

—— Tudományos Diákköri Dolgozat ——

SEDYÓ INEZ

**A hidrogén égésénél fontos
reakcióparaméterek bizonytalanságának
hőmérsékletfüggése**

Turányi Tamás, Fizikai Kémiai Tanszék
Zsély István Gyula, Fizikai Kémiai Tanszék



—— Eötvös Loránd Tudományegyetem ——
—— Természettudományi Kar ——
— Budapest, 2010 —

Tartalomjegyzék

| | |
|--|----|
| Köszönetnyilvánítás..... | 2 |
| 1. Bevezetés..... | 3 |
| 2. Irodalmi háttér | 4 |
| 2.1.Gázfázisú elemi reakciók paraméterei kísérleti meghatározásának módszerei .. | 4 |
| 2.2. Reakciókinetikai paraméterek bizonytalansága | 6 |
| 3. Fordított irányban lejátszódó reakció paramétereinek meghatározása.. | 10 |
| 4. A reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggő bizonytalanságának meghatározása | 14 |
| 4.1. $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ | 18 |
| 4.2. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ | 27 |
| 4.3. $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ | 38 |
| 4.4. $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ | 42 |
| 4.5. $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{OH}$ | 47 |
| 5. Összefoglalás | 53 |
| 6. Függelék..... | 55 |
| 7. Irodalomjegyzék | 66 |

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőimnek, Turányi Tamásnak és Zsély István Gyulának. Köszönöm a segítséget és útmutatást, amit tőlük kaptam, a hasznos tanácsokat és azt, hogy mindig készek voltak segíteni, ha problémába ütköztem.

Köszönöm Nagy Tibornak az eredmények értelmezéséhez nyújtott tanácsokat.

1. Bevezetés

A gázfázisú reakciók méltán tartanak igényt a figyelemre: segítségükkel leírhatók a különböző anyagok égései és a légkörkémiái folyamatok, felhasználásukkal lehet környezetkímélő eljárásokat kifejleszteni, és vegyipari folyamatok hatékonyságán javítani. Éppen ezért sokan tanulmányozták és tanulmányozzák ma is az egyes elemi reakciókat, és rengeteg adat áll azokról rendelkezésre. Ezeket az adatokat érdemes együtt vizsgálni, összehasonlítani és elemezni, hiszen az egyes mérések, vagy elméleti számítások külön-külön kevesebbet mondanak az adott reakcióról, mint azok összessége.

A rendelkezésre álló adatok fontos jellemzője azok bizonytalansága, hiszen semmit nem lehet pontosan megmérni vagy kiszámítani: nem csak azt kell tudni, hogy mi az eredmény, hanem azt is, hogy az mennyire megbízható. A bizonytalanságnak a reakciókinetikában általánosan használt szimulációknál fontos szerep jut: a szimulációs eredmények pontossága nyilvánvalóan függ a bemenő paraméterek pontosságától, vagyis pontosabb eredményt kaphatunk, ha jól meghatározott, kis bizonytalansággal rendelkező paramétert (például sebességi együtthatót) használunk.

A reakciókinetikai bizonytalanságokkal kapcsolatban nem régen készült el Nagy Tibor doktori értekezése, amely egy egészen új megközelítése ennek a témának, és amelyet később részletesen ismertetek. Ez a megközelítés egy reakció sebességi együtthatójának bizonytalanságáról feltételezi, hogy általában hőmérsékletfüggő, és levezet egy összefüggést a sebességi együttható hőmérsékletfüggő bizonytalansága és az Arrhenius-paraméterek kovariancia mátrixa között [1]. Jelen munka ezt az elméleti levezetést használja fel. A cél az elmélet kipróbálása a hidrogén égésmechanizmusának egyes fontos reakcióira, és ezáltal új, eddig nem számított eredményként megadni ezekre a reakciókra az Arrhenius-paraméterek szórását, illetve korrelációit. Az elmélet alkalmazásához meg kell határozni a megfelelő sebességi együtthatók és azok bizonytalanságának hőmérsékletfüggését, a lehető legtöbb rendelkezésre álló adat alapján. A kapott eredmények felhasználhatók lesznek pontosabb szimulációs értékek eléréséhez.

Előnyös lenne, ha ez a bizonytalanság-meghatározási módszer elterjedne, és a reakciókinetikai adatbázisokban is megtalálhatók lennének hasonló adatok.

2. Irodalmi háttér

2.1. Gázfázisú elemi reakciók paramétereinek kísérleti meghatározásának módszerei

A gázfázisban lejátszódó reakciók fontossága elvitathatatlan, többek között a légkörkémia vagy az égéskémia területén. A különböző folyamatok megismerése és felderítése közelebb viheti a tudományt a környezetkímélőbb módszerek megtalálásához és alkalmazásához, illetve az ipari folyamatok fejlesztéséhez. Az energiatermelés nagy része is különböző anyagok égésén alapul, amelyek részben szintén a gázfázisú reakciók közé tartoznak.

A leírtak alapján látható, hogy sok oka van annak, hogy a gázfázisú reakciókat vizsgálják, mégpedig széleskörű módszerekkel. Mivel jelen munka a hidrogén égésének egyes lépéseivel foglalkozik, pár szóban érdemes a gázfázisban lejátszódó elemi reakciók meghatározásának módszereiről beszélni.

Számos módszer létezik az elemi reakciót jellemző mennyiség, a sebességi együttható (k) meghatározására, amelyek általában a reakcióban résztvevő anyagok koncentráció-változásának időbeni követésén alapulnak. Ezek között vannak közvetlen (direkt) módszerek, amelyekkel közvetlenül lehet a sebességi együtthatót megmérni, és vannak olyanok is, amelyek alapján a vizsgálandó reakció sebességi együtthatója csak sok más paraméter ismeretében számítható.

Az egyik közvetlen módszer az úgynevezett gyorsáramlásos módszer. Ennek során a reakció egy csőben zajlik, amelyben az egyik reaktánst áramoltatják. A reakciópartner egy mozgatható injektorból juttatják a csőbe, ahol megtörténik a keveredés, illetve a reakció, és az anyagok tovább áramlanak. A detektor egy adott ponton méri valamelyik anyag koncentrációját. Erre a módszerre az jellemző, hogy a koncentrációkat nem közvetlenül az idő függvényében detektálják, hanem a reakcióidőt a változtatható injektorhelyzet és az áramlási sebesség alapján számítják.

A gyorsáramlásos módszerrel nem mérhető tetszőleges gyorsaságú reakció, mert maga a keveredés is időt vesz igénybe. Ezt a problémát a Norrish és Porter által kifejlesztett villanófény-fotólízis szünteti meg, melynek kidolgozásáért 1967-ben az alkotók Nobel-díjat kaptak. A módszer azt használja ki, hogy az egyik reakciópartner előállítható egy előanyagából (prekurzorából) fény hatására. Ily módon lehetőség nyílik arra, hogy a

prekurzort és a másik anyagot előre összekeverjék egy fotolíziscellában, ezáltal közel homogén koncentrációt hoznak létre. A reakció fény besugárzására indul el (hiszen az egyik reaktáns ekkor keletkezik), a homogenitás ezen fénysugár intenzitás-eloszlásától függ. Napjainkban elterjedten használják a lézereket, amelyek kiváló fényforrások villanófény fotolízis számára.

Egy másik módszer alapja a lökéshullámcső. Ez egy olyan berendezés, amelyhez két részre osztott cső tartozik. Az egyik térrészben az egyik reaktáns prekurzora és a másik reakciópartner foglal helyet, a másik térrészben pedig nagy nyomású inert gáz van. A prekurzor itt olyan anyag, amely hő hatására bomlik a reaktánsná. A két térrészt diafragma választja el egymástól. A diafragma eltörésekor a nagy nyomású gáz beáramlik a reaktánsok terébe, ahol a hirtelen hőmérsékletváltozás hatására megnövekszik a hőmérséklet, és a prekurzor elbomlik. Égésekkel kapcsolatos reakciók mérésére jól alkalmazható módszer, de van egy nagy hátránya: a nyomásváltozás nem csak a prekurzor bomlását okozhatja, hanem sok más jelenlevő anyagét is, amely mellékreakciókat vált ki. A minket érdeklő reakció sebességi együtthatóját ezért csak egy összetett mechanizmus felhasználásával nyerhetjük ki a mérési adatokból, ami mindig hibát visz be a meghatározásba.

Sok, a koncentrációk detektálására alkalmazott módszer a fluoreszcencia jelenségén alapszik. A rezonanciafluoreszcencia, és a lézerindukált fluoreszcencia (LIF) használható detektálásra mind a gyorsáramlásos módszer, mind pedig a villanófény fotolízis esetében. A gyorsáramlásos módszerhez használhatók a tömegspektrometriás és a mágneses lézer-rezonanciás detektálási módszerek is [2].

Gázfázisú reakciók mérésére tehát sokféle módszer áll rendelkezésre, melyek azonban mind csak korlátozott pontossággal tudnak eredményt szolgáltatni.

2.2. Reakciókinetikai paraméterek bizonytalansága

Annak ellenére, hogy a mérési módszerek minden esetben magukkal hoznak bizonyos nagyságú hibát, a kiértékelt mérési adatok alapján meghatározott paraméterek bizonytalanságát sokáig nem vették figyelembe. Sok esetben legfeljebb a mérésekhez tartozó statisztikus hibát adták meg, vagy még azt sem.

A bizonytalanságok (lehetőleg minél pontosabb) ismeretére pedig szükség van, nemcsak abból a szempontból, hogy megtudjuk, mennyire „hihetünk” egy adott mérésnek. A bizonytalanságok ugyanis döntő szerephez juthatnak reakciókinetikai szimulációk esetében. A szimulációkat adott reakciómechanizmus alapján végzik. Egy részletes reakciómechanizmus a benne szereplő anyagokból, a végbemenő elemi reakciókból, és a hozzájuk tartozó paraméterekből áll (ilyenek például a képződési entalpiák, vagy az egyes reakciók sebességi együtthatóira vonatkozó információk). A modell által szolgáltatott eredmény pontossága így a bemenő paraméterek, például a reakciósebességi együtthatók pontosságán múlik [3; 4]. Jobb és megalapozottabb eredményt kaphatunk tehát, ha ezek bizonytalanságáról is rendelkezünk információval.

A reakciósebességi együtthatók (k) bizonytalanságával elsőként J. Warnatz foglalkozott [5]. Warnatz az f bizonytalansági tényezőt a következőképpen határozta meg:

$$f = \lg(k_0/k_{\min}) = \lg(k_{\max}/k_0), \quad (1)$$

ahol k_0 a sebességi együttható javasolt értéke, a k_{\min} és a k_{\max} által meghatározott intervallumon kívüli értékeket pedig rendkívül valószínűtlennek tekintik. Ez a bizonytalanság logaritmikus skálán szimmetrikus k_0 körül. Általában k eloszlását $\pm 3\sigma$ értékeknél csonkolt lognormális eloszlásnak feltételezik, tehát a szórás és a bizonytalanság között a

$$\sigma(\lg k) = \frac{1}{3} f \quad (2)$$

összefüggés áll fenn, a $\lg(\tilde{k}_{\min})$ és $\lg(\tilde{k}_{\max})$ értékek pedig a $\pm 3\sigma$ szórás által meghatározott értékeknek felelnek meg.

Mivel a sebességi együttható általában függ a hőmérséklettől, annak bizonytalanságáról is feltételezhetjük ugyanezt. Ez összhangban van azzal a ténnyel, hogy a legtöbb mérési adat egy adott hőmérséklet-intervallumban áll rendelkezésre, magasabb, illetve alacsonyabb hőmérsékletek felé haladva egyre kevesebb mérést találunk.

A sebességi együttható hőmérsékletfüggését szűk hőmérséklettartományban (néhányzor tíz fok) az úgynevezett Arrhenius-egyenlet írja le:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

melyben A a preexponenciális együttható, T a hőmérséklet, R az egyetemes gázállandó ($8,3145 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), és E_a az aktiválási energia. Szélesebb hőmérséklettartomány esetén a hőmérsékletfüggést jobban jellemzi a kiterjesztett (háromparaméteres) Arrhenius-egyenlet (4), de létezik olyan reakció is, melyre az (5) (A, n) kétparaméteres egyenletet érdemes alkalmazni, sőt olyan is, mely a hőmérséklettől független, vagyis egyparaméteres Arrhenius-egyenlettel (6) írható le.

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

$$k = AT^n \quad (5)$$

$$k = A \quad (6)$$

A legtöbb égéskémiai reakció sebességi együtthatóját a legáltalánosabb, háromparaméteres Arrhenius-egyenlettel adják meg. Eddig amikor k bizonytalanságát vizsgálták, a legtöbb esetben (legalábbis implicit módon) feltételezték, hogy annak bizonytalansága megegyezik A bizonytalanságával. Eszerint a megközelítés szerint n és E teljes pontossággal ismertek. Ennél egzaktabb Nagy Tibor megközelítése, mely szerint mindhárom Arrhenius-paraméter valószínűségi sűrűségfüggvényét vizsgálni kell, mert ezek együttesen vezetnek k sűrűségfüggvényéhez. Ő a következőkben röviden összefoglalt módon jutott el eme sűrűségfüggvények közti kapcsolat meghatározásához.

A legáltalánosabban használható kiterjesztett Arrhenius-féle egyenletet linearizálva, és élve a $\kappa := \ln(\tilde{k})$, $\alpha := \ln \tilde{A}$ és $\varepsilon := E/R$ helyettesítésekkel, a következő egyenlethez jutunk:

$$\kappa(T) = \alpha + n \cdot \ln T - \varepsilon \cdot T^{-1}. \quad (7)$$

Ugyan a sebességi együttható függ a hőmérséklettől, α , n és ε állandók, ezért a várható értékeik (jelölje rendre $\bar{\alpha}$, \bar{n} , $\bar{\varepsilon}$), a szórásuk (σ_α^2 , σ_n^2 , σ_ε^2) és a korrelációik ($r_{\alpha n}$, $r_{\alpha \varepsilon}$, $r_{n \varepsilon}$) szintén hőmérséklet-függetlenek, ugyanígy a sűrűségfüggvényük is. Az Arrhenius-paraméterek kovariancia mátrixának számítása érdekében bevezetjük a $\mathbf{p} = (\alpha, n, \varepsilon)$ vektort. A kovariancia mátrix ekkor:

$$\Sigma_p = \overline{(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})(\mathbf{p} - \bar{\mathbf{p}})^T} = \begin{bmatrix} \sigma_\alpha^2 & r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n & r_{\alpha \varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon \\ r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n & \sigma_n^2 & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_\varepsilon \\ r_{\alpha \varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon & r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_\varepsilon & \sigma_\varepsilon^2 \end{bmatrix}. \quad (8)$$

A korrelációkra illetve a szórásokra nyilvánvalóan igaz, hogy

$$0 \leq \sigma_\alpha, \sigma_n, \sigma_\varepsilon, \quad \text{és} \quad (9)$$

$$-1 \leq r_{\alpha n}, r_{\alpha \varepsilon}, r_{n \varepsilon} \leq +1. \quad (10)$$

A kovarianciamátrix pozitív szemidefinit, ezért a következő egyenlőtlenségnek teljesülnie kell:

$$0 \leq 1 - r_{\alpha n}^2 - r_{\alpha \varepsilon}^2 - r_{n \varepsilon}^2 + 2r_{\alpha n} r_{\alpha \varepsilon} r_{n \varepsilon}. \quad (11)$$

A várható értékekre igaz, hogy

$$\bar{\kappa}(T) = \bar{\alpha} + \bar{n} \cdot \ln T - \bar{\varepsilon} \cdot T^{-1}. \quad (12)$$

A (7) egyenletből a hibaterjedés szabályai alapján levezethető a következő összefüggés:

$$\sigma_\kappa^2(T) = \overline{(\kappa(T) - \bar{\kappa}(T))^2} = \overline{\left((\alpha + n \cdot \ln T - \varepsilon \cdot T^{-1}) - (\bar{\alpha} + \bar{n} \cdot \ln T - \bar{\varepsilon} \cdot T^{-1}) \right)^2} \quad (13)$$

$$\sigma_\kappa^2(T) = \sigma_\alpha^2 + \sigma_\varepsilon^2 T^{-2} + \sigma_n^2 \ln^2 T - 2r_{\alpha \varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon T^{-1} - 2r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n \ln T + 2r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_\varepsilon T^{-1} \ln T, \quad (14)$$

ami megadja κ hőmérsékletfüggő szórását a kovariancia mátrix elemei és a hőmérséklet függvényében. Ezen egyenlet teremt kapcsolatot a sebességi együttható szórása és az Arrhenius-paraméterek szórása, illetve korrelációja között. Ebből származtatható k hőmérsékletfüggő bizonytalansága, figyelembe véve (2) egyenletet:

$$f(T) = \frac{3}{\ln 10} \sqrt{\sigma_\alpha^2 + \sigma_\varepsilon^2 T^{-2} + \sigma_n^2 \ln^2 T - 2r_{\alpha \varepsilon} \sigma_\alpha \sigma_\varepsilon T^{-1} - 2r_{\alpha n} \sigma_\alpha \sigma_n \ln T + 2r_{n \varepsilon} \sigma_n \sigma_\varepsilon T^{-1} \ln T}. \quad (15)$$

Könnyen látható, hogy helyes az a feltételezés, hogy a bizonytalanság hőmérsékletfüggő, hiszen σ_κ^2 akkor és csak akkor nem függ a hőmérséklettől, ha egyenlő σ_α^2 -vel. Bármely más Arrhenius-paraméter bizonytalanságát figyelembe véve a sebességi együttható bizonytalansága függeni fog a hőmérséklettől. Megjegyzendő, hogy még ebben az esetben is lehet hőmérséklet-függő bizonytalanságot kapni, ha feltételezzük, hogy n és E olyan sűrűségfüggvénnyel rendelkeznek, melynek várható értéke nulla.

A (15) egyenlet a kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel jellemezhető reakciókra igaz. A szórás származtatása az Arrhenius-paraméterek adataiból a különböző egyenlettel megadható sebességi együtthatók esetén a következőképpen alakul:

Az *eredeti (3) Arrhenius-egyenlet esetén* a paraméteres egyenlet valamint a szórásnégyzet és a kovariancia mátrix elemei közötti kapcsolat az alábbi egyenletekkel adható meg:

$$\kappa(T) = \alpha - \varepsilon \cdot T^{-1}, \quad (16)$$

$$\sigma_{\kappa}^2(T) = \sigma_{\alpha}^2 + \sigma_{\varepsilon}^2 T^{-2} - 2r_{\alpha\varepsilon} \sigma_{\alpha} \sigma_{\varepsilon} T^{-1}. \quad (17)$$

Hőmérséklet-független sebességi együttható esetén a paraméteres egyenlet valamint a szórásnégyzet és a kovariancia mátrix elemei közötti kapcsolat:

$$\kappa(T) = \alpha, \quad (18)$$

$$\sigma_{\kappa}^2(T) = \sigma_{\alpha}^2. \quad (19)$$

Az (5) *A és n kétparaméteres egyenlet esetén* a paraméteres egyenlet valamint a szórásnégyzet és a kovariancia mátrix elemei közötti kapcsolat:

$$\kappa(T) = \alpha + n \ln T, \quad (20)$$

$$\sigma_{\kappa}^2(T) = \sigma_{\alpha}^2 + \sigma_n^2 \ln^2 T + 2r_{\alpha n} \sigma_{\alpha} \sigma_n \ln T. \quad (21)$$

Ha a $\sigma_{\kappa}^2(T)$ -t pontonként ismerjük, akkor az egyenlet alakjától függ, hogy minimum hány pont kell az egyértelmű meghatározásokhoz. A kiterjesztett Arrhenius-egyenlet esetén legalább hat pontot kell megadnunk, kétparaméteres egyenlet esetén (akár ha *A* és *n*, akár ha *A* és *E* a kérdéses paraméterek) minimum három pont, egyparaméteres egyenlet esetén egy pont ismerete szükséges [1].

