriába sorolt víz esetében ez az érték 0,01 mg/l.

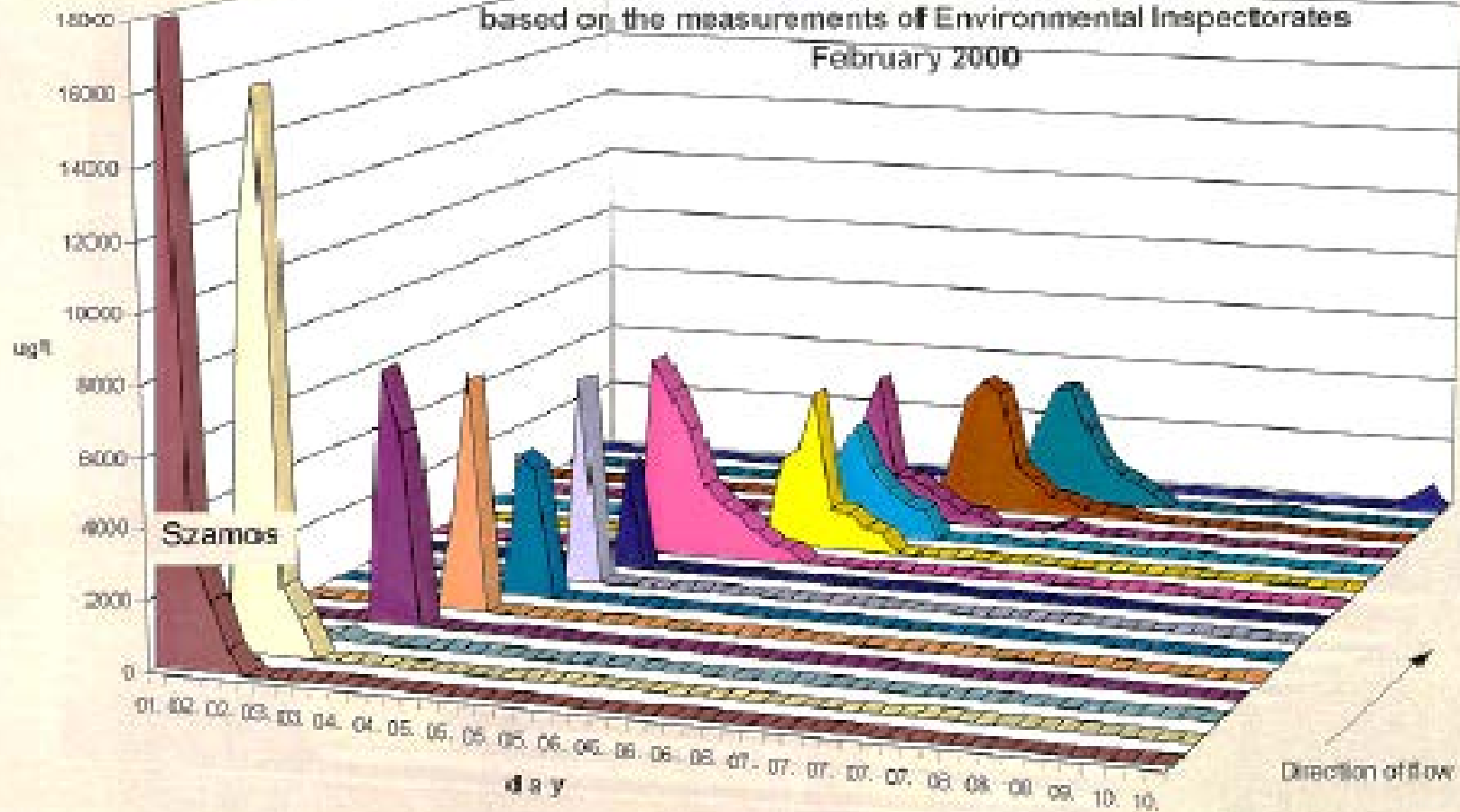
Tiszaszigetnél február 11-én a maximális koncentráció 1,5 mg/l volt (még mindig 15-szöröse az „erősen szennyezett” víznek).
Al-Dunáig ható környezeti károsodást okozott volna.

