

ÜTKÖZÉSEK DINAMIKÁJA

→ bimolekuláris reakciók feltétele! → találkozás, ütközés

→ Előzmény: Atkins - ütközési elmélet (kinetikus gázelmélet)

Molekula méret

→ egyensúlyi, nem-egyensúlyi jelenségek

Transzport fenoména 1.

→ ütközések biztosítják a relaxációs folyamatok mechanizmusát is.

→Példa: hőmérséklet vagy nyomás gradiens alkalmazása egy gázra (energia avgy impulzus transzport → ütközések útján)

Transzport folyamat sebessége az ütközésektől (ütközések gyakoriságától) ⇒ molekula méretétől függ ui.

$$Z_{AA}, z \sim \sigma$$

σ : ütközési hatáskeresztmetszet

$$\lambda \sim \frac{1}{z} \sim \frac{1}{\sigma}$$

λ -ra (s ezáltal a méretre) molekulanyaláb kísérletekből lehet következtetni !

Ütközési gyakoriság (ütközések száma egységnyi térfogatban, egységnyi idő alatt):

$$Z = \frac{N}{V} \cdot \sigma \cdot \bar{c}_{\text{Rel.}}$$

(1 molekula Δt idő alatt $\sigma \cdot \bar{c}_{\text{Rel.}} \cdot \Delta t$ térfogatot söpör végig)

Maxwell-Boltzmann sebesség eloszlás átlagos sebessége:

$$\bar{c} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$$

és

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

Így:

$$Z = \frac{\sqrt{2} \cdot \sigma \bar{c}}{V} \cdot N = \frac{\sqrt{2} \cdot \sigma \bar{c} p}{kT}$$

Z_{AA} : ütközési szám

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} z \cdot \frac{N}{V}$$

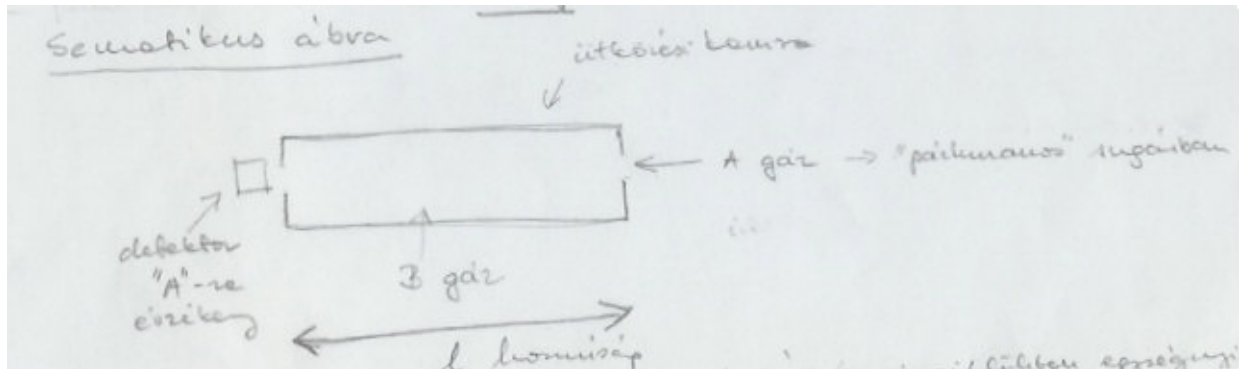
Így (merev gömbi rugalmas ütközésre):

$$Z_{AA} = \frac{\pi d^2 \cdot \bar{c}}{\sqrt{2}} \cdot \left(\frac{N}{V} \right)^2$$

Definíciószerűen:

$$\lambda = \frac{\bar{c}_{\text{Rel.}}}{Z}$$

Ütközési hatáskeresztmetszet 1.



- $I(x)$: „A” részecskék fluxusa (részecskeszám / egységnyi felületen egységnyi idő alatt):

$$I(x) = v \cdot n_A(x)$$

$n_A(x)$: részecskeszám sűrűség

$$[I(x)] = \frac{1}{\text{m}^2 \text{s}} \quad [n_A(x)] = \frac{1}{\text{m}^3}$$

$$I(x) = \frac{1}{A} \cdot \left(\frac{dN}{dt} \right)_x$$

- 1) $V = A \cdot v \cdot t_0$ V tf.-ből átérnek a felületen
- 2) $V \cdot n_A = A \cdot v \cdot t_0 \cdot n_A = N$ V tf.-ban lévő részecskék száma
- 3) $\frac{N}{A \cdot t_0} = I = v \cdot n_A$ fluxus

Ütközési hatáskeresztmetszet 2.

- ütközés a kamrában \rightarrow fluxus csökken a kamrában x -tengely mentén:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I(x) - I(x + \Delta x)}{I(x)} \approx \frac{\Delta x}{\lambda}$$

(λ : „A” molekula közepes szabad úthossza „B” gázban)

- differenciális formában:

$$\frac{dI}{I \cdot dx} = -\frac{d \ln I}{dx} = \lambda^{-1}$$

- integrálva 0 és l között

$$I(l) = I(0) \cdot \exp(-l / \lambda)$$

hasonlóság: fényintenzitás Lambert-Beer törvénye

Ütközési hatáskeresztmetszet 3.