Ezzel a levezetéssel eljutottunk ahhoz, hogy a sebességi együttható bizonytalanságának hőmérsékletfüggéséből meg tudjuk határozni a belőle számítható Arrhenius-paraméterek szórását és korrelációit.

3. Fordított irányban lejátszódó reakció paramétereinek meghatározása

Ha ismerjük egy reakció sebességi együtthatójának Arrhenius-paramétereit, akkor a termodinamikai adatok ismeretében számíthatók a fordított irányban lejátszódó reakció paramétere is. A fordított irányú reakció Arrhenius-paramétereinek számítását a CHEMKIN program által végzett módon hajthatjuk végre, aminek lényegét a következőkben ismertetem.

Első lépésként vegyük egy i anyagfajta állandó nyomáson vett hőkapacitását ($C_{p,i}^0$). A képletben a felső indexbeli „0” a standard állapotra utal (vagyis a standard nyomású és kémiaiilag tiszta anyagfajta hőkapacitásáról van szó). A hőkapacitás hőmérsékletfüggését az úgynevezett NASA-polinomok segítségével közelítik:

$$\frac{C_{p,i}^0}{R} = a_{1,i} + a_{2,i}T + a_{3,i}T^2 + a_{4,i}T^3 + a_{5,i}T^4, \quad (22)$$

ahol $a_{n,i}$ az i -edik anyagfajta n -edik együtthatója.

A (22) egyenletből levezethetően az egyes anyagfajták entalpiájának és entrópiájának kifejezése NASA-polinomokkal a következőképpen alakul:

$$\frac{H_i^0}{RT} = a_{1,i} + \frac{a_{2,i}}{2}T + \frac{a_{3,i}}{3}T^2 + \frac{a_{4,i}}{4}T^3 + \frac{a_{5,i}}{5}T^4 + \frac{a_{6,i}}{T}, \quad (23)$$

illetve

$$\frac{S_i^0}{R} = a_{1,i} \ln T + a_{2,i}T + \frac{a_{3,i}}{2}T^2 + \frac{a_{4,i}}{3}T^3 + \frac{a_{5,i}}{4}T^4 + a_{7,i}. \quad (24)$$

Egy anyagfajtára vonatkozó NASA-polinomok általában 2×7 együttható alakjában vannak megadva, ahol az egyik együttható sor egy alsó hőmérséklet-intervallumon (általában 300 és 1000 K között) érvényes, míg a másik együttható sor egy felső hőmérséklet-intervallumon (általában 1000 és 5000 K között) érvényes.

A reakcióban résztvevő anyagfajták entalpiájának ismeretében számítható a standard reakcióentalpia (ΔH^0), az entrópiák ismeretében pedig a standard reakcióentrópia (ΔS^0):

$$\frac{\Delta H^0}{RT} = \sum_{i=1}^I \nu_i \frac{H_i^0}{RT}, \quad (25)$$

$$\frac{\Delta S^0}{R} = \sum_{i=1}^I \nu_i \frac{S_i^0}{R}, \quad (26)$$

ahol I az anyagfajták számát, ν_i pedig azok sztöchiometriai együtthatóját jelöli. A sztöchiometriai együtthatók elemi reakció esetén egész számok, amelyek termékekre pozitívak és kiindulási anyagokra negatívak [6]. A NASA-polinomok úgy vannak skálázva, hogy a H_i^0 értékek 298,15 K-en azonosak legyenek az egyes anyagok standard képződési entalpiáival [7]. Ha ez az érték a használni kívánt képződési entalpia értékétől eltér, a MECHMOD program [8] lehetőséget ad a polinomok újraszkalázására ezen érték alapján.

A (25) és (26) egyenletek ismeretében a

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0, \quad (27)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln \tilde{K}_p \quad (28)$$

összefüggések segítségével számítható a standard reakció-szabadentalpia, és ebből az egyensúlyra jellemző, nyomásokkal kifejezett egyensúlyi állandó (\tilde{K}_p). Megfelelő átalakítással eljuthatunk a koncentráció-egységekben megadott egyensúlyi állandóhoz (K_c):

$$K_c = \tilde{K}_p \left(\frac{p^0}{RT} \right)^{\sum_{i=1}^I \nu_i} \quad (\text{ahol } p^0 = 1 \text{ bar}), \quad (29)$$

ami a reakció sebességi együtthatója (k_f) és a fordított irányban végbemenő folyamat sebességi együtthatójának (k_{rev}) hányadosával egyenlő, vagyis

$$k_{rev} = \frac{k_f}{K_c}. \quad (30)$$

A fenti (22-30) levezetés segítségével tehát kiszámíthatjuk egy adott hőmérsékleten a fordított irányban végbemenő folyamat sebességi együtthatóját. Ha ezt több hőmérsékleten megteesszük, akkor a kapott k_{rev} - T pontokra a megfelelő Arrhenius-egyenlet (3-6) illeszthető, és így eljuthatunk a fordított irányban lejátszódó reakció Arrhenius-paramétereire [6].

A k_{rev} értékek bizonytalanságának vizsgálatához tekintsük a (25-30) egyenletek összevonásával kapható összefüggést:

$$k_{rev} = \frac{k_f}{\left(\frac{P^0}{RT}\right)^{\sum_{k=1}^K \nu_k} \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}\right)}. \quad (31)$$

A (31) egyenlet természetes alapú logaritmusát véve:

$$\ln k_{rev} = \ln k_f - \ln\left(\frac{P^0}{RT}\right)^{\sum_{k=1}^K \nu_k} - \frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta H^0}{RT}. \quad (32)$$

A (32) egyenlet tagjai közül az $\ln\left(\frac{P^0}{RT}\right)^{\sum_{k=1}^K \nu_k}$ és a standard reakcióentrópia tagot pontosan ismertnek tekinthetjük, hiszen az egyes képződési entrópiákat nagy pontossággal meg lehet határozni statisztikus mechanikai módszerekkel. A képződési entalpiákat azonban sokkal nehezebb pontosan meghatározni, ezért azokat normális eloszlásúnak feltételezhetjük, a sebességi együtthatóról pedig tudjuk, hogy lognormális eloszlású. Mivel normális eloszlású változók minden algebrai függvénye szintén normális eloszlású, k_{rev} eloszlása (k_f eloszlásához hasonlóan) lognormális.

Ahhoz, hogy a fordított irányban lejátszódó reakció sebességi együtthatójának szórását (vagyis ezáltal bizonytalanságát) kiszámítsuk egy adott hőmérsékleten, ismernünk kell tehát a standard reakcióentalpia és az odairányú reakció sebességi együtthatójának szórását. Utóbbit tudjuk az adott reakció $f(T)$ függvényéből, az előbbit pedig az egyes reakcióentalpiák szórásából lehet számítani. Ezek azonban egymással korrelálnak, amit figyelembe kell venni. Például egy $A + B \rightarrow C + D$ reakció esetén a standard reakcióentalpia várható értéke a megfelelő előjellel vett standard képződési entalpiák összegeként, szórásnégyzete pedig a következő képlettel adható meg:

$$\begin{aligned} \sigma^2(\Delta H^0) = & \sigma^2(H_A^0) + \sigma^2(H_B^0) + \sigma^2(H_C^0) + \sigma^2(H_D^0) + 2r_{AB}\sigma(H_A^0)\sigma(H_B^0) - \\ & - 2r_{BC}\sigma(H_B^0)\sigma(H_C^0) + 2r_{CD}\sigma(H_C^0)\sigma(H_D^0) - 2r_{AD}\sigma(H_A^0)\sigma(H_D^0) - 2r_{AC}\sigma(H_A^0)\sigma(H_C^0) - \\ & - 2r_{BD}\sigma(H_B^0)\sigma(H_D^0), \end{aligned} \quad (33)$$

ahol $\sigma(H_i^0)$ az i -edik anyak standard képződési entalpiájának szórása, r_{jk} pedig a megfelelő entalpiák közti korrelációs együttható [9].

Ennek ismeretében a fordított irányban végbemenő reakció sebességi együtthatójának (a „visszairányú reakció” sebességi együtthatójának) bizonytalansága:

$$f(\lg k_{rev}) = \frac{3}{\ln 10} \sigma(\ln k_{rev}) = \frac{3}{\ln 10} \sqrt{\sigma^2(\ln k_f) + \left(\frac{1}{RT}\right)^2 \sigma^2(\Delta H^0)}. \quad (34)$$

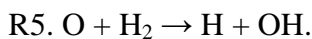
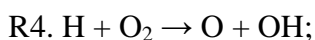
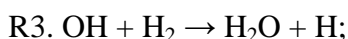
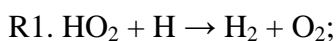
Az így kapható $f(\lg k_{rev})(T)$ pontokra szintén illeszthető a (15) egyenlet, melyből megkaphatjuk az előzőleg számított Arrhenius-paraméterek szórásait, és korrelációs együtthatóit. Az itt levezetett összefüggések ismeretében tehát a visszairányú reakció sebességi együtthatójának paraméterei is számíthatók.

4. A reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggő bizonytalanságának meghatározása

Az előzőekben levezettük az összefüggést a sebességi együttható hőmérsékletfüggő bizonytalansága és az Arrhenius-paraméterek szórása, illetve korrelációi között, és tudjuk, milyen termodinamikai adatok segítségével határozhatjuk meg a visszairányú reakció paramétereit. A következő feladat a sebességi együttható hőmérsékletfüggésének, illetve a visszairányú reakció paramétereinek meghatározása irodalmi adatok alapján. Jelen dolgozat célja ennek a folyamatnak a bemutatása öt, a hidrogén égésmechanizmusából származó reakció esetén.

A hidrogén égésének leírása az égéskémiai szempontból fontos reakciómechanizmusok közül a legegyszerűbb. Mégis kiemelkedő szerepe van, hiszen az ezt leíró elemi reakciók jelen vannak a nedves CO égésmechanizmusában (a száraz CO gyakorlatilag nem ég), ami részét képezi a metán, illetve a kis szénatomszámú szénhidrogének égésének. A nagyobb szénhidrogének (magas hőmérsékletű) égésének mechanizmusa pedig visszavezethető ezen kis szénatomszámú szénhidrogének égésére, mivel égésük során első lépésként szétesnek kisebb molekulákra [10]. Ily módon a hidrogén égésének lépései nagyon sok reakciómechanizmusban megjelennek. Mivel egy elemi reakciónak a kémiája nem változik, ha más anyag égési mechanizmusában szerepel, az egyetlen indokolható megoldás, ha ugyanazt a paraméterezést használják az összes mechanizmusban. A hidrogén égésének mechanizmusát sokan leírták már, többféle reakciókészletet használva. Ezek közül a Curran-féle mechanizmus reakcióit vettem alapul [11]. Ennek legfontosabb oka, hogy ő készített egy olyan reakciómechanizmus sorozatot, amely összes darabjában a közös reakciók paraméterezése változatlan.

Az egyes anyagok égésének vizsgálata során a legegyszerűbb kísérletek a gyulladási idő mérések. Ilyen mérések szimulációinak érzékenységvizsgálata azt az eredményt adta, hogy általában csak néhány reakció paramétereinek kis megváltoztatására módosul jelentősen a számított gyulladási idő. Emiatt ezen reakciók sebességi paramétereinek pontos meghatározása kulcsfontosságú. Curran Petersen *et al.* [12] és Slack [13] gyulladási idő méréseinek felhasználását javasolta, mert ezeket tartotta a hidrogén égési mechanizmusának elkészítésekor felhasznált mérésekből a legmegbízhatóbbaknak [14]. Ezen mérések szimulációja során a számított gyulladási idő kiemelkedően érzékeny volt többek a következő reakciókra:



Munkám során ezen reakciók sebességi együtthatói bizonytalanságának hőmérsékletfüggését, illetve a fordított irányú reakció paramétereit határoztam meg. Az egyes reakciók esetén a következőképpen jártam el:

Először az összes rendelkezésre álló irodalmi adatot igyekeztem megtalálni. Ehhez három cikket használtam: a már említett Curran cikket [11], Konnov cikkét a hidrogén égéséről [15], és Baulch átfogó 2005-ös elemzését, amely számos égési reakcióra tartalmazza az addig közölt adatokat és azok értékelését [16]. A kémiai kinetika területén legelterjedtebben használt NIST (National Institute of Standards and Technology) Chemical Kinetics Database névre hallgató adatbázisában [17] található cikkeket is felhasználtam. Sajnos a tapasztalatok szerint ez az adatbázis nem tökéletes és teljes, ezért a Baulch cikkben található hivatkozásokat külön ellenőriztem, hogy megtalálhatóak-e benne. Az egyes reakciók esetében a fordított irányban végbemenő folyamatról ismert információkat is megkerestem a fenti források alapján.

Az irodalomban a sebességi együtthatót azzal a hőmérséklettartománnyal együtt adják meg, melyben érvényesnek tartják. A cikkek által ajánlott sebességi együtthatókat ábrázoltam a hozzájuk tartozó hőmérséklet-tartományokban Arrhenius-ábrázolásban, azaz a $\lg(\tilde{k})$ -t az $\frac{1}{T}$ függvényében. Ez az ábrázolás az Arrhenius-egyenletet linearizálja, a kiterjesztett egyenlet alakja pedig

$$\lg(\tilde{k}) = \lg(\tilde{A}) + n \lg(\tilde{T}) - \frac{E}{R} \lg(e) \frac{1}{T}. \quad (35)$$

Mivel Baulch és Konnov is megadott bizonytalansági tényezőket, az ezekből (1) szerint számítható $\lg(\tilde{k}_{\min})$ minimum- illetve $\lg(\tilde{k}_{\max})$ maximumértékeket is feltüntettem az ábrán.

Ha egy reakciót reverzibilisnek tekintünk, fontos, hogy az egyes reakciók fordított irányban lejátszódó folyamatait is figyelembe vegyük. Ha a NIST-ben rendelkezésre álltak a fordított irányban lejátszódó reakcióról is adatok, ezeket is megkerestem. Ha az oda-, és visszairányú reakcióval egyaránt sok cikk foglalkozott, akkor a két irányt külön kezeltem, hiszen mindkettő jól meghatározott. Ilyen reakciónál az „odairány”-ként kijelölt reakcióval

foglalkoztam, majd az erre kapott eredményeket vetítettem át a visszairányra, mintegy ellenőrzésképpen. Ellenkező esetben a kevésbé ismert reakcióirányt kezeltem visszairányként, és az erről rendelkezésre álló kísérleti, valamint elméleti cikkek által megadott adatokat (vagyis az Arrhenius-paramétereket) a CHEMKIN segítségével (a 3. fejezetben ismertetett módon) átszámoltam az odairányú reakció Arrhenius-paramétereivé. Ehhez megkerestem az adott reakcióban résztvevő anyagfajták NASA-polinomjainak együtthatóit [18], majd a legaktuálisabb termodinamikai adatok alapján [19] újraskáláztam őket. Az így kapott Arrhenius-paraméterekből számolható sebességi együtthatókat szintén felvettem az ábrára. Az újraskálázott NASA-polinomok a Függelékben találhatóak.

Az ábrázolt függvények színe általában arra utal, hogy mikor jelent meg az adott cikk: a zöld és lila színnel jelzettek 2000 utániak, a kék árnyalatúak 1990-2000, a sárga-narancssárga színűek 1980-1990, a szürkék 1970-1980 közötti, a feketék (és esetenként sötétbíborok) 1970 előtti cikkekhez tartoznak, a rózsaszín görbék pedig a visszairányból számolt adatokat jelentik. A három kiemelt cikk vastagabb görbeként van feltüntetve az ábrákon.

A következő lépés az összegyűjtött adatok alapján az egyes hőmérsékleteken legvalószínűbb sebességi együtthatók megtalálása. Ehhez a meglévő adatokat rendszereztem: egyrészt nem vettem figyelembe az ún. áttekintő (review) jellegű cikkeket, hiszen azok új, érdemi információt nem hordoznak az adott reakcióra vonatkozóan, mivel egy-egy régebbi mérés, vagy elméleti számítás eredményére hivatkoznak. Ez alól kivételt képeztek a Baulch, illetve Konnov cikkek, mivel ezeket vettem alapul a reakciók jellemzéséhez, és mivel ezek a legrészletesebb és legújabb áttekintései a hidrogén égésmechanizmusának. A másik rendszerező szempont a kísérleti cikkekhez kapcsolódott: ezeket felülvizsgáltam, az általuk alkalmazott módszerek alapján, hogy megtudjam, az eredményük mennyire megalapozott. Ezt főként azon cikkek esetében tettem meg, melyek eredményei messze estek a többi cikk eredményeitől. A sebességi együtthatók meghatározásánál az ezek után megmaradt cikkeket vettem csak figyelembe. Minden reakció esetében találtam olyan cikket, hogy a bennük ajánlott sebességi együtthatók az összes megmaradt sebességi együttható tendenciáinak átlagát jól leírják, ezért az ezekben a cikkekben megadott Arrhenius-paramétereket fogadtam el az adott reakció esetében.

Az egyes hőmérsékleteken a bizonytalanságot jellemző f értéket úgy kerestem, hogy a figyelembe vett cikkek adatai benne legyenek az általa megengedett tartományban. Ha az elfogadott cikk Arrhenius-paramétereiből számítható sebességi együttható egy hőmérsékleten

$\lg(\tilde{k}_{elf.})$, akkor az (1) egyenletből következik, hogy a megfelelő maximum- illetve minimumérték:

$$\lg(\tilde{k}_{\max}) = \lg(\tilde{k}_{elf.}) + f, \quad (36)$$

$$\lg(\tilde{k}_{\min}) = \lg(\tilde{k}_{elf.}) - f. \quad (37)$$

Ennek megfelelően f a $\lg(\tilde{k}_{elf.})$ körül szimmetrikus tartományt jelöl ki.

A bizonytalansági tényezőt a rendelkezésre álló hőmérséklet-tartományban (ami általában az elfogadott cikk Arrhenius-paramétereinek érvényességi tartománya volt) 100 K-enként meghatároztam. Így jutottam el $f(T_i)$ értékekhez. Mivel ez a függvény csak pontonként adott, arra is figyelmet fordítottam, hogy ha ábrázolom a maximum- és minimumértékeket a meglévő függvénysereg mellé, akkor minden, két, egymás melletti $\lg(\tilde{k}_{\max})$, illetve $\lg(\tilde{k}_{\min})$ pontot összekötő vonal olyan legyen, hogy ne metsszen egyet se a függvényseregből, vagyis ne zárjon ki semmilyen információt. Ehhez szükség esetén egy-egy f értéket nagyobbak választottam az adott hőmérsékletnél indokoltnál.

Ezek után a kapott $f(T_i)$ pontokra illesztettem a (15) egyenletet, vagy annak megfelelő alakját, a (11) mellékfeltétel teljesülése mellett, figyelembe véve, hogy a szórások és korrelációk meghatározott tulajdonságokkal ((9) és (10) egyenlet) rendelkeznek. Ezt az illesztést az Easy-Fit Express nevű ingyenes programmal [20] végeztem, mely prof. Klaus Schittkowski alkotása, és melynek nagy előnye, hogy képes mellékfeltételt is figyelembe venni az illesztés során. Kezdeti értékeként a programban $\sigma_{\ln(\tilde{A})}$ -nak 5-öt, σ_n -nak 0,1-et, $\sigma_{E/R}$ -nak 100-at adtam meg általában, a korrelációknak pedig vagy -1 -et vagy $+1$ -et, attól függően, hogy az első próbaillesztések alapján melyik értékhez közelített az eredmény.