Trend of cyanide (CN) pollution across



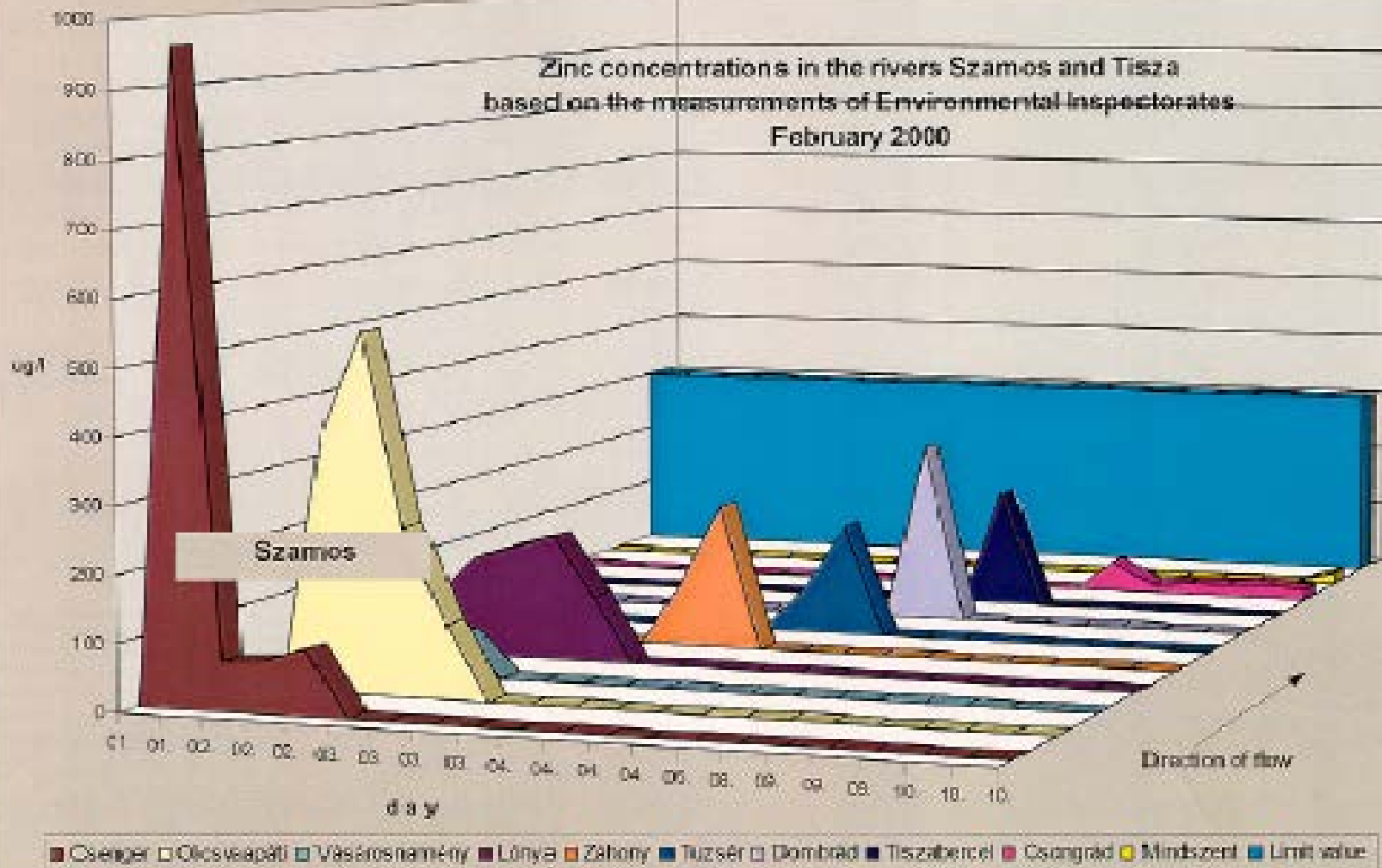
Unit value: 100 ug/l

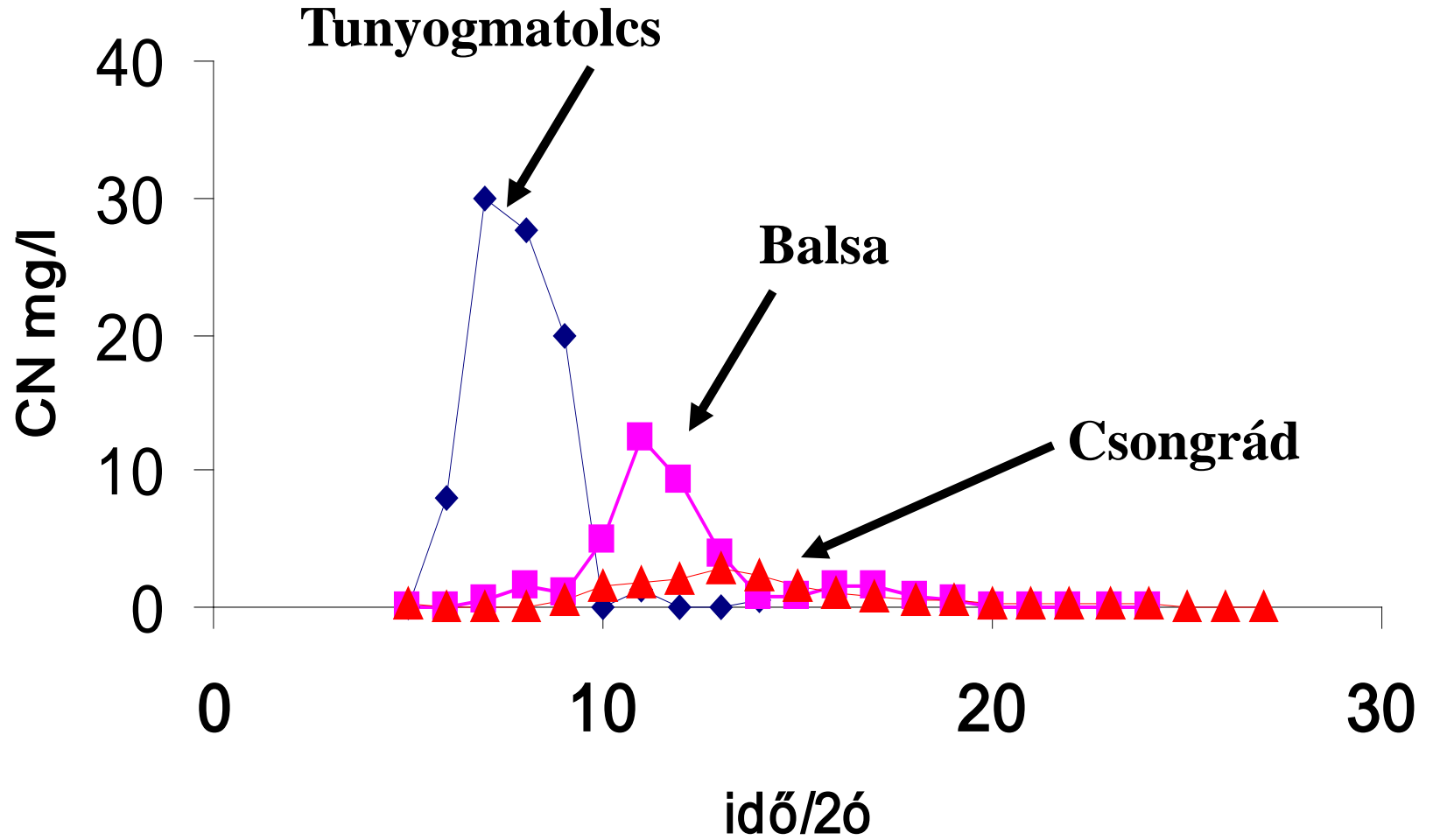
Copper concentrations in the rivers Szamos and Tisza based on the measurements of Environmental Inspectorates February 2000