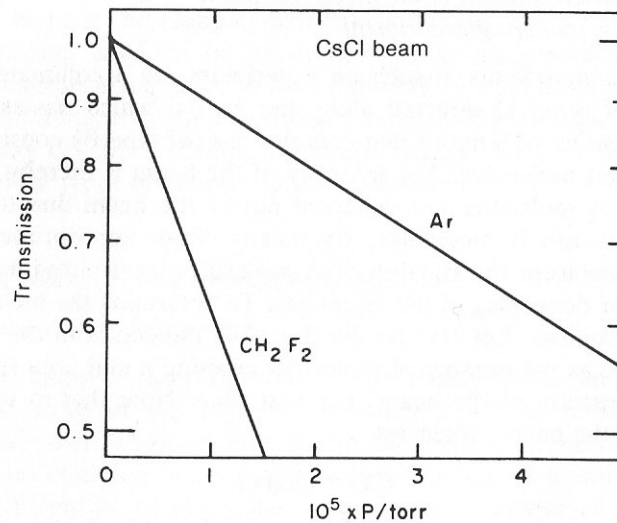


Fig. 2.1. Attenuation data for the scattering of a thermal beam of CsCl ($T \approx 1100$ K) by Ar atoms and by the polar molecule CH_2F_2 (both at 300 K) in a 44-mm cell. The logarithm of the transmission decreases linearly with target gas pressure P (and thus n_B). [Adapted from H. Schumacher, R. B. Bernstein, and E. W. Rothe, *J. Chem. Phys.*, 33, 584 (1960).]

- Mivel $\lambda \sim P^{-1}$ CsCl ütközése Ar v. CH_2F_2 -vel jelzi, hogy a gyengítés nagyobb CH_2F_2 -ben.

$$\ln \frac{I(l)}{I(0)} = -\frac{l}{\lambda} \sim -P \Rightarrow \frac{d \ln I(l)}{dP} \rightarrow \text{konstans!} \rightarrow \text{meredekség!} \rightarrow \sigma\text{-val arányos!}$$

A méret tehát (mint azt joggal vártuk!) FONTOS.

Transzport fenoména még egyszer.

Mivel a transzportfoly. mechanizmusát az ütközések biztosítják azt várhatjuk, hogy transzport koeficiensekben is megjelennek az ütközési elmélet paramétereit. Ez így is van.

Pl. tökéletes gázra:

$$D = \frac{1}{3} \lambda \cdot \bar{c}, \quad \kappa = \frac{1}{3} \lambda \bar{c} C_V [A], \quad \eta = \frac{1}{3} \lambda \cdot \bar{c} \cdot m \cdot N_A \cdot [A]$$

Az ütközési méret: ütközési hatáskeresztmetszet.

$$P(x, x + \Delta x) = -\frac{\Delta I}{I} = \frac{\Delta x}{\lambda}$$

ütközés valószínűsége x és $x+\Delta x$ között

⇓

$$P = \frac{\Delta x}{\lambda} \propto n_B \cdot \Delta x$$

n_B : részecskeszámsűrűség
(az ütközési kamrát töltő gázra)

⇓

arányossági tényező: σ

$$\frac{1}{\lambda} = \sigma n_B \quad \lambda = (\sigma \cdot n_B)^{-1}$$

⇓

$$I(l) = I(0) \cdot \exp(-n_B \cdot l \cdot \sigma)$$

⇓

$$\sigma = (n_B l)^{-1} \cdot \ln \frac{I(0)}{I(l)} \propto -\frac{d \ln I(l)}{dP} \quad (P = nkT)$$

Vigyázat: σ függhet a molekulák sebességétől is!

ütközési gyakoriság (frekvencia)

ütközési szám per egységnyi idő a sugárnyaláb egy molekulájára (λ , ν jellemzőkkel rendelkezik)

$$\omega = \frac{\nu}{\lambda} = \nu \cdot n_B \cdot \sigma$$

bimolekulás ütközési sebességi állandó

$$\text{a fenti molekulára} \Rightarrow \omega = Z \cdot n_B \Rightarrow Z = \nu \cdot \sigma \Rightarrow Z = Z(\nu) \quad Z[\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}]$$

Vigyázat! $Z(\nu)$ az ütközés relatív sebességére utal (általában $Z(T)$ -megadása...).

Termális Z , azaz $Z(T) = \langle Z(\nu) \rangle = \langle \nu \sigma \rangle$, ahol $\langle \rangle$ a relatív seb. eloszlásra utaló súlyozott átlagot jelöl!



Lesz később $k(T) = \langle \nu \sigma_R \rangle$ σ_R : reakció hatáskeresztmetszet

Egy példa: ütközés merev gömbökre

sugármolekula végigpásztáz $\pi d^2 \Delta x$ tf-ot a cellában.

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad d_1, d_2: \text{átmérők! } d: \text{sugár!}$$

annak a valószínűsége, hogy a célmolekula ebben a tf.-ben tartózkodik:

$$n_B \cdot (\pi d^2 \cdot \Delta x) = \frac{\Delta x}{\lambda} \quad (\text{ha } n_B \text{ kicsi, azaz a gáz ritka})$$

⇓

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

- idealizált eset – merev gömb

hiányzik: - intermolekuláris potenciál

- sztérikus tényező

- Intermolekuláris potenciál

- σ effektív hatáskeresztmetszet

- potenciál meghatározható

legalapvetőbb kvalitatív ismereteink

$$V(R) = A(R) + B(R)$$

$$A(R) = A \exp(-R/\rho) \rightarrow \text{taszítás: nagy-sebességű ütközés}$$

$$B(R) = -C_6 / R^6 \rightarrow \text{vonzás: kis-energiájú ütközés}$$

⇓

ezeket jól ismerjük

⇓

ki is mérhetők ezek a görbék!

ÁBRÁK