Az illesztett $f_{ill}(T)$ függvény megfelelő értékei alapján kapható $\lg(\tilde{k}_{\max}^{ell})$ felső és $\lg(\tilde{k}_{\min}^{ell})$ alsó határokat is ábrázoltam a rendelkezésre álló függvénysereg mellett:

$$\lg(\tilde{k}_{\max}^{ell}) = \lg(\tilde{k}_{elf.}) + f_{ill}(T), \quad (38)$$

$$\lg(\tilde{k}_{\min}^{ell}) = \lg(\tilde{k}_{elf.}) - f_{ill}(T). \quad (39)$$

Ezzel ellenőriztem, hogy az illesztéskor kapott $f_{ill}(T)$ függvényre is igaz-e, hogy a figyelembe vett adatok az alsó és felső határok által meghatározott intervallumba esnek.

Ezek után a fordított irányban lejátszódó reakció vizsgálata következett. Az elfogadott cikk Arrhenius-paramétereiből újfent a CHEMKIN programcsomag használatával kiszámítottam a visszairány Arrhenius-paramétereit. Ezen Arrhenius-paramétereket ugyanabban a hőmérséklet-tartományban tekintetem érvényesnek, mint az odairány Arrhenius-paramétereit. Ahhoz, hogy bizonytalansági adatokat is meg tudjunk állapítani, meg kell keresni a résztvevő anyagfajták képződési entalpiáinak szórásait és korrelációs együtthatóit, 298,15 K-en [18]. Mivel a NASA-polinomok oly módon vannak meghatározva, hogy a belőlük számítható entalpia 298,15 K-en egybeessen a képződési entalpiával [7], azok szórását a fenti értékkel egyezőnek tekinthetjük. Ez a szórás lesz érvényes minden hőmérsékleten, mivel a képződési entalpiák hőmérsékletfüggése nem bizonytalan.

A fenti adatok ismeretében a (31-34) egyenletek alapján több hőmérsékleten meghatároztam a visszairányú sebességi együttható $f(\lg k_{rev})(T_i)$ bizonytalanságát, aminek számításához az $f_{ill}(T)$ függvény értékeit használtam. A számított $f(\lg k_{rev})(T_i)$ pontokra ismét a (15) egyenletet illesztettem, ezzel megkapva az $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ függvényt, annak paramétereiként pedig a visszairány Arrhenius-paramétereinek szórását, illetve korrelációs együtthatóit.

Ha a NIST-ben rendelkezésre álltak a fordított irányban lejátszódó reakcióról is adatok, összehasonlításuképpen azokat is ábrázoltam a fentiek alapján kiszámított Arrhenius-paraméterekkel kapható sebességi együtthatókkal együtt. Erre az ábrára az $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ által a következőképpen meghatározott $\lg(\tilde{k}_{rev,min})$ minimum- és $\lg(\tilde{k}_{rev,max})$ maximumértékeket is felvettem:

$$\lg(\tilde{k}_{rev,min}) = \lg(\tilde{k}_{rev}) - f_{ill}(\lg k_{rev})(T), \quad (40)$$

$$\lg(\tilde{k}_{rev,max}) = \lg(\tilde{k}_{rev}) + f_{ill}(\lg k_{rev})(T). \quad (41)$$

Az általános bevezetés után következzenek a vizsgált reakciók. Ezek közül kettőt ismertetek részletesen, a többi reakció paramétereit hasonló sémával lettek meghatározva, így ezekről csak a lényegesebb információkat, eredményeket és ábrákat közlöm.

4.1. $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$

Ennek a reakciónak a fordított iránya, a $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$ folyamat az igazán fontos, hiszen ez a hidrogén égése során a láncindító folyamat. Azonban, mivel két stabil molekula

reagál egymással, a keletkező termékek pedig gyökök, a reakció ebben az irányban olyan lassú, hogy a sebességi együtthatóját közvetlen mérésrel nem lehet meghatározni. Ezért a $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ irányt jelöltem ki, és ezt vizsgáltam, a $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$ folyamatot pedig visszairányként kezeltem.

A $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ reakcióra a három alapcikk ajánlása az 1. táblázatban található (a táblázatban az E érték helyett a könnyebben kezelhető E/R szerepel).

1. táblázat. A kiemelt cikkek által meghatározott Arrhenius-paraméterek az R1 reakcióra.

| | $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | $(E/R)/\text{K}$ | Hőmérséklet-tartomány / K |
|------------------|---|------|------------------|---------------------------|
| Curran cikk [11] | 1,66E+13 | 0,00 | 414,4 | 298-3000 |
| Konnov cikk [15] | 1,05E+14 | 0 | 1031 | 250-1000 |
| Baulch cikk [16] | 1,05E+14 | 0 | 1030 | 250-1000 |

A Curran cikk nem ad meg olyan hőmérséklet-tartományt, amelyben a fenti Arrhenius-paraméterek érvényesek [11], ezért azokat 298-3000 K között tekintem érvényesnek (ez a későbbiekben tárgyalt reakcióra is vonatkozik), mert ez az a bő hőmérséklet-tartomány, ami az égések szempontjából fontos.

Konnov egy úgynevezett „bizonytalansági faktort” (uncertainty factor, UF) használ a bizonytalanságok jellemzésére, ami a következő kapcsolatba hozható az (1) egyenlet szerinti bizonytalanság-definícióval: $UF = 10^f$. Erre a reakcióra $UF = 2$, vagyis $f = 0,3$ [15].

A Baulch által ajánlott bizonytalanság szintén $f = 0,3$, az adott teljes hőmérséklet-tartományon [16].

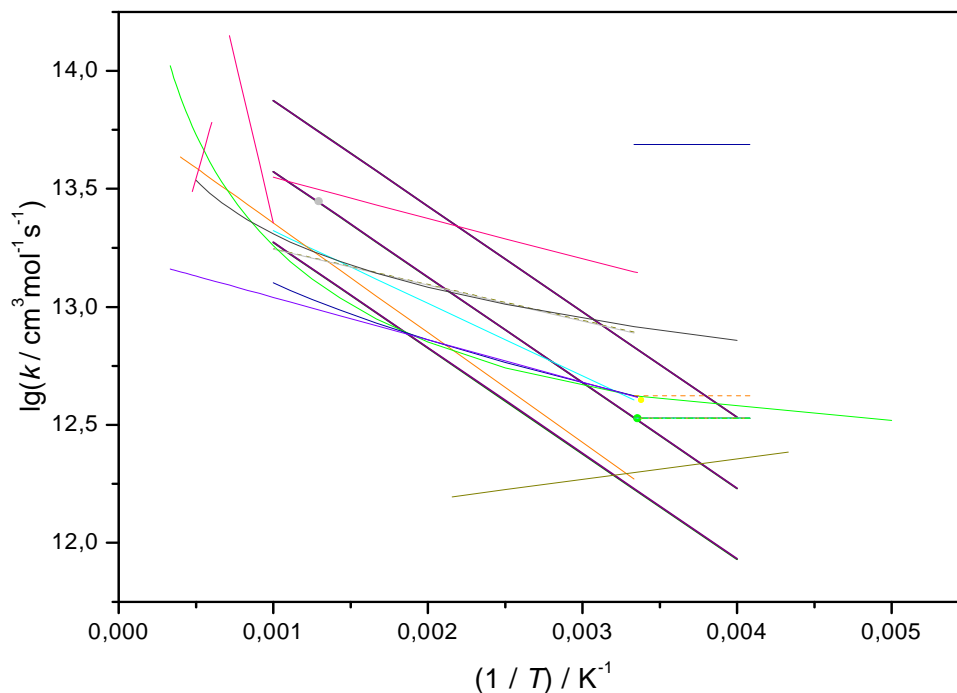
A NIST adatbázisából származó adatok a Függelék első részében találhatóak a többi NIST-ből származó felhasznált adattal együtt. (Ennél a reakciónál szerepelnek téves adatok az adatbázisban, amiket ellenőriztem. Ezeket a Függelékben nem is tüntettem fel.)

A Baulch cikk hivatkozásait összevetve a NIST adatbázisával, egy olyan cikket találtam, ami szerepelt a hivatkozások között, de a NIST-ben nem volt feltüntetve az adott reakciónál. E cikk által meghatározott sebességi együttható érték a 2. táblázatban szerepel.

2. táblázat. A NIST-ben nem található, a Baulch-cikkben hivatkozott cikk az R1 reakcióról.

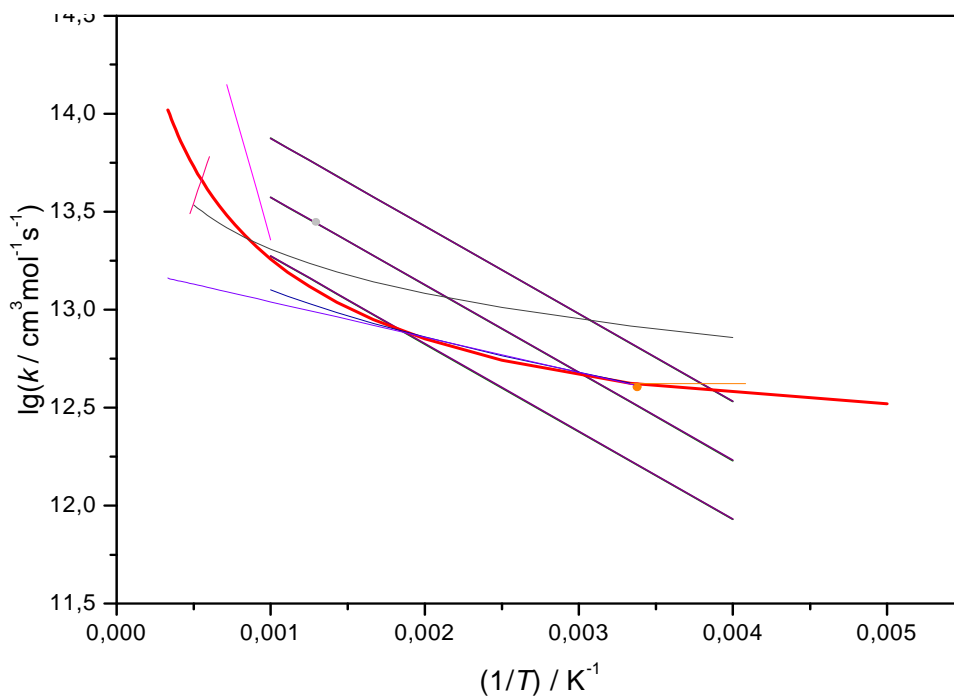
| $k / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Hőmérséklet-tartomány / K | Hivatkozás |
|---|---------------------------|------------|
| 4,88E+13 | 245-300 | [21] |

Az összes ismert cikk alapján számítható sebességi együtthatók Arrhenius-ábrázolását mutatja be az 1. ábra. A visszairányról ismert cikkek közül csak a kísérleti és elméleti cikkek eredményeit számoltam vissza, az áttekintő jellegű cikkeket itt nem vettem figyelembe. Az öt kísérleti-elméleti cikk eredménye közül csak három szerepel az ábrán, a másik kettő eredménye több nagyságrenddel tért el a körülbelüli átlagtól, ezért az áttekinthetőség kedvéért nem is ábrázoltam ezeket. A figyelembe nem vett cikkek a Függelékben dőlt betűvel vannak megkülönböztetve. Ennél a reakciónál elég kevés és erősen szóró adat áll csak rendelkezésre.



1. ábra. Az R1 reakció esetén rendelkezésre álló cikkek eredményeinek Arrhenius-ábrázolása.

Következő lépésként eltávolítottam az ábráról az áttekintő jellegű cikkeket, kivéve a Baulch, Curran és Konnov cikkeket, a kísérleti cikkeket pedig felülvizsgáltam. A Függelékben az ily módon figyelembe nem vett cikkek kódjai szintén dőlt betűvel szerepelnek. A figyelembe vett cikkek eredményei a 2. ábrán láthatóak.



2. ábra. A felülvizsgált kísérleti és elméleti alapú cikkek eredményei az R1 reakció esetén, Arrhenius-ábrázolásban.

A 2. ábrán a három, egymással párhuzamos zöld görbe jelenti a Baulch cikk által meghatározott sebességi együtthatókat, illetve azok alsó-, és felső bizonytalansági határát. Ezek megegyeznek a Konnov cikkben leírtakkal. Látható, hogy a figyelembe vett görbék közül a legtöbb egymáshoz közel halad. Ezek közül a pirossal kiemelt görbéhez tartozó Arrhenius-paramétereket fogadtam el, mivel ez a görbe írja le a legjobban a rendelkezésre álló adatok átlagát.

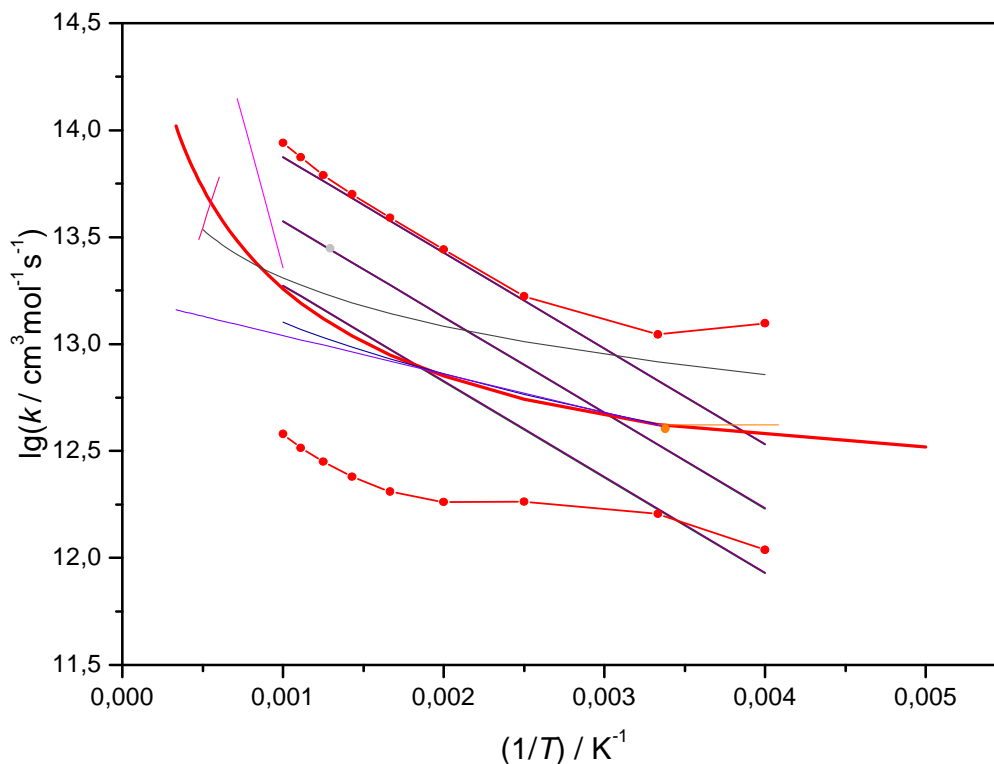
Az elfogadott cikk Mousavipour *et al.* 2007-es, átmeneti állapot elméleten alapuló cikke. Az ebben leírt Arrhenius-paraméterek: $\lg(A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 7,83$, $n = 1,77$, $E / R = -286 \text{ K}$, érvényességi tartományuk pedig 200-3000 K [22].

Bizonytalanságokat tehát 200 és 3000 K között lehetne megadni, viszont alacsonyabb (250 K alatti), és magasabb (1000 K feletti) hőmérsékleteken már nem lehet mihez viszonyítani. Ezért bizonytalanságokat 250 és 1000 K között, 100 K-enként határoztam meg. A cél az volt, hogy az adott hőmérsékleten a megállapított $\lg(\tilde{k}_{\max})$ maximum- és $\lg(\tilde{k}_{\min})$ minimumértékek az összes figyelembe vett adatot közrefogják. A megállapított $f(T_i)$ értékeket a 3. táblázat tartalmazza, az ezek alapján felvett minimum- és maximumértékeket pedig a 3. ábrán tüntettem fel, piros görbékként (melyek a szomszédos $\lg(\tilde{k}_{\max})$, illetve $\lg(\tilde{k}_{\min})$ pontok összekötésével keletkeztek).

A meghatározott bizonytalanságok nagyobbak, mint a kiemelt cikkekben leírtak. Ennek az az oka, hogy jelen munka több cikket is figyelembe vesz.

3. táblázat. A meghatározott $f(T_i)$ értékek, és az általuk kijelölt bizonytalansági határok az R1 reakció esetén.

| T / K | $f(T_i)$ | $\lg(\tilde{k}_{\text{eff.}})$ | $\lg(\tilde{k}_{\max})$ | $\lg(\tilde{k}_{\min})$ |
|----------------|----------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 250 | 0,53 | 12,57 | 13,10 | 12,04 |
| 300 | 0,42 | 12,62 | 13,04 | 12,20 |
| 400 | 0,48 | 12,74 | 13,22 | 12,26 |
| 500 | 0,59 | 12,85 | 13,44 | 12,26 |
| 600 | 0,64 | 12,95 | 13,59 | 12,31 |
| 700 | 0,66 | 13,04 | 13,70 | 12,38 |
| 800 | 0,67 | 13,12 | 13,79 | 12,45 |
| 900 | 0,68 | 13,19 | 13,87 | 12,51 |
| 1000 | 0,68 | 13,26 | 13,94 | 12,58 |

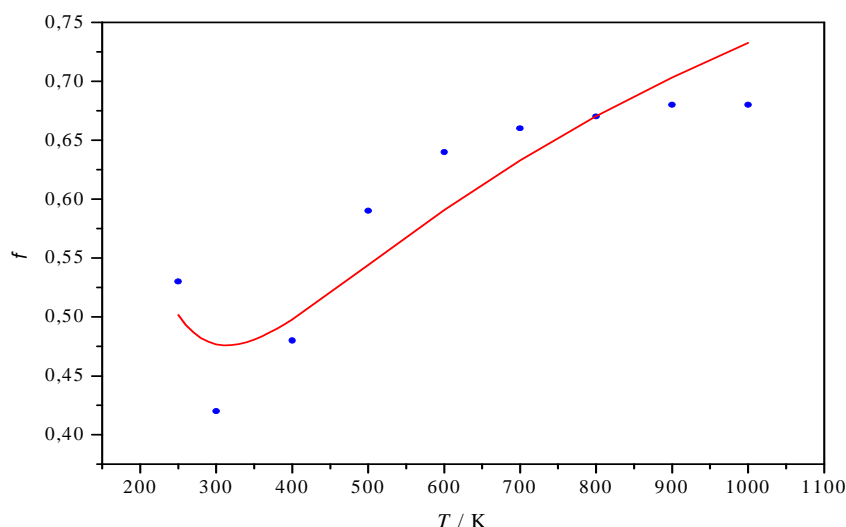


3. ábra. A meghatározott $f(T_i)$ értékek által kijelölt bizonytalansági határok az R1 reakció esetében.

A 3. ábrán megfigyelhető, hogy a sebességi együttható elfogadott értéke körül a bizonytalanságnak szimmetrikusnak kell lennie, akkor is, ha ezt az egyik irányban a meglévő görbék nem indokolják (jelen esetben például 400 K felett, vagyis $0,025 \text{ K}^{-1}$ alatt mindig a maximumértékek határozzák meg f értékét). Szintén feltűnhet, hogy 250 K-nél (azaz $0,004 \text{ K}^{-1}$ -nél) az alsó bizonytalansági határ metszi az alsó zöld görbét. Ennek azonban azért nincs jelentősége, mert ez a zöld görbe a Baulch által megadott alsó bizonytalansági határt jelenti, tehát nem konkrét mérési vagy elméleti adatról van szó.