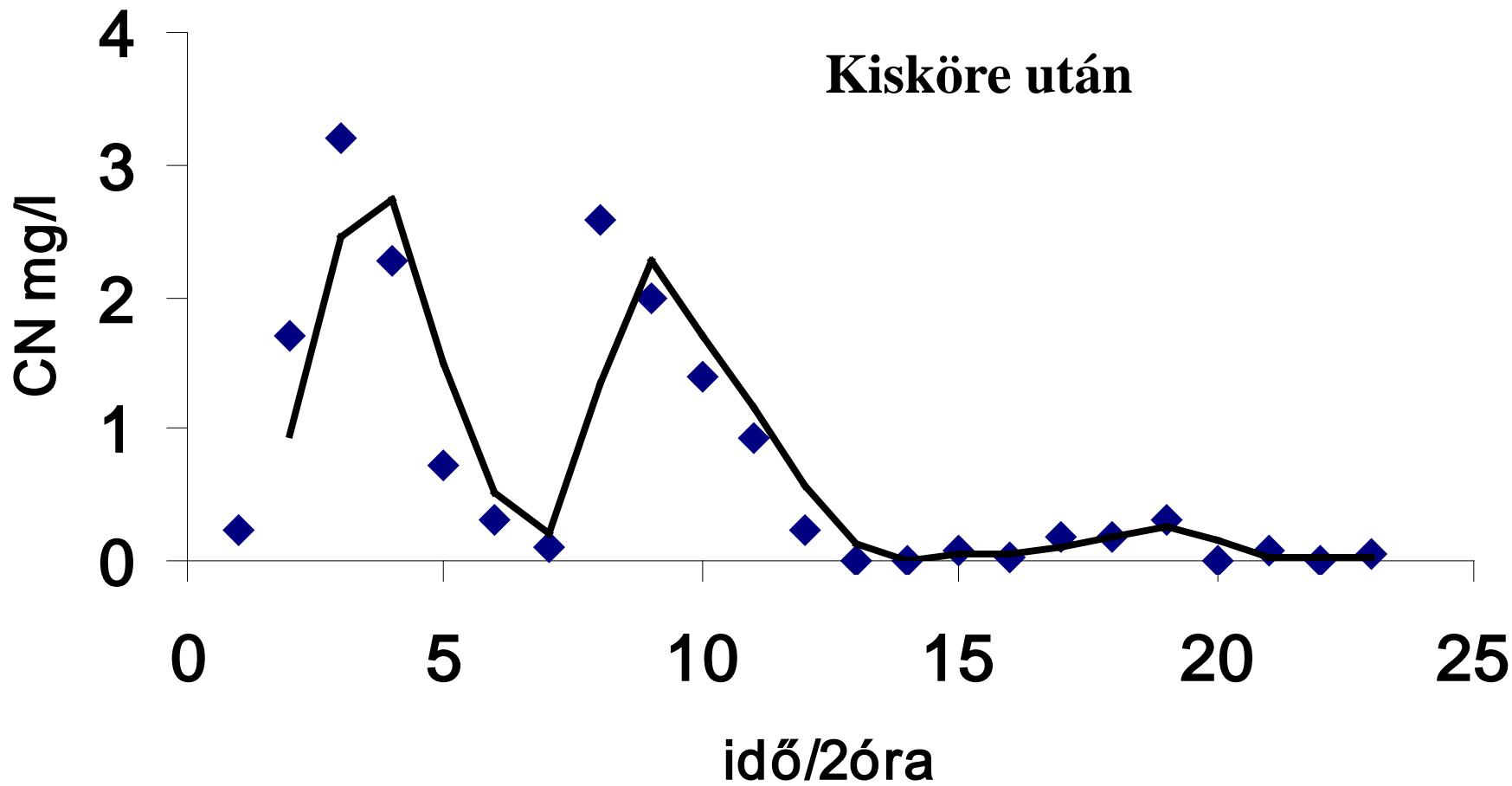


- | | | | | |
|----------------------|----------------------|-----------------|---------------|---------------|
| ■ Csenger | □ Ótászapáti | ■ Vásárosnamény | ■ Lőrya | ■ Záhony |
| ■ Tuzsér | □ Dombrád | ■ Tiszabercel | ■ Balcsi fény | ■ Tiszaföldes |
| ■ Tiszalök above dam | ■ Tiszalök below dam | ■ Polgár bridge | ■ Tiszakeszi | ■ Csongrád |

Zinc concentrations in the rivers Szamos and Tisza
 based on the measurements of Environmental Inspectorates
 February 2000







Lehetőségek:

Hagyni a diffúziót ?

Kémiai beavatkozás?

- $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ szilárd anyag

- Fe_2O_3 limonit (érdekes kísérlet)

Fórumozók!!

http://forum.index.hu/Article/showArticle?na_order=&na_start=1012&na_step=30&t=9012403

Other forms of Henry's law

There are various other forms of Henry's Law which are discussed in the technical literature.^{[2][3][4]}

Table 1: Some forms of Henry's law and constants (gases in water at 298.15 K)^[4]

equation:	$k_{H,pc} = \frac{p}{c_{aq}}$	$k_{H,cp} = \frac{c_{aq}}{p}$	$k_{H,px} = \frac{p}{x}$	$k_{H,cc} = \frac{c_{aq}}{c_{gas}}$
units:	$\frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{atm}}$	atm	<i>dimensionless</i>
O ₂	769.23	1.3×10^{-3}	4.259×10^4	3.181×10^{-2}
H ₂	1282.05	7.8×10^{-4}	7.099×10^4	1.907×10^{-2}
CO ₂	29.41	3.4×10^{-2}	0.163×10^4	0.8317
N ₂	1639.34	6.1×10^{-4}	9.077×10^4	1.492×10^{-2}
He	2702.7	3.7×10^{-4}	14.97×10^4	9.051×10^{-3}
Ne	2222.22	4.5×10^{-4}	12.30×10^4	1.101×10^{-2}
Ar	714.28	1.4×10^{-3}	3.955×10^4	3.425×10^{-2}
CO	1052.63	9.5×10^{-4}	5.828×10^4	2.324×10^{-2}

TABLE 1. Single Temperature or Unspecified Temperature Values for K_H for HCN

K_H , M/atm	t , °C	pHCN, ppmv	reference	comments
13.3	18	138 000	8	based on the lowest concentration data in this tabulation
9.3	25	197 000	9	value extrapolated from above data
8.8–9.6	7 ^a	7 ^a	10	secondary compilation, no sources are cited
7.5	7 ^a	7 ^a	11	stated to be effective constant at pH 4, no sources cited
8.7	25	100	12	value given in atm/mol fraction, extrapolated to infinite dilution
8.2–8.8	25	100	12,13	as for previous entry, data from (12), interpreted by authors of (13)
8.8	7 ^a	150	13	as for previous entry, this paper has different values in a table than in text, tabulated values are given here; this result is for a pure cyanide solution
8.4–9.8	7 ^a	2190–4150	13	as for previous entry, results for a cyanide bearing synthetic leaching solution
10.5–11.6	7 ^a	2020–3030	13	as for previous entry, results for a cyanide based actual zinc leaching solution
13.7	7 ^a	7 ^a	1	ref 1 cites this as from ref 14, we were unable to locate this in ref 14.
12	25	7 ^a	15	secondary source, cites Edwards et al. (1978) that contains no primary data
12.2	20	2–40	16	electronically published MS thesis
12.8	25	318–376	17	
9.4	7 ^a	7 ^a	18	review, primary source not given
11.9	30	825	19	as interpreted in (16)
7.6	25	21	20	static measurement of headspace by GC. Author suggests that static techniques produce lower K_H values

vége

Egy érdekes példa

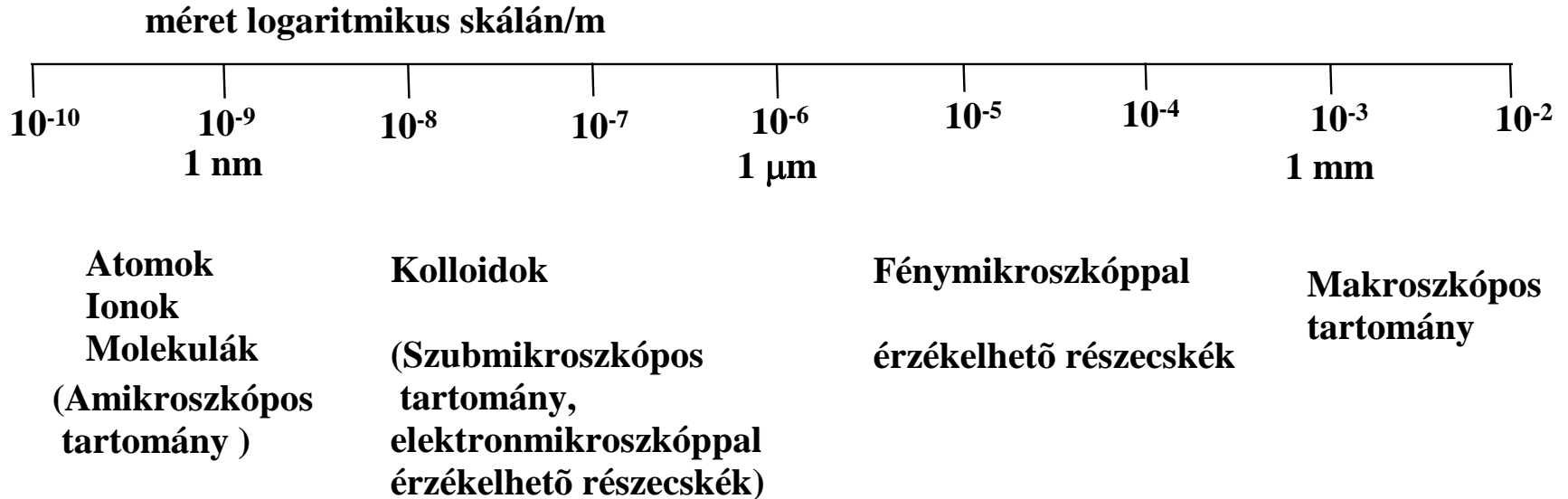
- 1. A Los Alamos-i Nemzeti Laboratórium (1990)
gondos mérések alapján azt találták, hogy a Pu mozgékonysága üledékes kőzeteken keresztül 500 m/év, a vízé pedig 3,4 km/év.
- 2. Miért lassúbb, ha kikerül a folyadékfázisba?
adszorpció: $K_d = 10^4 \text{ ml g}^{-1}$ ennek jelentése(L-i)!
eredmény: 4,2 cm/év (!)
- 3. Lehetőségek ?

A kolloidok szerepe

- 1. Kolloid retardált transzport
aggregáció - koaguláció
adszorpció a kolloid fázison

- 2. Kolloid facilitált transzport
az adszorpcióra a 100 nm körüli részecskék a legimmunisabbak (ütközési szám !)
nagy a felületük, tehát a szorpció történik rajtuk

Kolloidokról 1.



A kolloidokról 2.

Élhossz (cm)	Kockák száma (db)	Fajlagos felület (cm ² /cm ³)
1	1	6
10 ⁻¹	10 ³	60
10 ⁻²	10 ⁶	600
10 ⁻³	10 ⁹	6000
10 ⁻⁴ (1 μm)	10 ¹²	6*10 ⁴ (6 m ²)
10 ⁻⁵	10 ¹⁵	6*10 ⁵
10 ⁻⁶	10 ¹⁸	6*10 ⁶
10 ⁻⁷ (1 nm = 10 Å)	10 ²¹	6*10 ⁷ (6000 m ²)

A kolloidok szerepe

- 1. Kolloid retardált transzport

ennek a mozgó kolloidfázis az oka

aggregáció koaguláció (termodinamika)

adszorpció a kolloid fázison

- 2. Kolloid facilitált transzport

az adszorpcióra a 100 nm körüli részecskék a legimmunisabbak (ütközési szám !)

nagy a felületük, tehát a szorpció történik

Egy érdekes példa 2.

- Kolloid facilitált transzport:

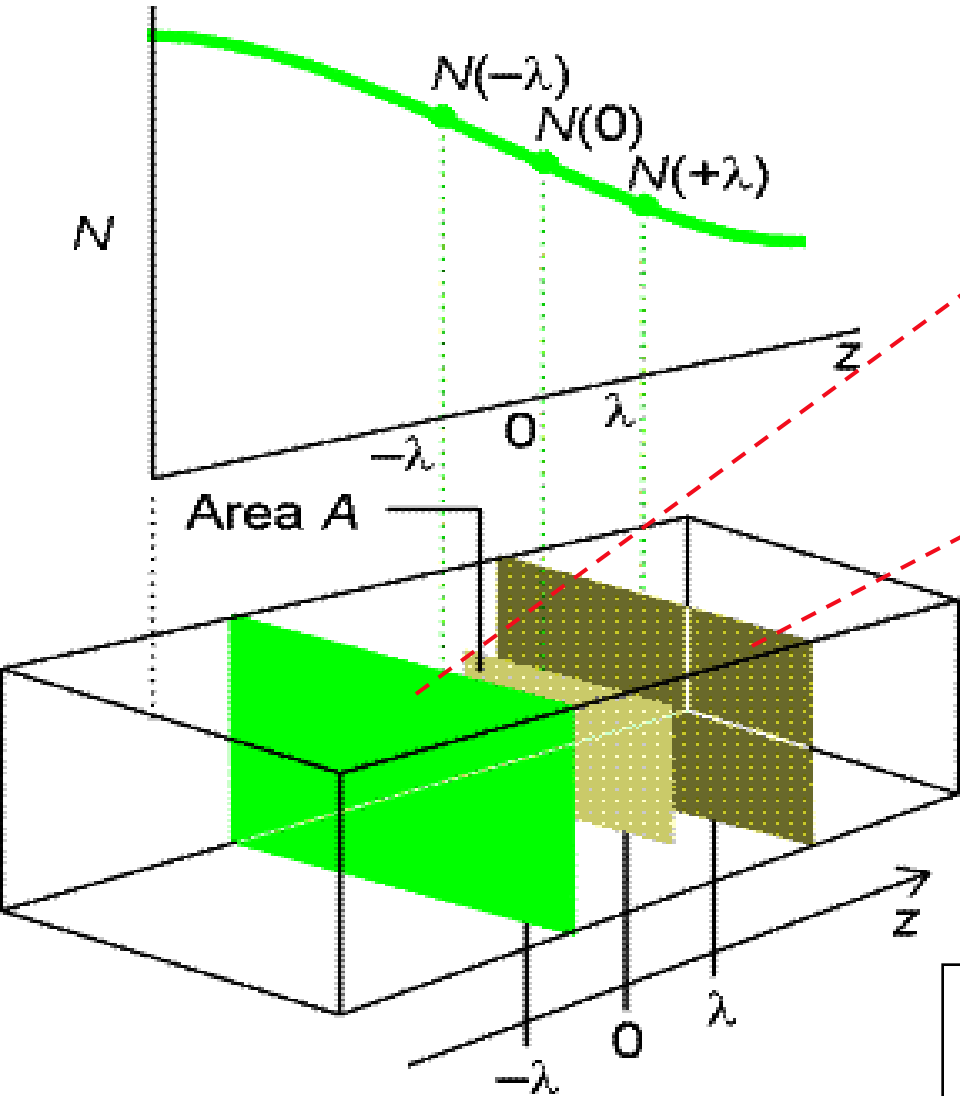
modell számítások, minden bele modell:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla(\mathbf{u}C) = \nabla(\mathbf{D}\nabla C) - \nabla\left(\frac{DF}{k_B T} C\right) + Q$$

Eredmény: 4,9 cm/év

Megoldás a K_d sokkal nagyobb!! Vagy még nem értjük?