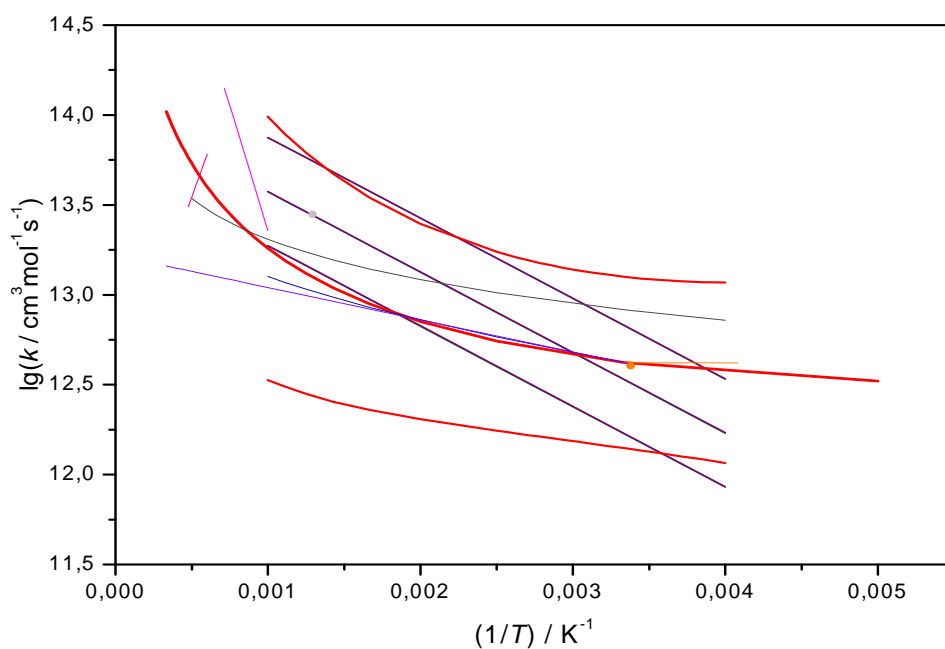
Az $f(T_i)$ értékek ismeretében a következő lépés azokra a (15) egyenlet illesztése, az Easy-Fit Express segítségével. Ennek során a szórások kezdeti paraméterei $\sigma_{\ln(\bar{A})} = 0,5$, $\sigma_n = 0,1$, $\sigma_{E/R} = 100$ voltak, a korrelációké pedig rendre -1 ; -1 és 1 .

Az $f(T_i)$ pontok és a rájuk illesztett $f_{ill}(T)$ függvény a 4. ábrán látható.



4. ábra. Az R1 reakció esetében meghatározott $f(T_i)$ (kék) pontok, és az illesztett (piros) $f_{ill}(T)$ függvény.

A 4. ábrán látszik, hogy a meglévő pontokra illesztett függvény nem illeszkedik tökéletesen. Ha azonban közelebbről megnézzük, a pontok és a függvény közti legnagyobb eltérés körülbelül 0,05, ami nem annyira jelentős különbség. Azt, hogy az így kapott $f_{ill}(T)$ függvény mennyire alkalmas a bizonytalanság jellemzésére, a függvény értékeiből kapható, (39) egyenlettel meghatározott alsó $\lg(\tilde{k}_{min}^{ell})$, és a (38) egyenlettel meghatározott felső $\lg(\tilde{k}_{max}^{ell})$ határok alapján dönthetjük el. Ezeket a határokat tehát felvettem a rendelkezésre álló adatok mellé, ennek eredményét mutatja az 5. ábra.



5. ábra. Az R1 reakció esetében az $f_{ill}(T)$ függvény értékeiből kapható alsó és felső határok.

Az 5. ábra alapján azt mondhatjuk, hogy az $f_{ill}(T)$ függvény segítségével meghatározható minimum- és maximumértékek minden hőmérsékleten elég jól közrefogják a rendelkezésre álló adatokat, annak ellenére, hogy a függvény a megállapított $f(T_i)$ pontokra nem illeszkedik tökéletesen. Ezért a kapott $f_{ill}(T)$ függvényt elfogadjuk.

Az $f_{ill}(T)$ függvény paramétereiként az illesztés eredményeképpen megkaptuk az Arrhenius-paraméterek szórásait, illetve korrelációs együtthatóit. A korrelációs együtthatók a következőknek adódtak: $r_{(\ln(\tilde{A}))n} = -0,9363$, $r_{(E/R)(\ln(\tilde{A}))} = -0,9984$ és $r_{(E/R)n} = 0,9150$. Az értékekből megállapítható, hogy az Arrhenius-paraméterek erősen korrelálnak egymással. A 4. táblázatban feltüntettem a jelen dolgozat által javasolt Arrhenius-paramétereket, és azok szórásait.

4. táblázat. A $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ reakció ajánlott Arrhenius-paraméterei és azok szórásai.

| | |
|---|---|
| $\ln(\tilde{A}) = \ln(10)\lg(\tilde{A}) = \mathbf{18,03}$ | $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = \mathbf{0,64}$ |
| $n = \mathbf{1,77}$ | $\sigma_n = \mathbf{0,17}$ |
| $E / R = \mathbf{-286 \text{ K}}$ | $\sigma_{E/R} = \mathbf{100 \text{ K}}$ |

A fenti eljárással meghatároztam a $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ reakció Arrhenius-paramétereit, azok szórását, illetve korrelációs együtthatóit. A következő lépés a $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$, vagyis a fordított irányú folyamat leírása. A 4. táblázatban látható Arrhenius-paraméterek alapján a CHEMKIN program segítségével kiszámoltam a visszairányú reakció Arrhenius-paramétereit. A kapott értékek: $\ln(\tilde{A}) = \mathbf{16,11}$, $n = \mathbf{2,16}$, $E / R = \mathbf{27806 \text{ K}}$.

A visszairányú reakció sebességi együtthatójának bizonytalanságát, vagyis az $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékeket a (30-34) egyenletek segítségével adtam meg 100 K-enként 300-1000 K intervallumban, mivel az odairányú reakció sebességi együtthatójának bizonytalanságát 250-1000 K intervallumban lehetett meghatározni, és a NASA-polinomok csak 300 K felett érvényesek. (A számításokhoz felhasznált képződési entalpiák szórásai és a köztük lévő korrelációs együtthatók a Függelék második részében, a fordított irányú folyamat paramétereinek számításához használt adatok között találhatóak.) Az eredményeket az 5. táblázatban tüntettem fel. Ezek az $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékek az odairányú reakció sebességi együtthatójára meghatározható $f_{ill}(T)$ függvény megfelelő értékeinek közelébe esnek, mivel a termodinamikai paraméterek szórása alacsony. Ebből kifolyólag az Easy-Fitt Express-el való illesztés kezdeti paramétereit körülbelül akkorának választottam, mint amiket az

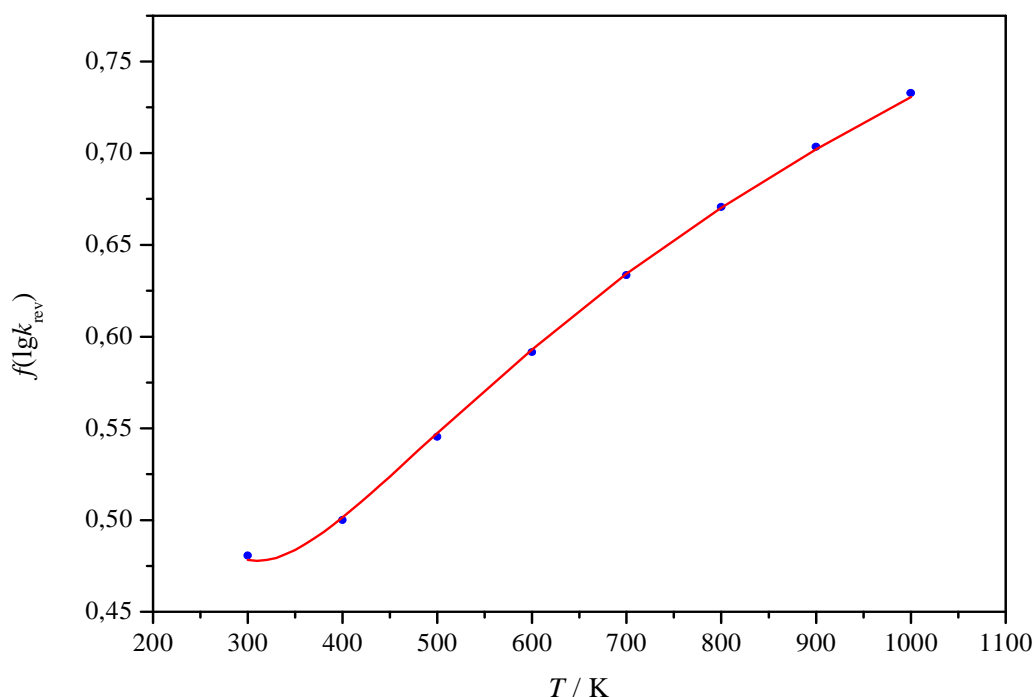
odairányú reakció sebességi együtthatója bizonytalanságának hőmérsékletfüggéséből kaptam, hogy az illesztést ezzel is könnyebbé tegyem.

5. táblázat. A meghatározott $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékek az R1 reakció esetében.

| T / K | $f(\lg k_{rev})(T_i)$ |
|---------|-----------------------|
| 300 | 0,481 |
| 400 | 0,500 |
| 500 | 0,545 |
| 600 | 0,592 |
| 700 | 0,633 |
| 800 | 0,671 |
| 900 | 0,704 |
| 1000 | 0,733 |

A kapott $f(\lg k_{rev})(T_i)$ pontokra illesztettem tehát a (15) egyenletet, mely illesztés eredménye a 6. ábrán látható. Az illesztés során a kezdeti paraméterek a következők voltak:

$\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 0,6$, $\sigma_n = 0,2$, $\sigma_{E/R} = 100$, illetve -1 ; -1 és 1 .



6. ábra. Az R1 reakció visszairánya esetében meghatározott $f(\lg k_{rev})(T_i)$ (kék) pontok, és az illesztett $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ (piros) függvény.

A 6. ábrán jól látszik, hogy az illesztett $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ függvény nagyon szépen illeszkedik a megadott pontokra. A függvény paramétereiként kapott korrelációs együtthatók értékei:

$r_{(\ln(\tilde{A}))n} = -0,9148$, $r_{(E/R)(\ln(\tilde{A}))} = -0,9982$ és $r_{(E/R)n} = 0,9358$. Ezek az értékek ismét az

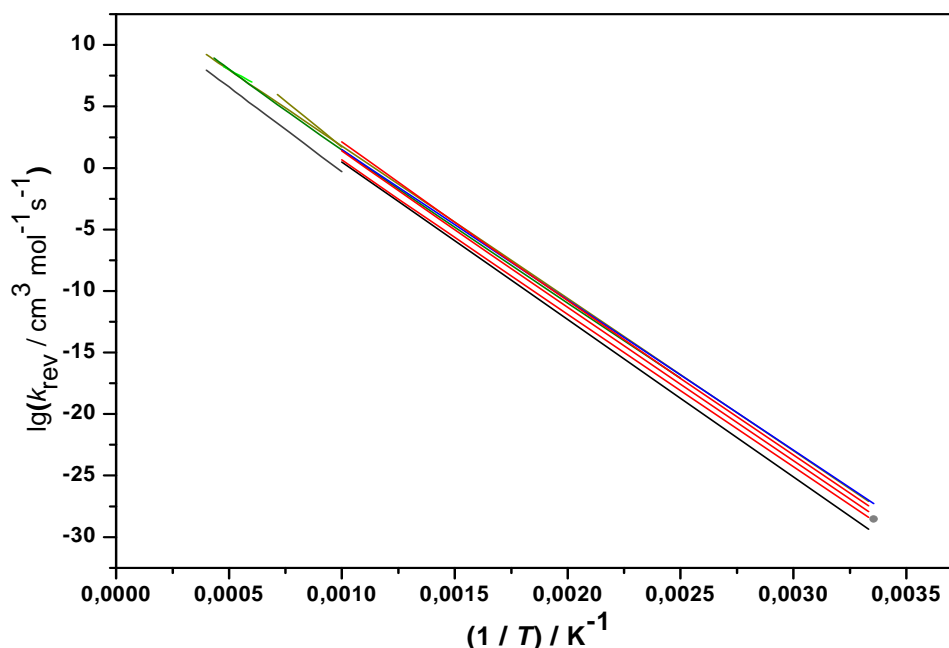
Arrhenius-paraméterek nagyfokú korreláltságára utalnak. A bizonytalansági függvény paramétereként megkaptuk még az Arrhenius-paraméterek szórásait is.

A fordított irányban lejátszódó reakció sebességi együtthatójának Arrhenius-paraméterei és azok szórásai a 6. táblázatban vannak feltüntetve.

6. táblázat. A $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$ reakció Arrhenius-paraméterei, és azok szórásai.

| | |
|------------------------------------|---|
| $\ln(\tilde{A}) = \mathbf{16,11}$ | $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = \mathbf{0,60}$ |
| $n = \mathbf{2,16}$ | $\sigma_n = \mathbf{0,16}$ |
| $E / R = \mathbf{27806 \text{ K}}$ | $\sigma_{E/R} = \mathbf{100 \text{ K}}$ |

A $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$ reakcióra a NIST-ben nyolc cikk található. Összehasonlításképpen ezekről is készítettem Arrhenius-ábrázolást, melyre felvettem a fent leírt módszerrel számított Arrhenius-paraméterek alapján meghatározható sebességi együtthatókat, illetve az $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ értékekből (40-41) alapján meghatározható $\lg(\tilde{k}_{rev,min})$ alsó és $\lg(\tilde{k}_{rev,max})$ felső határokat is (piros görbéként). Ezt mutatja a 7. ábra.



7. ábra. Az R1 reakció fordított irányú folyamatának esetében kapott eredmények összehasonlítása az erre az irányra vonatkozó irodalmi adatokkal.

A 7. ábrán látszik, hogy a meghatározott sebességi együtthatók és a bizonytalansági határok együtt futnak a meglévő adatokkal.

4.2. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$

Ez a reakció szintén fontos szerephez jut a hidrogén égésmechanizmusában. A sebességi együttható nyomásfüggő, azaz a reakció lejátszódásához egy harmadik molekulának (M-nek) is jelen kell lennie: ennek minősége is befolyásolja a sebességi együtthatót. A legfontosabb két molekula ilyen szempontból az argon és a nitrogén. Erre a két gázra vizsgáltam a reakció sebességi együtthatóját. A visszairányú $\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$ folyamatról információ nem állt rendelkezésre.

A kiemelt cikkek ajánlásait a 7. táblázat tartalmazza (a táblázatban feltüntetett értékek alacsony nyomásra vonatkoznak).

7. táblázat. A kiemelt cikkekben meghatározott Arrhenius-paraméterek az R2 reakcióra.

| | $A / \text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hőm. tartomány / K |
|--------------------------|---|-------|----------------------|--------------------|
| Curran cikk [11] | 3,482E+16 | -0,41 | -561,5 | 298-3000 |
| Konnov cikk [15] | 5,70E+19 | -1,4 | 0 | 300-2000 |
| Konnov cikk: M = Ar [15] | 7,43E+18 | -1,2 | 0 | 300-2000 |

A Curran cikk a megadott értékeket nitrogénre tekinti érvényesnek. Más gázokra egy olyan konstans értéket ad meg, mellyel a különböző hőmérsékleteken (nitrogénre) számított sebességi együtthatót megszorozva az adott gázban érvényes együtthatót kaphatjuk. Ez argonra 0,67 [11].

Baulch két külön kifejezést ad meg az alacsony nyomású sebességi együttható értékére argonban illetve nitrogénben, a bizonytalansággal együtt:

$$k_0(\text{Ar}) / \text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1} = 6,9 * 10^{18} T^{-1,2} \quad f = 0,1 \text{ 298 K-en, } f = 0,2\text{-re nő 2000 K-en.}$$

$$k_0(\text{N}_2) / \text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1} = 2,65 * 10^{19} T^{-1,3} \quad f = 0,1 \text{ 298 K-en, } f = 0,2\text{-re nő 2000 K-en.}$$

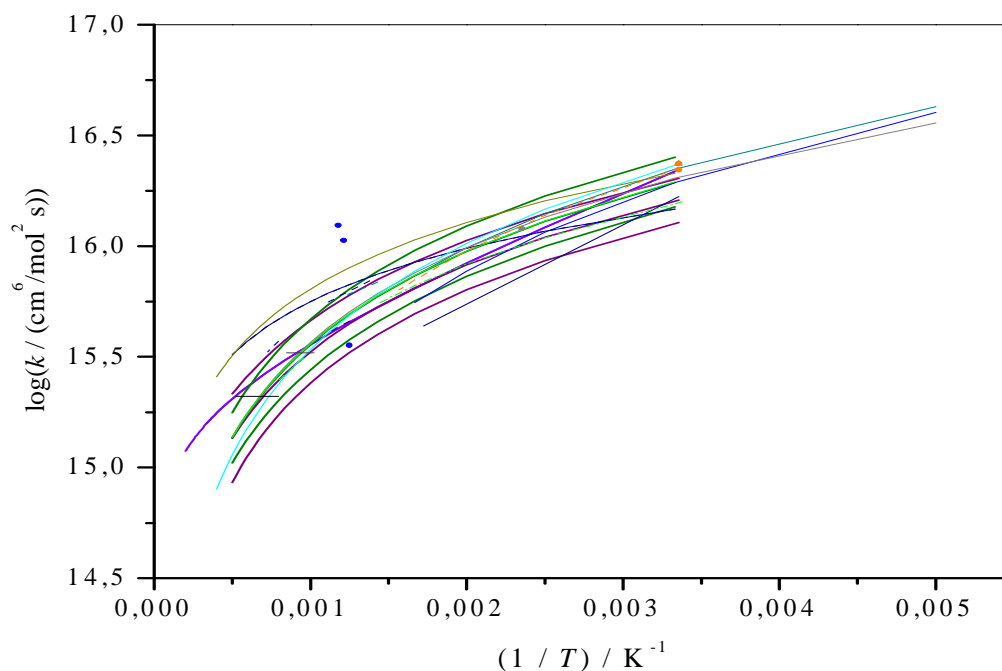
A megadott kifejezések 298-2000 K-en érvényesek [16].

A Konnov cikkben a különböző gázokra vonatkozó Arrhenius-paraméterek mellett külön fel vannak tüntetve az alacsony nyomásra ajánlott paraméterek. Bizonytalanság azonban sok esetben csak az adott gázra vonatkozó paraméterekhez van megadva, az alacsony nyomásra javasolt értékek mellett többnyire nincs feltüntetve. Ezért ebben a munkában az alacsony nyomású értékekhez tartozó bizonytalanságot egyenlőnek vettük az adott gázra érvényes bizonytalansággal. Ez mind nitrogénre (vagyis a cikkben általános M-re), mind argonra: $UF = 1,2$, vagyis $f = 0,079$ [15].