A diffúzió állandó kiszámítása



$$N(-\lambda) = N(0) - \lambda \left(\frac{dN}{dz} \right)_0$$

$$N(\lambda) = N(0) + \lambda \left(\frac{dN}{dz} \right)_0$$

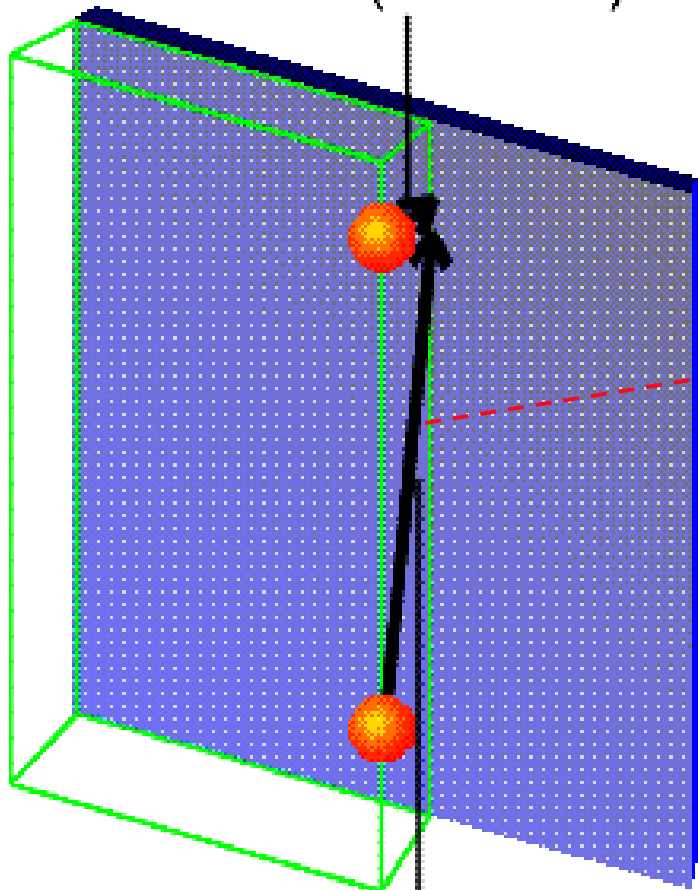
$$J(\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{J}) = \frac{N(-\lambda)\bar{c}}{4}$$

$$J(\mathbf{J} \rightarrow \mathbf{B}) = \frac{N(\lambda)\bar{c}}{4}$$

$$J_z = -\frac{1}{2} \lambda \bar{c} \left(\frac{dN}{dz} \right)_0$$

A diffúzió állandó kiszámítása

Short flight
(survives)



Long flight
(collides
in flight)

kinetikus gázelmélet:

$$D = \frac{1}{2} \lambda \bar{c}$$

hosszabb lehet mint λ
ütközhet közben

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{c}$$

$$D \propto 1/p \quad D \propto T^{1/2}$$

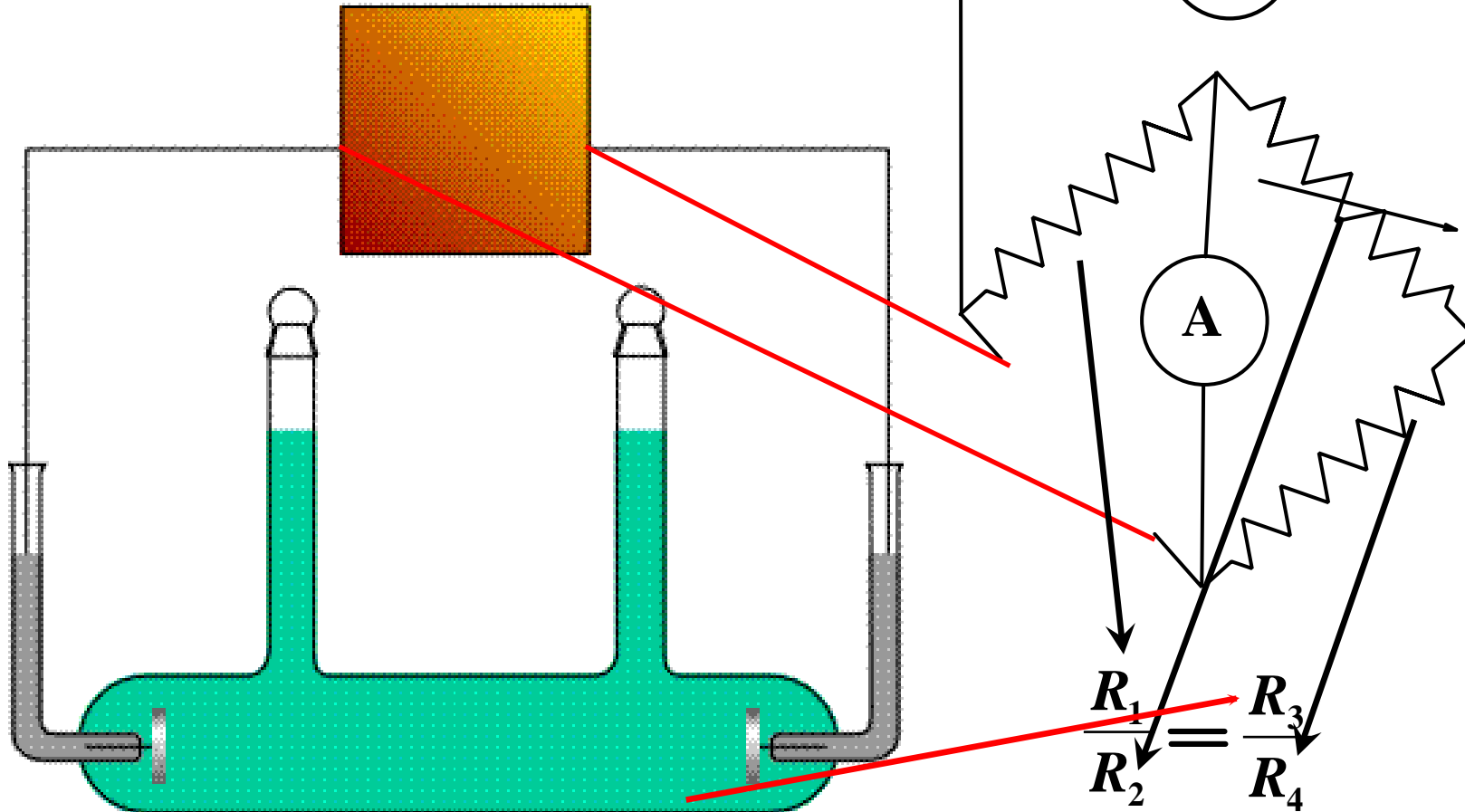
$$\kappa = \frac{1}{3} v \lambda \bar{c} k N$$

$$\kappa \neq \kappa(p)$$

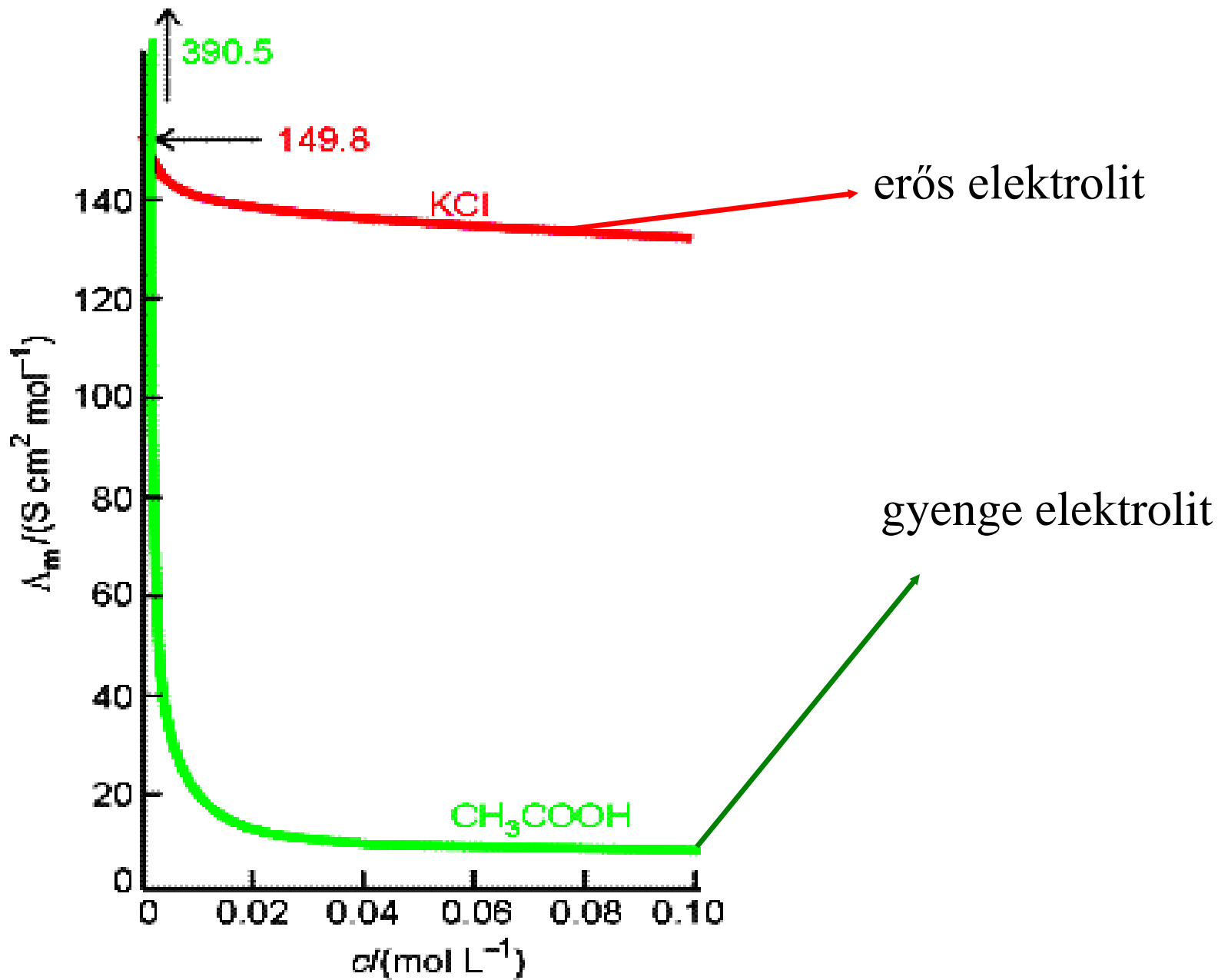
$$\eta = \frac{1}{3} N m \lambda \bar{c}$$