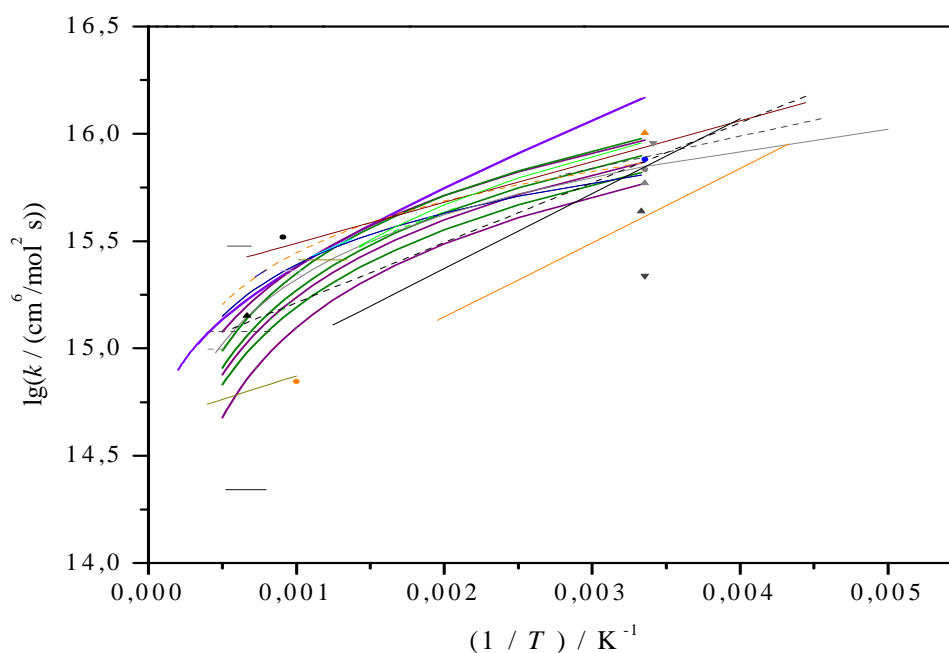
A NIST-ből származó adatok a Függelék első részében vannak feltüntetve.

Több olyan hivatkozást is találtam a Baulch cikkben, ami a NIST adatbázisában nem volt benne, ezek (terjedelmi okokból) szintén a Függelékben találhatóak.

Az összes rendelkezésre álló adatot mutatja be nitrogén esetén a 8. ábra, argon esetén a 9. ábra.



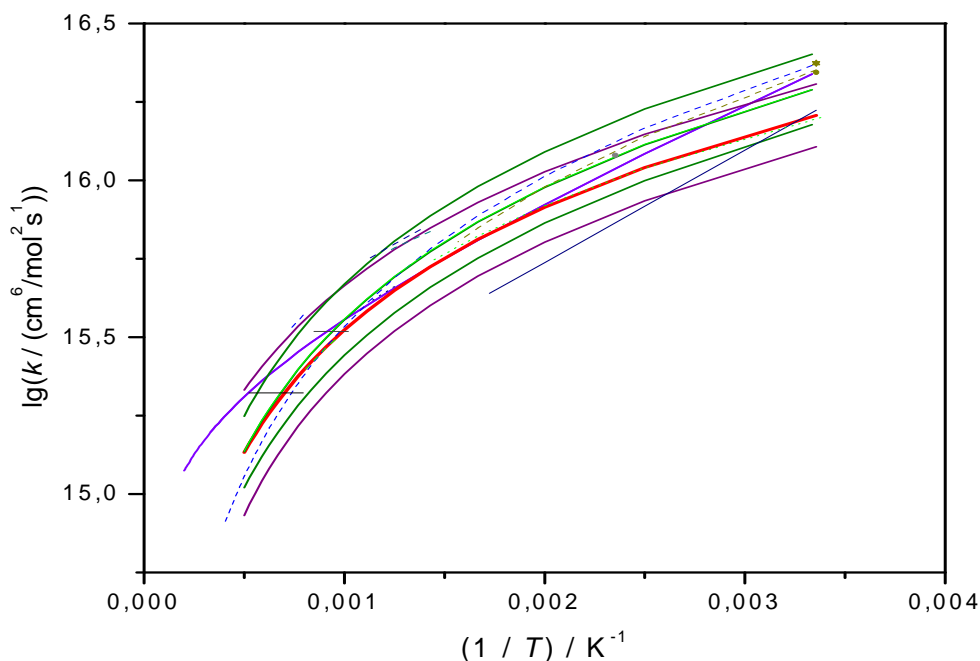
8. ábra. Az R2 reakció esetén rendelkezésre álló, nitrogén gázra vonatkozó cikkek eredményeinek Arrhenius-ábrázolása.



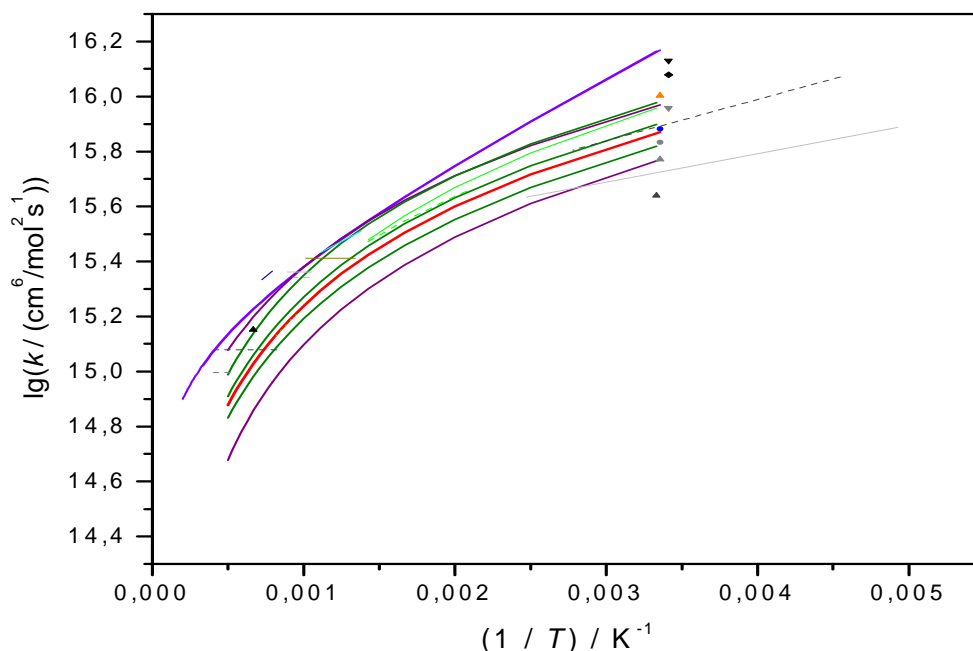
9. ábra. Az R2 reakció esetén rendelkezésre álló, argon gázra vonatkozó cikkek eredményeinek Arrhenius-ábrázolása.

A reakció Arrhenius-paramétereinek meghatározása érdekében elhagytam a csak áttekintő jellegű cikkeket mind a nitrogén, mind az argon esetében, a kísérleti cikket pedig

felülvizsgáltam. A figyelembe nem veendő cikkek eredményeit eltávolítottam az ábráról (ezek a Függelékben dőlt betűvel szerepelnek). Így jutottam a nitrogén esetében a 10. ábrához, az argon esetében pedig az 11. ábrához.



10. ábra. A felülvizsgált kísérleti és elméleti alapú cikkek eredményei az R2 reakció esetén, ha $M = N_2$.



11. ábra. A felülvizsgált kísérleti és elméleti alapú cikkek eredményei az R2 reakció esetén, ha $M = Ar$.

A megmaradt adatok ismeretében a 10. ábra és a 11. ábra alapján mind a nitrogén, mind az argon esetében található olyan cikk, ami a többi cikk eredménye által meghatározott

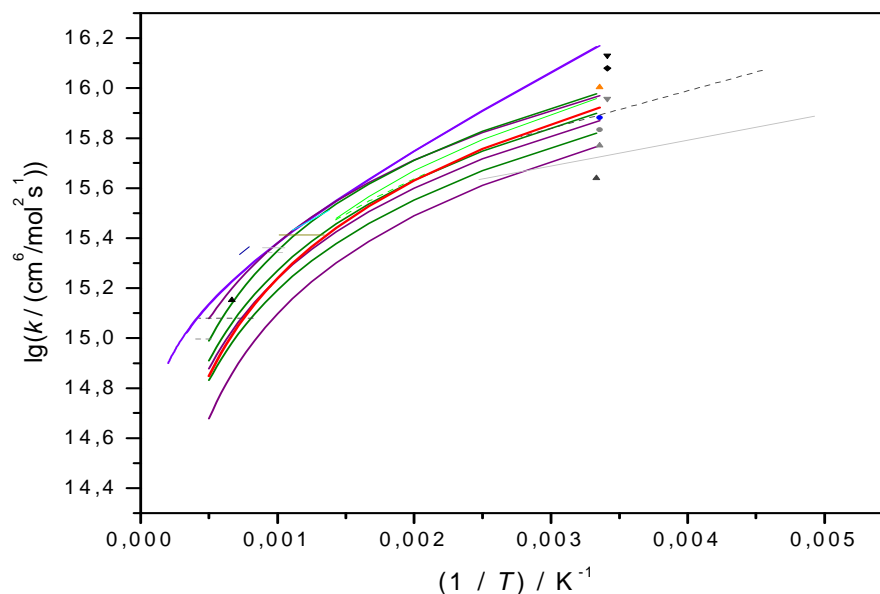
intervallumnak körülbelül a közepén halad. Ezek a pirossal kiemelt görbék a 10. és 11. ábrákon. Mindkét görbe a Baulch cikk ajánlása, az itt megadott Arrhenius-paramétereket tartom elfogadhatónak. Jelen esetben azonban a sebességi együttható értékeknek eleget kell tenniük annak a feltételnek, hogy adott hőmérsékleten nitrogén jelenlétében meghatározott sebességi együtthatónak egy szorzófaktor (m) segítségével az argon jelenlétében jellemző sebességi együtthatóba átvihetőnek kell lennie. Ezért viszonyítási pontnak kiválasztottam a nitrogént, és ehhez képest igyekeztem olyan szorzófaktorot (harmadik test paramétert) találni, amire igaz lesz a fenti állítás.

Ehhez felhasználtam azt, hogy a 10. és 11. ábrák alapján a Baulch-cikk sebességi együttható kifejezését fogadtam volna el. Ezekből a kifejezésekből kiszámítottam 300 és 2000 K között az argonra (k_{Ar}), illetve nitrogénre (k_{N_2}) vonatkozó sebességi együtthatók arányát $\left(m = \frac{k_{Ar}}{k_{N_2}} \right)$. Ezeket az eredményeket a 8. táblázat tartalmazza.

Az eredmények átlaga 0,52-nek adódott. A nitrogént tekintve viszonyításnak, a Baulch szerinti $k_{N_2} / \text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1} = 2,65 * 10^{19} T^{-1,3}$ kifejezésből kiszámítottam különböző hőmérsékleteken a sebességi együtthatót, majd a $\lg(k_{Ar(N_2)}) = \lg(k_{N_2} * 0,52)$ összefüggés segítségével meghatároztam $\lg(k_{Ar(N_2)})$ értékét, amit ábráztoltam az argon jelenlétére vonatkozó cikkek eredményeivel együtt, a 12. ábrán.

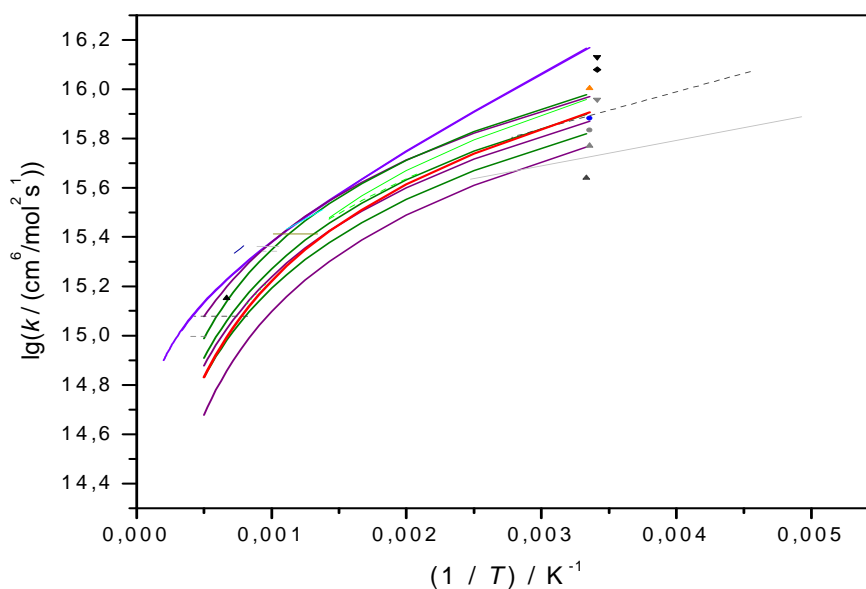
8. táblázat. A Baulch-cikk által meghatározott sebességi együtthatók az R2 reakcióra Ar, illetve N₂ esetében.

| T / K | $k_{Ar} / \text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ | $k_{N_2} / \text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ | $\frac{k_{Ar}}{k_{N_2}}$ | T / K | $k_{Ar} / \text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ | $k_{N_2} / \text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ | $\frac{k_{Ar}}{k_{N_2}}$ |
|----------------|--|---|--------------------------|----------------|--|---|--------------------------|
| 300 | 7,35E+15 | 1,60E+16 | 0,46 | 1200 | 1,39E+15 | 2,63E+15 | 0,53 |
| 400 | 5,20E+15 | 1,10E+16 | 0,47 | 1300 | 1,27E+15 | 2,37E+15 | 0,53 |
| 500 | 3,98E+15 | 8,21E+15 | 0,48 | 1400 | 1,16E+15 | 2,15E+15 | 0,54 |
| 600 | 3,20E+15 | 6,48E+15 | 0,49 | 1500 | 1,07E+15 | 1,97E+15 | 0,54 |
| 700 | 2,66E+15 | 5,30E+15 | 0,50 | 1600 | 9,86E+14 | 1,81E+15 | 0,54 |
| 800 | 2,27E+15 | 4,46E+15 | 0,51 | 1700 | 9,17E+14 | 1,67E+15 | 0,55 |
| 900 | 1,97E+15 | 3,83E+15 | 0,51 | 1800 | 8,56E+14 | 1,55E+15 | 0,55 |
| 1000 | 1,73E+15 | 3,34E+15 | 0,52 | 1900 | 8,02E+14 | 1,45E+15 | 0,55 |
| 1100 | 1,55E+15 | 2,95E+15 | 0,52 | 2000 | 7,54E+14 | 1,35E+15 | 0,56 |



12. ábra. Az R2 reakció esetében az argon jelenlétében érvényes sebességi együttható számolása a nitrogénre érvényes együtthatóból, ha $m = 0,52$.

A 12. ábrán látszik, hogy az $m = 0,52$ értékkel túl nagy sebességi együtthatókat kapunk, főleg kisebb hőmérsékleteken. Ezért a szorzófaktornak egyre kisebb értékeket adtam, egészen addig, amíg az argon jelenlétére megállapított sebességi együttható értékek a többi cikk eredménye által meghatározott intervallumnak körülbelül a közepén helyezkedtek el. Ez 0,50-os értéknél következett be, az innen kapott sebességi együtthatók a 13. ábrán láthatók. A 0,50-os érték alacsonyabb, mint a Curran-féle mechanizmusban ennél a reakciónál az argonra használt 0,67-es harmadik test paraméter, de a sebességi együtthatók hibáját tekintve nem irreálisan kicsi.



13. ábra. Az R2 reakció esetében az argon jelenlétében érvényes sebességi együttható számítása a nitrogénre érvényes együtthatóból, ha $m = 0,50$.

A $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ reakció Arrhenius-paramétereit tehát nitrogén gáz esetében $\lg(A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 19,423$, $n = -1,3$, $E / R = 0 \text{ K}$, melyek 298-2000 K között érvényesek, a harmadiktest paraméter argon gázra pedig $m = 0,50$.

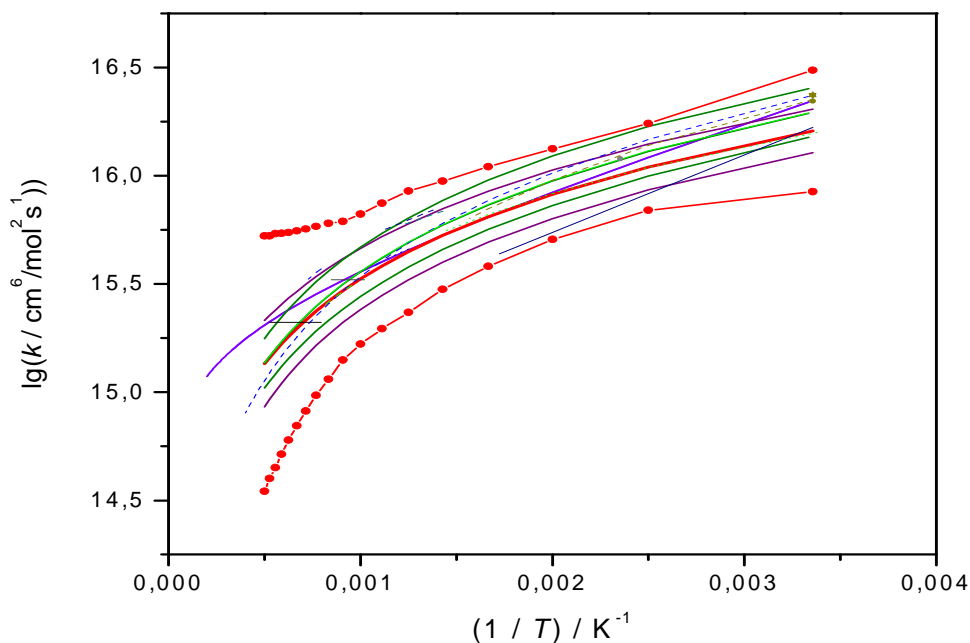
A következő lépés az $f(T_i)$ értékek meghatározása a 298-2000 K-es hőmérséklet-tartományban. Ennél a reakciónál a hőmérsékletfüggő bizonytalanságot úgy kell meghatározni, hogy az $f(T_i)$ értékek a nitrogénre és az argonra egyszerre legyenek érvényesek, hiszen az Arrhenius-paraméterek nem különböznek a két esetben. Ennek érdekében először külön az argonra vonatkozó $f_{Ar}(T_i)$ értékeket, és a belőlük számítható $\lg(\tilde{k}_{Ar,max})$ és $\lg(\tilde{k}_{Ar,min})$ határokat határoztam meg. Ezután a $\lg(\tilde{k}_{N_2})$ és ezen $f_{Ar}(T_i)$ értékek alapján kapható $\lg(\tilde{k}_{N_2,max})$ és $\lg(\tilde{k}_{N_2,min})$ határokat felvettem a nitrogénre vonatkozó függvényesereg mellé. Ahol kellett kibővítettem a határokat, így jutottam azokhoz az $f(T_i)$ pontokhoz, melyek immár az argonra és a nitrogénre is megfelelőek. Az eredmények a 9. táblázatban találhatóak.

9. táblázat. A meghatározott $f(T_i)$ értékek és az általuk kijelölt bizonytalansági határok az R2 reakció esetén, nitrogén, illetve argon jelenlétében.

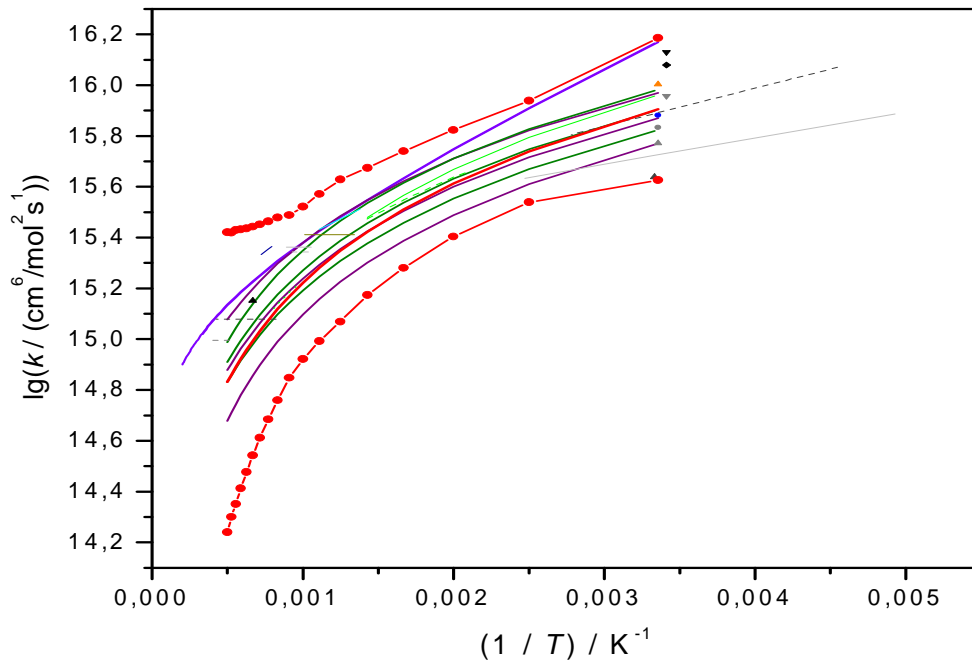
| T / K | f | Nitrogénre vonatkozó adatok | | | Argonra vonatkozó adatok | | |
|----------------|------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | $\lg(\tilde{k}_{N_2})$ | $\lg(\tilde{k}_{N_2,min})$ | $\lg(\tilde{k}_{N_2,max})$ | $\lg(\tilde{k}_{Ar(N_2)})$ | $\lg(\tilde{k}_{Ar,min})$ | $\lg(\tilde{k}_{Ar,max})$ |
| 298 | 0,28 | 16,21 | 15,93 | 16,49 | 15,91 | 15,63 | 16,19 |
| 400 | 0,20 | 16,04 | 15,84 | 16,24 | 15,74 | 15,54 | 15,94 |
| 500 | 0,21 | 15,91 | 15,70 | 16,12 | 15,61 | 15,40 | 15,82 |
| 600 | 0,23 | 15,81 | 15,58 | 16,04 | 15,51 | 15,28 | 15,74 |
| 700 | 0,25 | 15,72 | 15,47 | 15,97 | 15,42 | 15,17 | 15,67 |
| 800 | 0,28 | 15,65 | 15,37 | 15,93 | 15,35 | 15,07 | 15,63 |
| 900 | 0,29 | 15,58 | 15,29 | 15,87 | 15,28 | 14,99 | 15,57 |
| 1000 | 0,3 | 15,52 | 15,22 | 15,82 | 15,22 | 14,92 | 15,52 |
| 1100 | 0,32 | 15,47 | 15,15 | 15,79 | 15,17 | 14,85 | 15,49 |
| 1200 | 0,36 | 15,42 | 15,06 | 15,78 | 15,12 | 14,76 | 15,48 |
| 1300 | 0,39 | 15,38 | 14,99 | 15,77 | 15,07 | 14,68 | 15,46 |
| 1400 | 0,42 | 15,33 | 14,91 | 15,75 | 15,03 | 14,61 | 15,45 |
| 1500 | 0,45 | 15,29 | 14,84 | 15,74 | 14,99 | 14,54 | 15,44 |
| 1600 | 0,48 | 15,26 | 14,78 | 15,74 | 14,96 | 14,48 | 15,44 |
| 1700 | 0,51 | 15,22 | 14,71 | 15,73 | 14,92 | 14,41 | 15,43 |
| 1800 | 0,54 | 15,19 | 14,65 | 15,73 | 14,89 | 14,35 | 15,43 |
| 1900 | 0,56 | 15,16 | 14,60 | 15,72 | 14,86 | 14,30 | 15,42 |
| 2000 | 0,59 | 15,13 | 14,54 | 15,72 | 14,83 | 14,24 | 15,42 |

Ezeket a bizonytalansági határokat felvettem külön a nitrogén (14. ábra), és külön az argon (15. ábra) esetére. A 14. és 15. ábrákon látszik, hogy a közös $f(T_i)$ alapján meghatározott alsó és felső határok mindkét esetben tartalmazzák az összes figyelembe vett görbét.

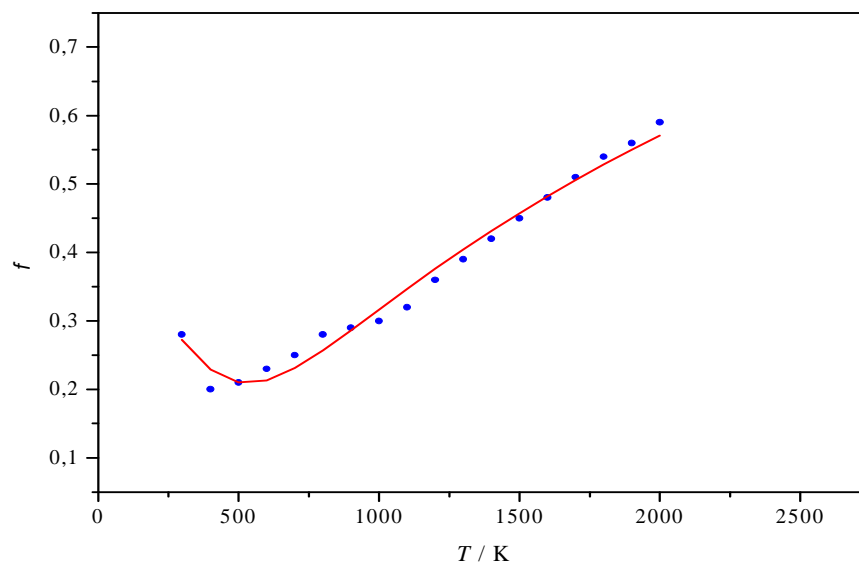
Az $f(T_i)$ értékekre ebben az esetben is illesztettem a (15) egyenletet az Easy-Fit Express segítségével. (Ebben az esetben is a háromparaméteres Arrhenius-egyenletre vonatkozó $f(T)$ függvényt illesztettem, annak ellenére, hogy $E / R = 0 \text{ K}$, mivel ezt is valószínűségi változóként kezeltem.) A szórások kezdeti paraméterei $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 5$, $\sigma_n = 0,1$, $\sigma_{E/R} = 50$ voltak, a korrelációké pedig rendre 1; 1 és 1. Az illesztés eredménye a 16. ábrán látható. Az illesztett $f_{ill}(T)$ függvény ebben az esetben elég szépen illeszkedik a megadott $f(T_i)$ pontokhoz.



14. ábra. A meghatározott $f(T_i)$ értékek által kijelölt bizonytalansági határok az R2 reakció esetében, nitrogén jelenlétében.

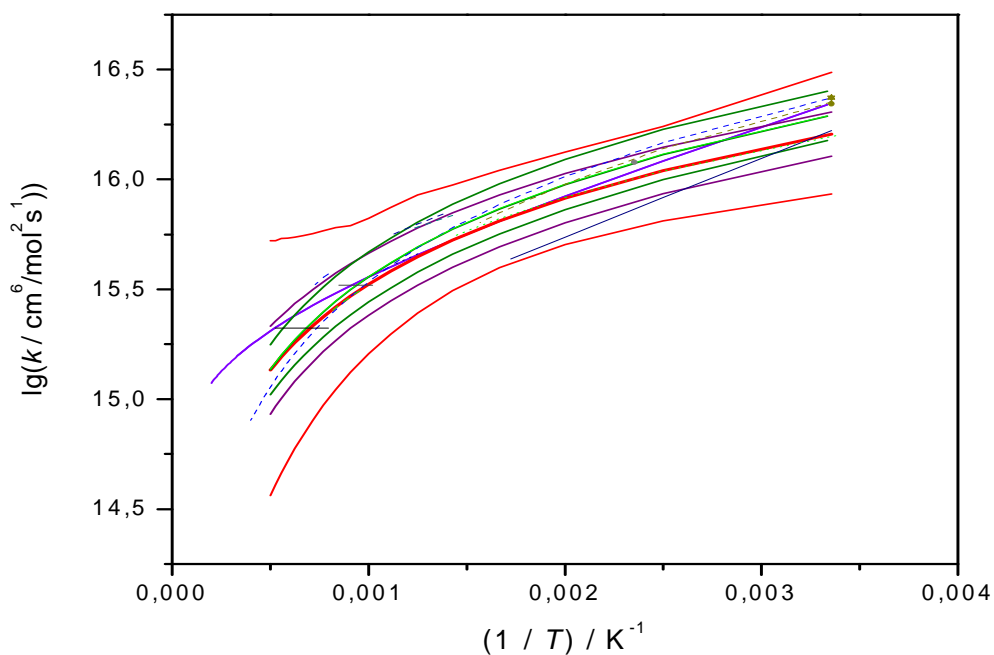


15. ábra. A meghatározott $f(T_i)$ értékek által kijelölt bizonytalansági határok az R2 reakció esetében, argon jelenlétében.

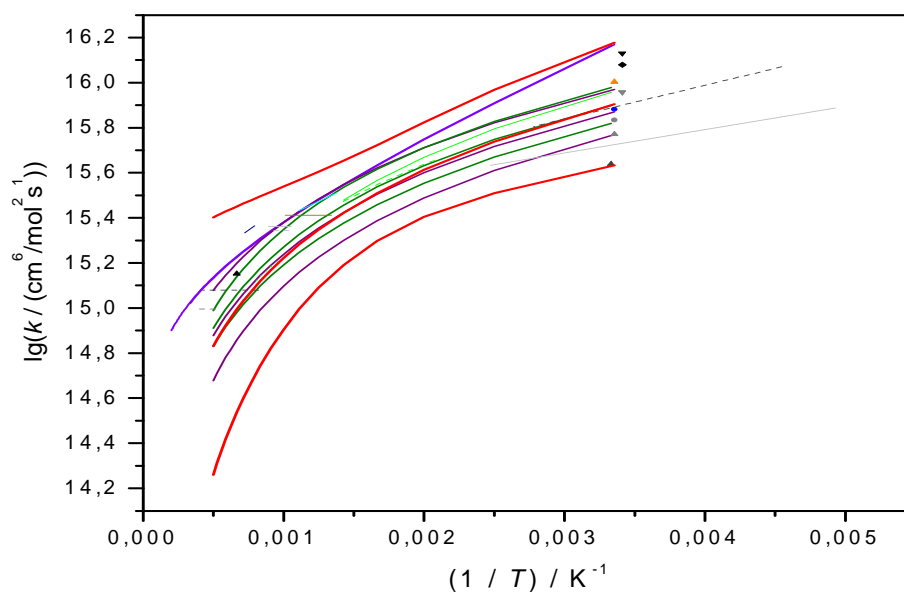


16. ábra. Az R2 reakció esetében meghatározott $f(T_i)$ (kék) pontok, és az illesztett (piros) $f_{ill}(T)$ függvény.

Az $f_{ill}(T)$ függvény ellenőrzéseképpen a felhasználásával kapható, (39) egyenlettel meghatározott alsó $\lg(\tilde{k}_{M,\min}^{ell})$, és a (38) egyenlettel meghatározott felső $\lg(\tilde{k}_{M,\max}^{ell})$ határokat ábrázoltam a rendelkezésre álló adatok mellett $M = N_2$ (17. ábra), és $M = Ar$ (18. ábra) esetén.



17. ábra. Az R2 reakció esetében az $f_{ill}(T)$ függvény értékeiből kapható alsó és felső határok, nitrogén jelenlétében.



18. ábra. Az R2 reakció esetében az $f_{ill}(T)$ függvény értékeiből kapható alsó és felső határok, argon jelenlétében.

A 17. és 18. ábrákon ismét látszik, hogy az $f_{ill}(T)$ függvényt elfogadhatjuk, hiszen a felhasználásával nyert határok csak minimális mértékben érintik a meglévő függvényeket.

Mivel már ismerjük az $f_{ill}(T)$ függvényt, ismerjük annak paramétereit is, vagyis az Arrhenius-paraméterek szórásait, illetve korrelációs együtthatóit. A korrelációs együtthatók a következőknek adódtak: $r_{(\ln(\tilde{A}))n} = -0,9971$, $r_{(E/R)(\ln(\tilde{A}))} = 0,9848$ és $r_{(E/R)n} = -0,9686$. Az értékek tanulsága szerint az Arrhenius-paraméterek ismét erősen korrelálnak egymással. A 10. táblázatban foglaltam össze a jelen dolgozat által javasolt Arrhenius-paramétereket és azok szórásait.

10. táblázat. $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ reakció meghatározott paramétereit.

| | |
|--|----------------------------------|
| $\ln(\tilde{A}) = \ln(10)\lg(\tilde{A}) = 44,72$ | $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 2,40$ |
| $n = -1,30$ | $\sigma_n = 0,36$ |
| $E/R = 0 \text{ K}$ | $\sigma_{E/R} = 50 \text{ K}$ |

A fentiekben meghatároztam a $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ reakció Arrhenius-paramétereit, azok szórását és korrelációs együtthatóit. A következőkben a $HO_2 + M \rightarrow H + O_2 + M$ reakcióval fogok foglalkozni, ezen belül azzal az esettel, mikor $M = N_2$.

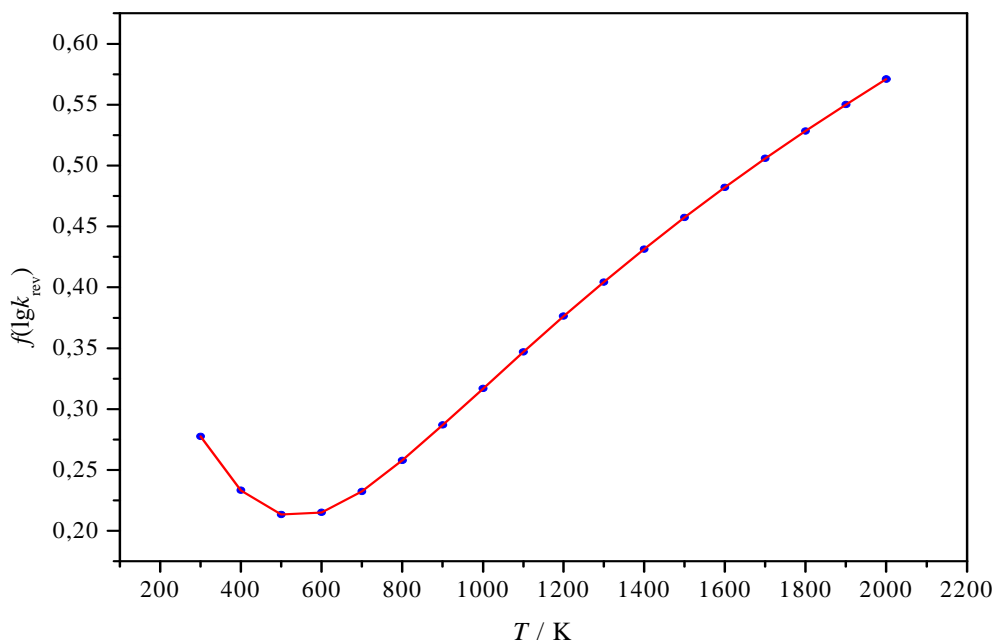
A fordított irányban lejátszódó reakció Arrhenius-paramétereit ismét a CHEMKIN program segítségével határoztam meg. A kapott eredmények: $\ln(\tilde{A}) = 45,05$, $n = -1,32$, $E/R = 24576 \text{ K}$.

Ezután 300 és 2000 K között 100 K-enként kiszámítottam a visszairányú reakció sebességi együtthatóinak bizonytalanságát, vagyis az $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékeket, a (30-34) egyenletek segítségével. A szükséges képződési entalpiák szórásai, valamint korrelációi a Függelékben vannak feltüntetve. A számolás során az odairányú reakció sebességi együtthatója $f_{ill}(T)$ függvényének megfelelő értékeit használtam. A kapott $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékeket a 11. táblázatban foglaltam össze. Ezek ismét csak kismértékben térnek el az $f_{ill}(T)$ értékektől, mivel a felhasznált termodinamikai paraméterek bizonytalansága kicsi.

11. táblázat. A meghatározott $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékek az R2 reakció fordított iránya esetén.

| T / K | f | T / K | f |
|----------------|-------|----------------|-------|
| 300 | 0,278 | 1200 | 0,376 |
| 400 | 0,233 | 1300 | 0,404 |
| 500 | 0,213 | 1400 | 0,431 |
| 600 | 0,215 | 1500 | 0,457 |
| 700 | 0,232 | 1600 | 0,482 |
| 800 | 0,258 | 1700 | 0,506 |
| 900 | 0,287 | 1800 | 0,528 |
| 1000 | 0,317 | 1900 | 0,550 |
| 1100 | 0,347 | 2000 | 0,571 |

A kiszámított $f(\lg k_{rev})(T_i)$ pontokra a (15) egyenletet illesztettem, ennek eredményét mutatja be a 19. ábra. Az illesztés során a kezdeti paraméterek a következők voltak: $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 2,4$, $\sigma_n = 0,36$, $\sigma_{E/R} = 50$, a korrelációké rendre -1 ; 1 és -1 .



19. ábra. Az R2 reakció visszairánya esetében meghatározott $f(\lg k_{rev})(T_i)$ (kék) pontok, és az illesztett $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ (piros) függvény.

Az illesztett $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ függvény jól illik a megadott $f(\lg k_{rev})(T_i)$ pontokra. A függvény paramétereiként az illesztésből megkaptuk az Arrhenius-paraméterek szórását, és korrelációs együtthatóit. A meghatározott korrelációs együtthatók értékei ebben az esetben: $r_{(\ln(\tilde{A}))n} = -0,9971$, $r_{(E/R)(\ln(\tilde{A}))} = 0,9572$ és $r_{(E/R)n} = -0,9437$. Ezek az értékek ismét az Arrhenius-paraméterek nagyfokú korreláltságát mutatják.

A fordított irányban lejátszódó reakció sebességi együtthatójának Arrhenius-paraméterei és azok szórásai a 12. táblázatban vannak feltüntetve.

12. táblázat. A $\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$ reakció Arrhenius-paraméterei és azok szórásai.

| | |
|--------------------------|----------------------------------|
| $\ln(\tilde{A}) = 45,05$ | $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 2,39$ |
| $n = -1,32$ | $\sigma_n = 0,36$ |
| $E/R = 24576 \text{ K}$ | $\sigma_{E/R} = 52 \text{ K}$ |

Sajnos a $\text{HO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$ reakcióra a NIST-ben csak egy áttekintő jellegű cikk áll rendelkezésre, ami nem teszi lehetővé a visszairányú reakció sebességi paramétereinek összehasonlítását más forrásból származó eredményekkel.

4.3. $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$

Ez a láncfolytatási reakció a vizsgálatok során szintén érzékeny reakciónak adódott. Az $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ folyamatról sokkal több adat áll rendelkezésre, mint a $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$ reakcióról, ezért az előbbit választottam az alap reakciónak. Az Arrhenius-paraméterek, azok szórásainak és korrelációs együtthatóinak, valamint a visszairány paramétereinek meghatározásának menete a 4.1. fejezetben ismertetett $\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$ reakció meghatározásához hasonló, ezért itt csak a lényeges ábrákat és adatokat közlöm.

A kiemelt cikkek által megadott Arrhenius-paraméterek a 13. táblázatban vannak feltüntetve.