Az ionok vándorlása elektrolitokban

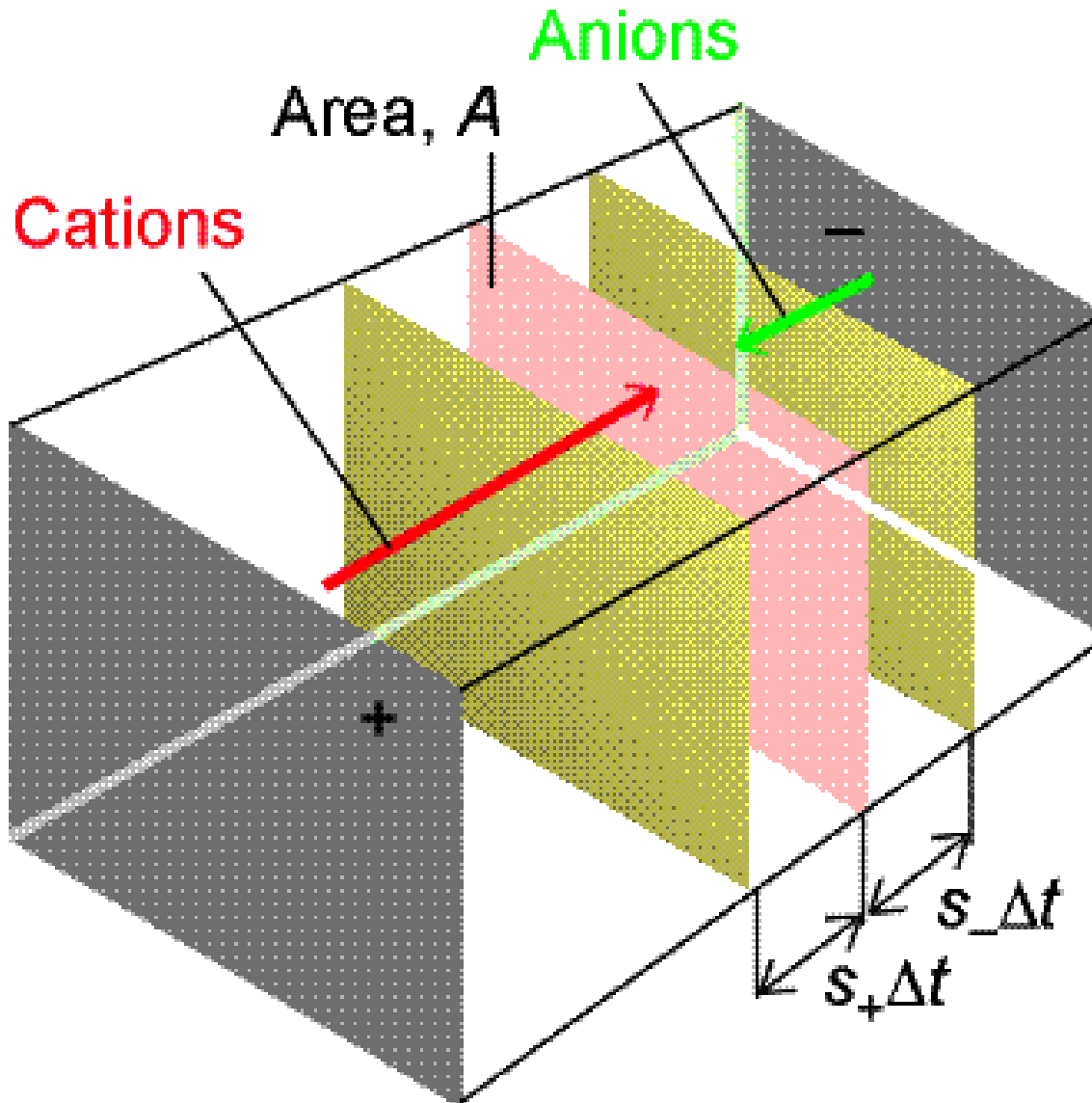
Conductivity
bridge



A moláris fajlagos vezetés koncentráció-függése



Mozgékonyosság és vezetés




s_i a vándorlási sebesség

$$\mathbf{j} = \Sigma n \mathbf{v} \mathbf{E}$$

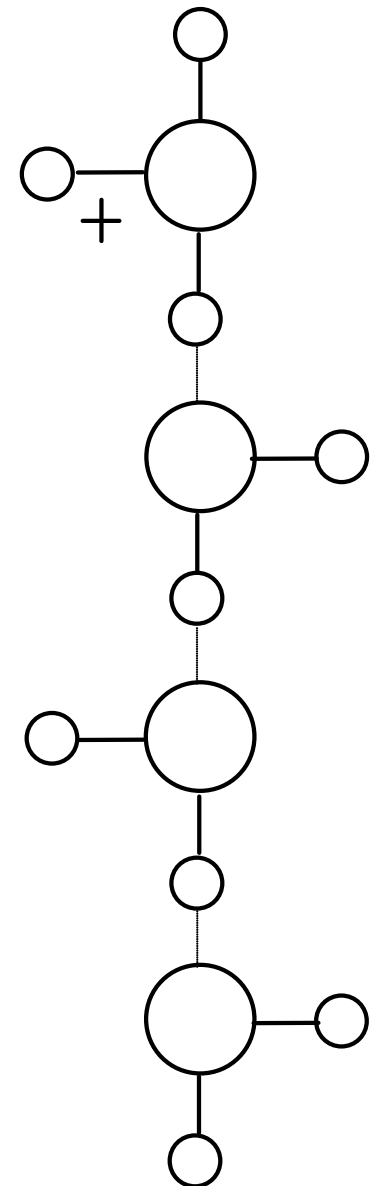
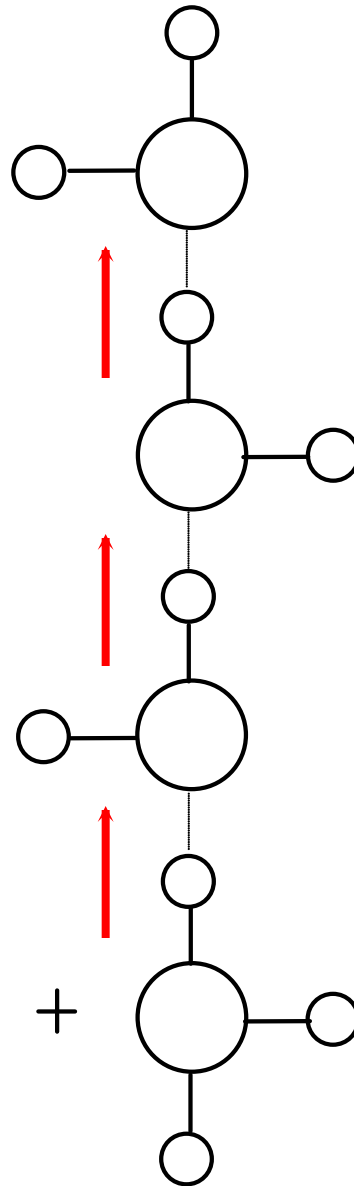
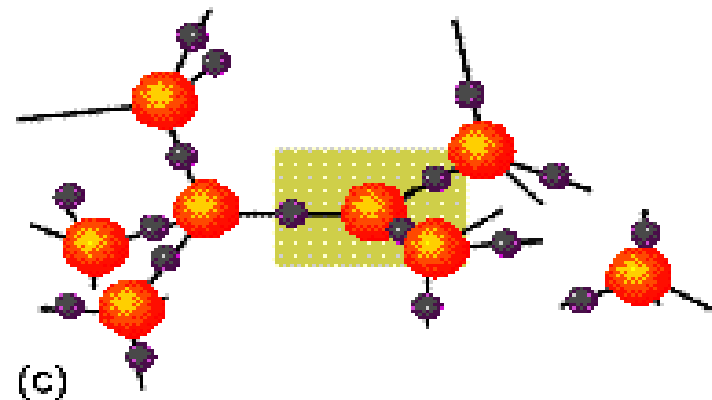
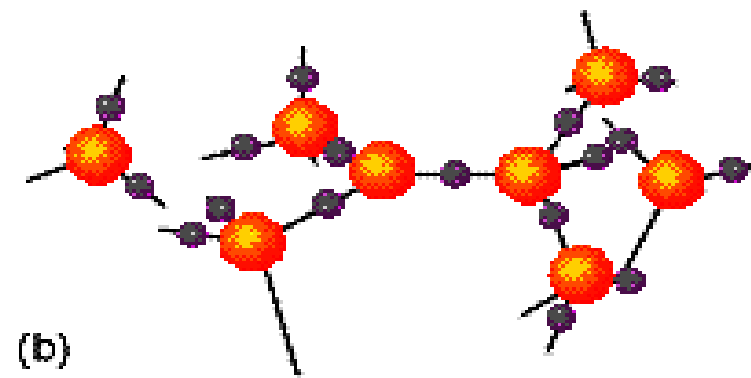
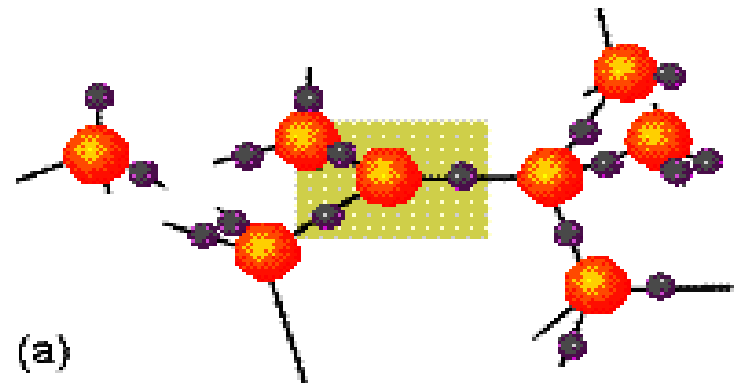
$$\Lambda_m^0 = (z_+ u_+ v_+ + z_- u_- v_-)$$