13. táblázat. A kiemelt cikkek ajánlásai az $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ reakcióra.

| | $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hőmérséklet-tartomány / K |
|------------------|---|------|----------------------|---------------------------|
| Curran cikk [11] | 2,16E+08 | 1,51 | 1727 | 298-3000 |
| Konnov cikk [15] | 2,14E+08 | 1,52 | 1737 | 300–2500 |
| Baulch cikk [16] | 2,17E+08 | 1,52 | 1740 | 250-2500 |

A Konnov által ajánlott bizonytalanság $UF = 2$, vagyis $f = 0,3$ [15].

Baulch hőmérsékletfüggő bizonytalanságot ad meg: $f = 0,1$ 250 K-en, és $f = 0,3$ -ra nő 2500 K-en [16].

A NIST-ből származó adatok a Függelékben vannak feltüntetve.

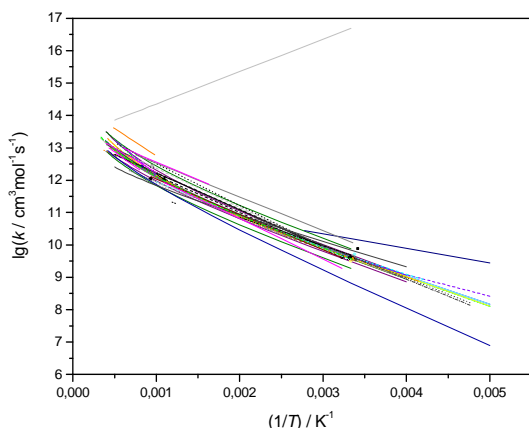
A Baulch cikk hivatkozásainak és a NIST adatbázisának összevetéséből kitűnt, hogy egy hivatkozott cikk nem található a NIST-ben, mely a 14. táblázatban szerepel.

14. táblázat. A Baulch-cikkben hivatkozott cikk az R3 reakcióra.

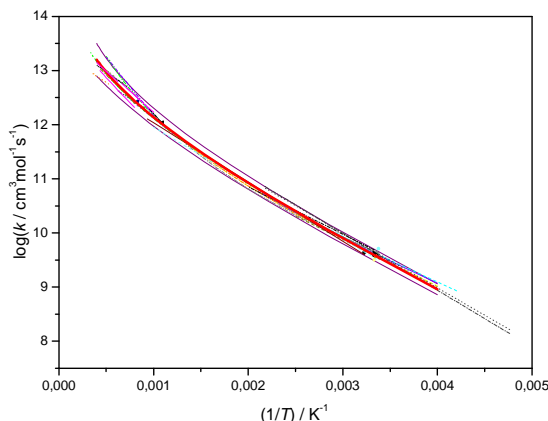
| $k / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | Hőmérséklet / K | Hiv. |
|---|-----------------|------|
| 3.67E+09 | 298 | [23] |

Az összes rendelkezésre álló cikk eredményét mutatja be a 20. ábra. A visszairányú reakcióról ismert kísérleti vagy elméleti adatokból számolt görbék szintén fel vannak tüntetve az ábrán.

Az eddigiekhez hasonlóan következő lépésként eltávolítottam az áttekintő jellegű cikkeket, illetve a többitől messze eső, vagy kifogásolható módszerrel dolgozó kísérleti/elméleti cikkek eredményeit. A figyelembe nem vett cikkek ebben az esetben is meg vannak különböztetve a Függelékben. A figyelembe vett adatokat a 21. ábra mutatja be.



20. ábra. A rendelkezésre álló összes adat Arrhenius-ábrázolásban (R3).



21. ábra. A figyelembe vett adatok az R3 reakció esetén.

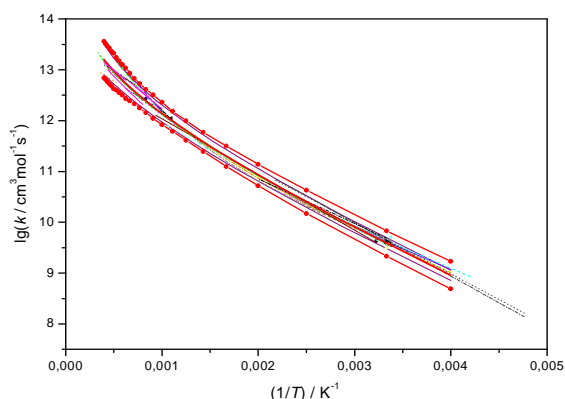
A 21. ábrán látható piros görbe jól leírja az összes görbe körülbelüli átlagát, ezért ennek Arrhenius-paramétereit fogadtam el. Ez a cikk a Baulch cikk, az Arrhenius-paraméterek tehát $\lg(A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 8,34$, $n = 1,52$, $E / R = 1740 \text{ K}$ [16].

Az f értékeket 250 – 2500 K között határoztam meg, 100 K-enként. Az eredményeket a 15. táblázat tartalmazza, a $\lg(\tilde{k}_{\max})$ és $\lg(\tilde{k}_{\min})$ határokat pedig a 22. ábra mutatja be.

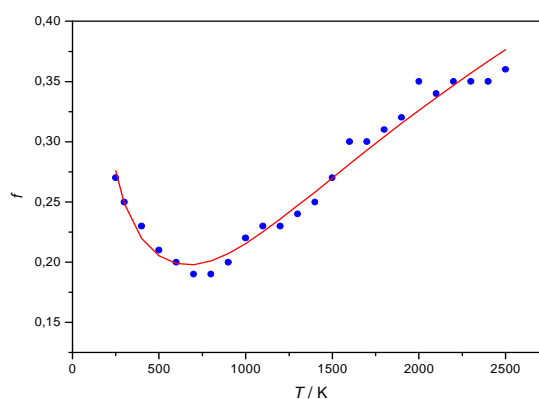
15. táblázat. A meghatározott $f(T_i)$ értékek, és az általuk kijelölt bizonytalansági határok az R3 reakció esetén.

| T / K | $f(T_i)$ | $\lg(\tilde{k}_{\text{elf.}})$ | $\lg(\tilde{k}_{\max})$ | $\lg(\tilde{k}_{\min})$ | T / K | $f(T_i)$ | $\lg(\tilde{k}_{\text{elf.}})$ | $\lg(\tilde{k}_{\max})$ | $\lg(\tilde{k}_{\min})$ |
|----------------|----------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 250 | 0,27 | 8,96 | 9,23 | 8,69 | 1400 | 0,25 | 12,58 | 12,83 | 12,33 |
| 300 | 0,25 | 9,58 | 9,83 | 9,33 | 1500 | 0,27 | 12,66 | 12,93 | 12,39 |
| 400 | 0,23 | 10,40 | 10,63 | 10,17 | 1600 | 0,30 | 12,73 | 13,03 | 12,43 |
| 500 | 0,21 | 10,93 | 11,14 | 10,72 | 1700 | 0,30 | 12,80 | 13,10 | 12,50 |
| 600 | 0,20 | 11,30 | 11,50 | 11,10 | 1800 | 0,31 | 12,86 | 13,17 | 12,55 |
| 700 | 0,19 | 11,58 | 11,77 | 11,39 | 1900 | 0,32 | 12,92 | 13,24 | 12,60 |
| 800 | 0,19 | 11,80 | 11,99 | 11,61 | 2000 | 0,35 | 12,98 | 13,33 | 12,63 |
| 900 | 0,20 | 11,99 | 12,19 | 11,79 | 2100 | 0,34 | 13,03 | 13,37 | 12,69 |
| 1000 | 0,22 | 12,14 | 12,36 | 11,92 | 2200 | 0,35 | 13,07 | 13,42 | 12,72 |
| 1100 | 0,23 | 12,27 | 12,50 | 12,04 | 2300 | 0,35 | 13,12 | 13,47 | 12,77 |
| 1200 | 0,23 | 12,39 | 12,62 | 12,16 | 2400 | 0,35 | 13,16 | 13,51 | 12,81 |
| 1300 | 0,24 | 12,49 | 12,73 | 12,25 | 2500 | 0,36 | 13,20 | 13,56 | 12,84 |

A kapott $f(T_i)$ pontokra illeszttem a (15) egyenletet. A kezdeti paraméterek: $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 5$, $\sigma_n = 0,1$, $\sigma_{E/R} = 100$, a korrelációké pedig rendre 1; 1 és 1. Az illesztés eredménye a 23. ábrán látható.



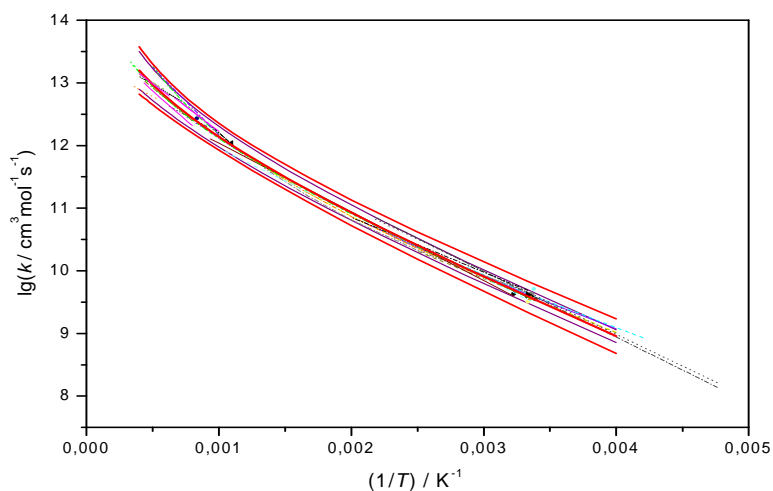
22. ábra. Az $f(T_i)$ értékek által kijelölt bizonytalansági határok (R3).



23. ábra. Az $f(T_i)$ pontok, és az illesztett görbe (R3).

A kapott görbe megfelelőségét a (38-39) egyenletek alapján számolható $\lg(\tilde{k}_{\max}^{ell})$ és $\lg(\tilde{k}_{\min}^{ell})$ határok ábrázolásával tudjuk ellenőrizni, ezt mutatja be a 24. ábra.

A 24. ábrán jól látszik, hogy a függvény megfelelő. Az $f_{ill}(T)$ függvény paramétereiből kapott korrelációs együtthatók: $r_{(\ln(\tilde{A}))n} = -0,9972$, $r_{(E/R)(\ln(\tilde{A}))} = 0,9256$ és $r_{(E/R)n} = -0,9337$, az Arrhenius-paraméterek tehát ismét erősen korrelálnak. A 16. táblázatban feltüntettem a javasolt Arrhenius-paramétereket és azok szórásait.



24. ábra. A kapott $f_{ill}(T)$ függvény ellenőrzése az R3 reakció esetében.

16.táblázat. Az $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ reakció ajánlott Arrhenius-paraméterei.

| | |
|--|----------------------------------|
| $\ln(\tilde{A}) = \ln(10)\lg(\tilde{A}) = 19,20$ | $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 1,68$ |
| $n = 1,52$ | $\sigma_n = 0,24$ |
| $E / R = 1740 \text{ K}$ | $\sigma_{E/R} = 100 \text{ K}$ |

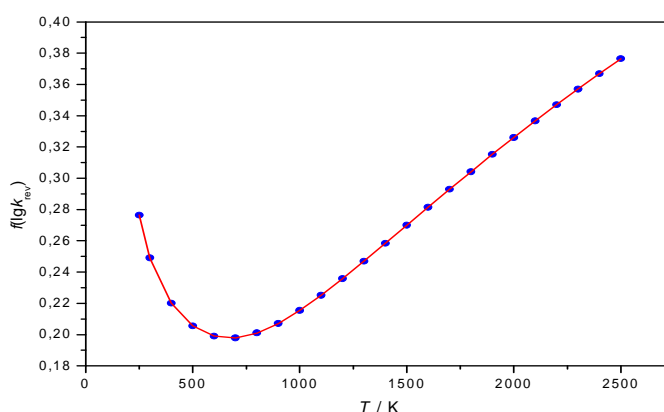
A következő lépés a $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$ folyamat jellemzése. A 16. táblázatban látható adatok alapján a CHEMKIN programmal ismét kiszámoltam a visszairány Arrhenius-paramétereit, melyek a következőknek adódtak: $\ln(\tilde{A}) = 21,87$, $n = 1,37$, $E/R = 9245 \text{ K}$.

Az $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékeket a (30-34) egyenletek segítségével számoltam, 100 K-enként. Az eredményeket a 17. táblázat tartalmazza.

17. táblázat. Az $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékek az R3 reakcióra.

| T / K | $f(\lg k_{rev})(T_i)$ | T / K | $f(\lg k_{rev})(T_i)$ |
|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|
| 250 | 0,276 | 1400 | 0,258 |
| 300 | 0,249 | 1500 | 0,270 |
| 400 | 0,220 | 1600 | 0,282 |
| 500 | 0,206 | 1700 | 0,293 |
| 600 | 0,199 | 1800 | 0,304 |
| 700 | 0,198 | 1900 | 0,315 |
| 800 | 0,201 | 2000 | 0,326 |
| 900 | 0,207 | 2100 | 0,337 |
| 1000 | 0,215 | 2200 | 0,347 |
| 1100 | 0,225 | 2300 | 0,357 |
| 1200 | 0,236 | 2400 | 0,367 |
| 1300 | 0,247 | 2500 | 0,377 |

A kapott $f(\lg k_{rev})(T_i)$ pontok ismét közel esnek az $f_{ill}(T)$ értékekhez, hiszen a termodinamikai paraméterek bizonytalansága alacsony. A pontokra illeszttem a (15) egyenletet (25. ábra). A kezdeti paraméterek a következők voltak: $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 1,6$, $\sigma_n = 0,24$, $\sigma_{E/R} = 100$, illetve -1 ; 1 és -1 .



25. ábra. Az $f(\lg k_{rev})(T_i)$ (kék) pontok illesztése és a kapott $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ függvény az R3 reakció esetén.

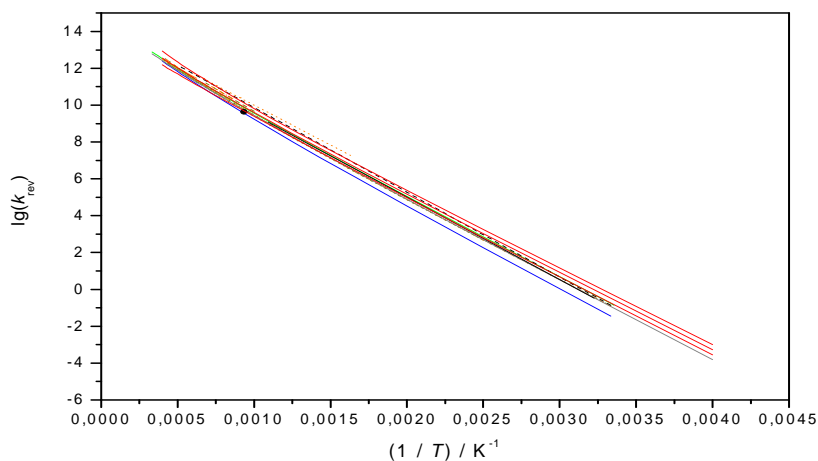
A kapott $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ függvényből a korrelációs együtthatók értékei: $r_{(\ln(\tilde{A}))n} = -0,9980$,
 $r_{(E/R)(\ln(\tilde{A}))} = 0,9511$ és $r_{(E/R)n} = -0,9685$.

A fordított irányú reakció paramétereit a 18. táblázat mutatja be.

18. táblázat. A $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$ reakció Arrhenius-paramétereit és azok szórásai.

| | |
|--------------------------|----------------------------------|
| $\ln(\tilde{A}) = 21,87$ | $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 1,66$ |
| $n = 1,37$ | $\sigma_n = 0,24$ |
| $E/R = 9245 \text{ K}$ | $\sigma_{E/R} = 100 \text{ K}$ |

A visszairányról ismert adatokat és a 18. táblázat Arrhenius-paramétereit alapján kapható sebességi együtthatókat, valamint az $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ által meghatározott alsó és felső határokat (piros görbéként) együtt ábrázoltam a 26. ábrán.



26. ábra. A $\text{H}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$ reakcióról ismert és a számított sebességi együtthatók, valamint bizonytalansági határok.

A 26. ábrán ismét jól látszik, hogy a jelen munkában meghatározott sebességi együtthatók és az irodalomban rendelkezésre állók közel esnek egymáshoz.

4.4. $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$

Ezen reakció esetében mind a $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$, mind az $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{O}_2$ folyamatról sok cikk áll rendelkezésre, ezért a két folyamatot külön kezeltem. Mivel a $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ reakcióról több cikk íródott, ezért ezt választottam alapreakciónak.

A kiemelt cikkek ajánlásait a 19. táblázat mutatja be.

19. táblázat. A kiemelt cikkek ajánlásai a $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ reakcióra.

| | $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hőmérséklet-tartomány / K |
|------------------|---|--------|----------------------|---------------------------|
| Curran cikk [11] | 1,91E+14 | | 8278 | 300-3000 |
| Konnov cikk [15] | 2,06E+14 | -0,097 | 7564 | 800-3500 |
| Baulch cikk [16] | 2,07E+14 | -0,097 | 7560 | 800-3500 |

A Konnov cikk által ajánlott bizonytalansági faktor $UF = 1,5$, vagyis $f = 0,18$ [15].

A Baulch által használt bizonytalansági faktor $f = 0,1$ 800 K-en, $f = 0,2$ -re nő 3500 K-en [16].

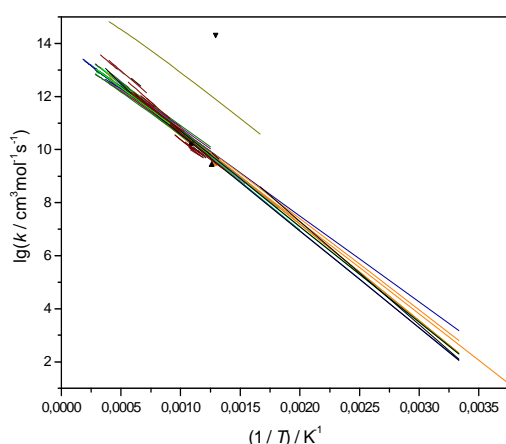
A 20. táblázatban láthatók a NIST-ben nem található cikkek erről a reakcióról.

20. táblázat. A NIST-ben nem található cikkek eredményei az R4 reakcióról.

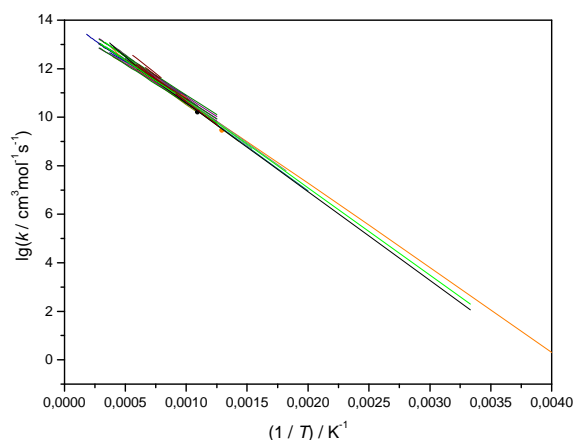
| $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hőmérséklet-tartomány / K | Hiv. |
|---|--------|----------------------|---------------------------|------|
| 1,04E+14 | | 7705 | 1100-3370 | [24] |
| 1,07E+14 | | 7400 | 1000-1350 | [25] |
| 1,59E+17 | -0,927 | 8493 | 1050-2700 | [26] |
| 7,11E+13 | | 6957 | 1050-2500 | [27] |

Az összes ismert cikk eredményét mutatja be a 27. ábra. Ezen az ábrán nincs feltüntetve visszairányú reakcióból számolt adat, mivel ennél a reakciónál a két folyamatot külön kezeltem. Az áttekintő jellegű cikkek és a kifogásolható kísérleti-elméleti cikkek elhagyása utáni állapotot mutatja be a 28. ábra. Ebben az esetben volt olyan áttekintő jellegű cikk, aminek eredményét figyelembe vettem, mivel az adott cikkek új kísérleti adatokat is tartalmaztak.