Ionok moláris fajlagos vezetése / S cm² Ω⁻¹
298 K, végtelen híg vizes oldat

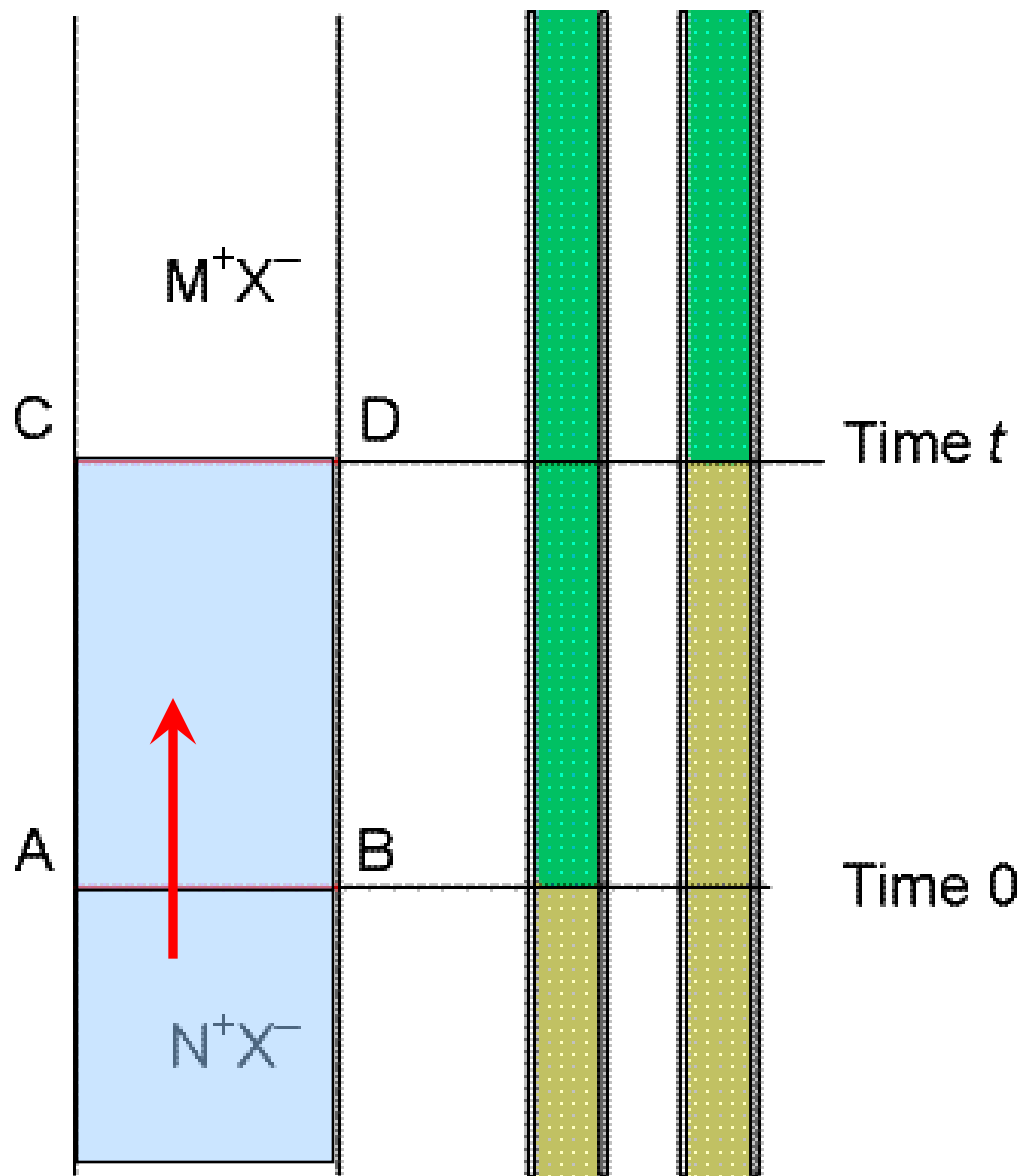
H⁺	349,6		OH⁻	199,2
Na⁺	50,1	↔	Cl⁻	76,3
K⁺	73,5		Br⁻	78,1
Zn²⁺ 	150,6		SO₄²⁻	160

„ekvivalens vezetőképesség”

A H^+ - ion vezetési mechanizmusa



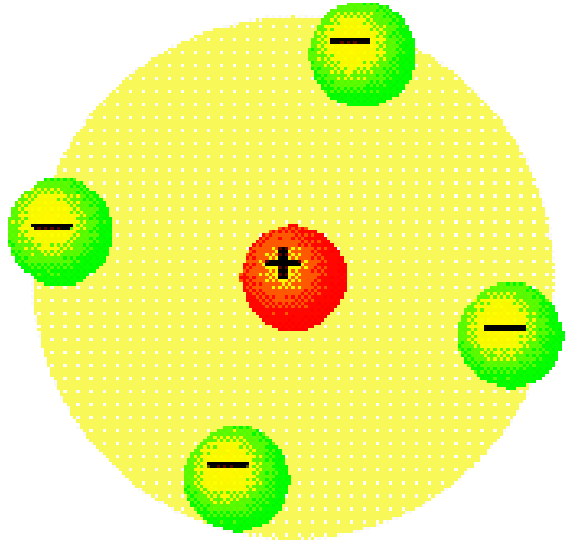
Az átviteli szám mérése



$$\rho_{NX} \approx \rho_{MX}$$

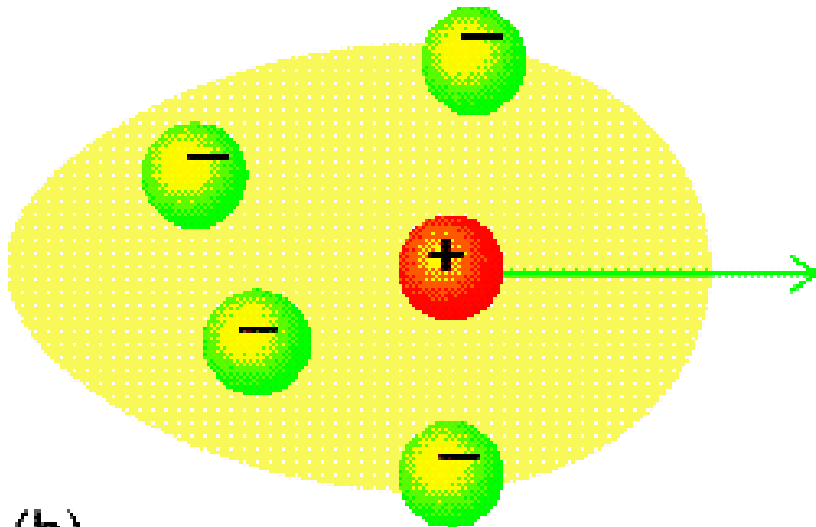
$$\lambda_M \approx \lambda_N$$

Elektrolitok vezetése - kölcsönhatások



(a)

„elektromos súrlódás”



(b)

elektromos térben a szimmetria

megbomlik

A részecsketranszport egyenletei

Fick I. törvénye: $J = -D \frac{dc}{dx}$

Einstein - egyenlet: $D = \frac{uRT}{zF}$

Nernst – Einstein - egyenlet: $\Lambda_m^o = \frac{F^2}{RT} (v_+ z_+^2 D_+ + v_- z_-^2 D_-)$

Stokes – Einstein - egyenlet: $D = \frac{kT}{f}$