A 28. ábrán jól látszik, hogy egy kisebb hőmérséklet-tartományban (kb. 800 és 3500 K között) sokkal több adat áll rendelkezésre, mint az egész (300–3500 K) hőmérséklettartományon. Mivel az égések szempontjából igazán fontos hőmérsékletek szobahőmérséklet felett vannak, ezért a továbbiakban csak a 800 K feletti tartományt vizsgáltam. Ezt a tartományt mutatja be nagyítva a 29. ábra.

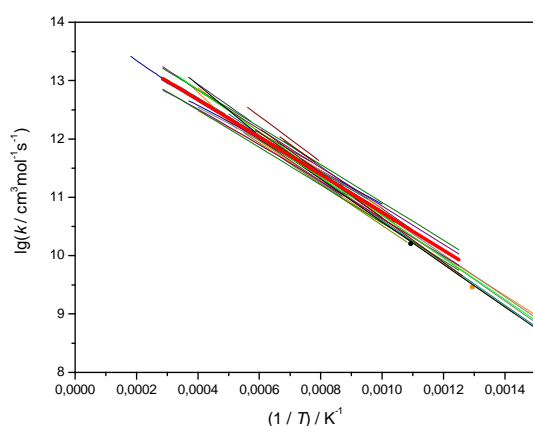


27. ábra Az összes ismert adat Arrhenius-ábrázolásban (R4).

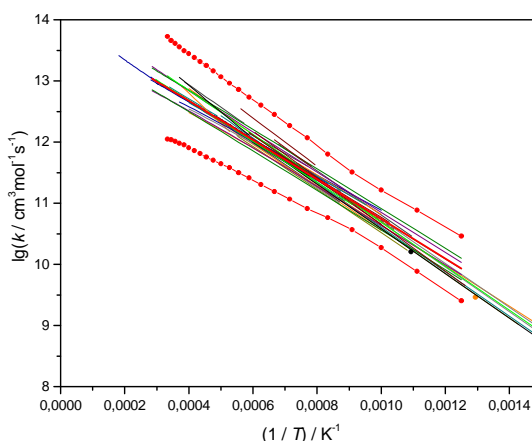


28. ábra. A figyelembe vett adatok az R4 reakció esetében.

A 29. ábrán pirossal feltüntetett görbét tekintem elfogadhatónak a figyelembe vett cikkek alapján. Ez a görbe a Baulch- ikkhez tartozik, az Arrhenius-paraméterek tehát: $\lg(A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 14,32$, $n = -0,097$, $E / R = 7560 \text{ K}$, az érvényességi tartomány 800 - 3500 K [16]. Az $f(T_i)$ értékeket csak 800–3500 K tartományban határoztam meg, mivel 3000 K feletti hőmérsékleteken nem állt rendelkezésre viszonyítási pont. Az $f(T_i)$ értékekből kapható $\lg(\tilde{k}_{\max})$ és $\lg(\tilde{k}_{\min})$ határokat piros görbéként vettem fel a 30. ábrára a meglévő adatok mellé. Az $f(T_i)$, $\lg(\tilde{k}_{\min})$ és $\lg(\tilde{k}_{\max})$ értékeket a 21. táblázat tartalmazza.



29. ábra. 800–3500 K közti figyelembe vett tartomány (R4).



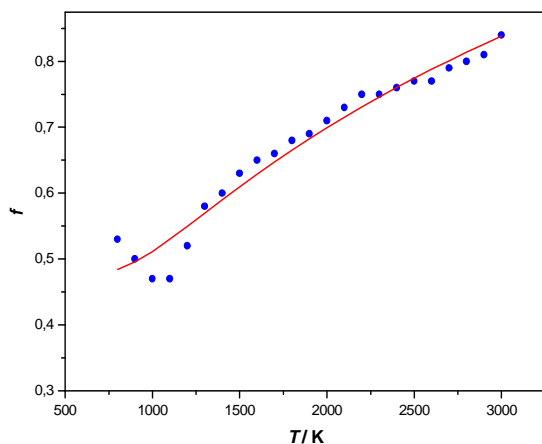
30. ábra. Bizonytalansági határok az R4 reakcióra.

21. táblázat. Az $f(T_i)$ értékek és a belőlük származtatott bizonytalansági határok (R4).

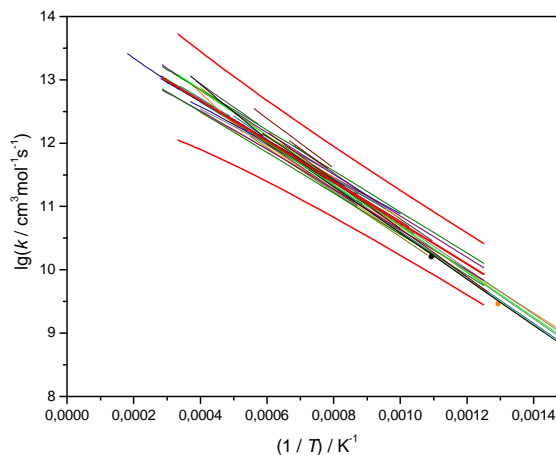
| T / K | $f(T_i)$ | $\lg(\tilde{k}_{\text{elf.}})$ | $\lg(\tilde{k}_{\max})$ | $\lg(\tilde{k}_{\min})$ | T / K | $f(T_i)$ | $\lg(\tilde{k}_{\text{elf.}})$ | $\lg(\tilde{k}_{\max})$ | $\lg(\tilde{k}_{\min})$ |
|----------------|----------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 800 | 0,53 | 9,93 | 10,46 | 9,40 | 2000 | 0,71 | 12,35 | 13,06 | 11,64 |
| 900 | 0,50 | 10,38 | 10,88 | 9,88 | 2100 | 0,73 | 12,43 | 13,16 | 11,70 |
| 1000 | 0,47 | 10,74 | 11,21 | 10,27 | 2200 | 0,75 | 12,5 | 13,25 | 11,75 |
| 1100 | 0,47 | 11,04 | 11,51 | 10,57 | 2300 | 0,75 | 12,56 | 13,31 | 11,81 |
| 1200 | 0,52 | 11,28 | 11,80 | 10,76 | 2400 | 0,76 | 12,62 | 13,38 | 11,86 |
| 1300 | 0,58 | 11,49 | 12,07 | 10,91 | 2500 | 0,77 | 12,67 | 13,44 | 11,90 |
| 1400 | 0,60 | 11,67 | 12,27 | 11,07 | 2600 | 0,77 | 12,72 | 13,49 | 11,95 |
| 1500 | 0,63 | 11,82 | 12,45 | 11,19 | 2700 | 0,79 | 12,77 | 13,56 | 11,98 |
| 1600 | 0,65 | 11,95 | 12,60 | 11,30 | 2800 | 0,80 | 12,81 | 13,61 | 12,01 |
| 1700 | 0,66 | 12,07 | 12,73 | 11,41 | 2900 | 0,81 | 12,85 | 13,66 | 12,04 |
| 1800 | 0,68 | 12,18 | 12,86 | 11,50 | 3000 | 0,84 | 12,88 | 13,72 | 12,04 |
| 1900 | 0,69 | 12,27 | 12,96 | 11,58 | | | | | |

A kapott $f(T_i)$ értékekre a (15) egyenletet illesztettem, a következő kezdeti paraméterekkel: $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 5$, $\sigma_n = 0,01$, $\sigma_{E/R} = 100$, a korrelációk: -1 ; 1 és 1 . Az $f(T_i)$ pontok és a rájuk illesztett $f_{\text{ill}}(T)$ függvény a 31. ábrán látható. Az $f_{\text{ill}}(T)$ függvény

ellenrőzésekképpen itt is felvettem az általa definiált $\lg(\tilde{k}_{\min}^{ell})$ és $\lg(\tilde{k}_{\max}^{ell})$ határokat a meglévő görbék mellé, ezt mutatja be a 32. ábra.



31. ábra. Az $f(T_i)$ pontok és $f_{ill}(T)$ függvény az R4 reakció esetében.



32. ábra. Az $f_{ill}(T)$ függvény értékeiből számolt határok (R4).

A 32. ábra alapján elmondhatjuk, hogy az $f_{ill}(T)$ függvény megfelelő (annak ellenére, hogy a 31. ábra alapján nem illeszkedik tökéletesen az $f(T_i)$ pontokra), hiszen az általa definiált határok minden figyelembe vett adatot tartalmaznak.

Az $f_{ill}(T)$ függvény paramétereinek alapján az Arrhenius-paraméterek közti korrelációk a következők: $r_{(\ln(\tilde{A}))n} = -0,9858$, $r_{(E/R)(\ln(\tilde{A}))} = -0,9358$ és $r_{(E/R)n} = 0,8633$. A függvény paramétereiként megkaptuk még az Arrhenius-paraméterek szórásait is, melyeket az ajánlott értékekkel együtt a 22. táblázatban tüntettem fel.

22. táblázat. A $H + O_2 \rightarrow O + OH$ reakció meghatározott paramétereinek.

| | |
|--|----------------------------------|
| $\ln(\tilde{A}) = \ln(10)\lg(\tilde{A}) = 32,96$ | $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 1,75$ |
| $n = -0,097$ | $\sigma_n = 0,29$ |
| $E/R = 7560 \text{ K}$ | $\sigma_{E/R} = 100 \text{ K}$ |

A következő lépés az $O + OH \rightarrow H + O_2$ folyamat jellemzése. Ehhez a 22. táblázatban szereplő Arrhenius-paraméterek alapján CHEMKIN program segítségével kiszámoltam a visszairányra érvényes Arrhenius-paramétereket. A kapott eredmények: $\ln(\tilde{A}) = 26,81$, $n = 0,33$, $E/R = -940 \text{ K}$.

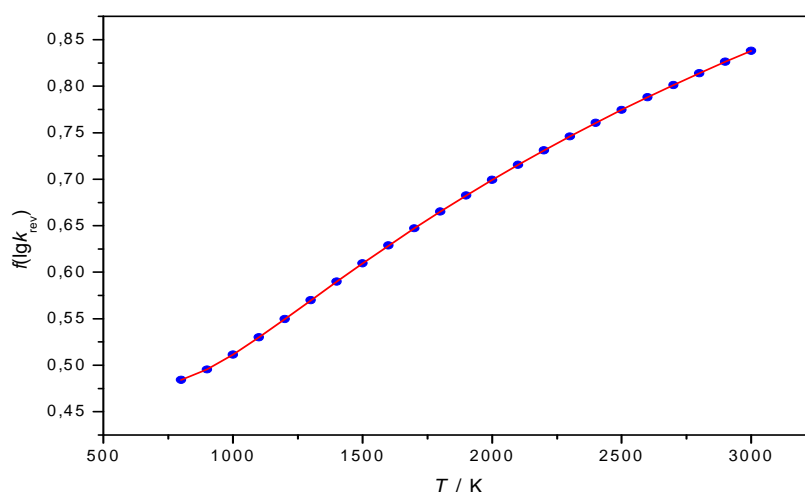
A bizonytalansági $f(\lg k_{rev})(T_i)$ adatokat erre a reakcióra is kiszámoltam a (30-34) egyenletek alapján, a szükséges szórásai és korrelációs adatok a Függelék második részében található. A meghatározott értékek a 23. táblázatban vannak feltüntetve.

A termodinamikai paraméterek kis bizonytalansága következtében a $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékek ismét az $f_{ill}(T)$ függvény megfelelő értékeinek közelébe esnek. Ezen ok miatt a (15) egyenlet $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékekre való illesztése során kezdei paraméterekként az $f_{ill}(T)$ kerekített paramétereit adtam meg: $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 1,75$, $\sigma_n = 0,29$, $\sigma_{E/R} = 100$, illetve -1 ; -1 és 1 . Az illesztés eredménye a 33. ábrán látható.

Az illesztés eredményeképpen kapott korrelációs együtthatók: $r_{(\ln(\tilde{A}))n} = -0,9858$, $r_{(E/R)(\ln(\tilde{A}))} = -0,9352$ és $r_{(E/R)n} = 0,8625$ ismét az Arrhenius-paraméterek magas fokú korreláltságát mutatják. Az Arrhenius-paraméterek ajánlott értékei valamint szórásai a 24. táblázatban található.

23. táblázat. Az $O + OH \rightarrow H + O_2$ folyamat $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékei és a számolt határok.

| T / K | $f(\lg k_{rev})(T_i)$ | T / K | $f(\lg k_{rev})(T_i)$ |
|---------|-----------------------|---------|-----------------------|
| 800 | 0,484 | 2000 | 0,699 |
| 900 | 0,495 | 2100 | 0,715 |
| 1000 | 0,511 | 2200 | 0,731 |
| 1100 | 0,530 | 2300 | 0,746 |
| 1200 | 0,550 | 2400 | 0,761 |
| 1300 | 0,570 | 2500 | 0,775 |
| 1400 | 0,590 | 2600 | 0,788 |
| 1500 | 0,610 | 2700 | 0,801 |
| 1600 | 0,629 | 2800 | 0,814 |
| 1700 | 0,647 | 2900 | 0,826 |
| 1800 | 0,665 | 3000 | 0,838 |
| 1900 | 0,683 | | |

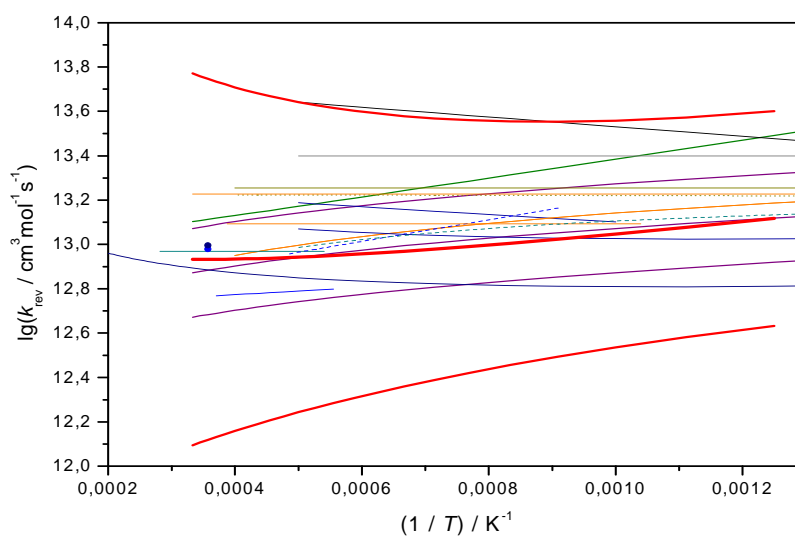


33. ábra. Az $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékek és az illesztett $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ függvény (R4).

24. táblázat. Az $O + OH \rightarrow H + O_2$ reakció ajánlott paraméterei és azok szórásai.

| | |
|--|----------------------------------|
| $\ln(\tilde{A}) = \ln(10)\lg(\tilde{A}) = 26,81$ | $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 1,75$ |
| $n = 0,33$ | $\sigma_n = 0,29$ |
| $E / R = -940 \text{ K}$ | $\sigma_{E/R} = 100 \text{ K}$ |

A 24. táblázat ajánlott Arrhenius-paraméterei alapján kapható sebességi együttható értékeket és az $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ alapján meghatározható $\lg(\tilde{k}_{rev,min})$ és $\lg(\tilde{k}_{rev,max})$ bizonytalansági határokat (piros görbék) ábrázoltam az $O + OH \rightarrow H + O_2$ reakcióról rendelkezésre álló irodalmi adatokkal együtt (34. ábra). Ebben az esetben az áttekintő jellegű cikkeket is ábrázoltam és nem vizsgáltam felül a kísérleti-elméleti cikkeket, mivel most csak egy összehasonlítás a cél.



34. ábra. Az $O + OH \rightarrow H + O_2$ reakció irodalmi adatai és a számolt sebességi együtthatók és bizonytalansági határok összevetése

A 34. ábrán látható, hogy a számított sebességi együtthatók közel futnak az irodalmi adatokhoz, a bizonytalansági határok pedig közrefogják azokat. Ez az egyezés megerősíti a számított sebességi együtthatók helyességét, hiszen a sebességi együtthatók meghatározásának ezekhez az eredményekhez semmilyen köze nem volt ennél a reakciónál.

4.5. $O + H_2 \rightarrow H + OH$

A hidrogén égésmechanizmusának egyik fontos reakciója ez a láncelágazással járó reakció, hiszen egy gyökből két gyök keletkezik, ami az oxidáció sebességének növekedéséhez vezet.

Az $O + H_2 \rightarrow H + OH$ folyamatról sokkal több cikk érhető el, mint a $H + OH \rightarrow O + H_2$ reakcióról, ezért ezt választottam alap reakciónak.

A kiemelt cikkek Arrhenius-paramétereit a 25. táblázat mutatja be.

25. táblázat. A kiemelt cikkek ajánlásai az $O + H_2 \rightarrow H + OH$ reakcióra.

| | $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hőmérséklet-tartomány / K |
|------------------|---|------|----------------------|---------------------------|
| Curran cikk [11] | 5,08E+04 | 2,67 | 3168 | 298 - 3000 |
| Konnov cikk [15] | 5,06E+04 | 2,67 | 3167 | 297 - 2495 |

A Konnov cikk bizonytalansági faktora $UF = 1,3$, vagyis $f = 0,11$ [15].

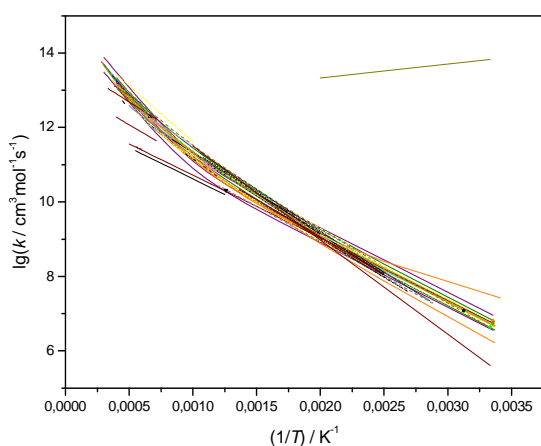
Baulch ebben az esetben nem Arrhenius-paramétereket ajánl, hanem egy kifejezést, ami visszaadja az általa vizsgált adatokat:

$$k / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1} = 3,82 * 10^{12} \exp(-4000 / (T / \text{K})) + 8,79 * 10^{14} \exp(-9650 / (T / \text{K})).$$

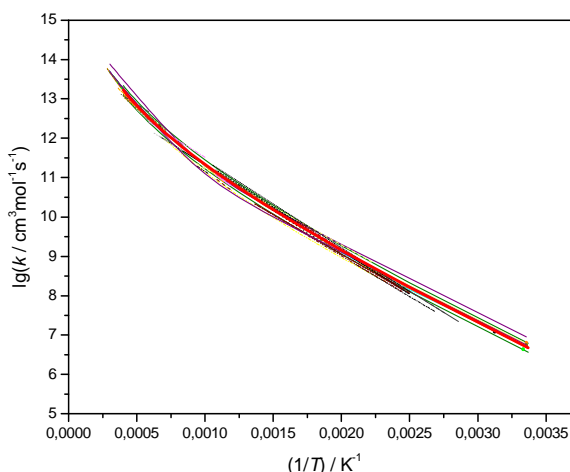
A megadott bizonytalanság $f = 0,2$ a teljes hőmérséklet-tartományon belül, vagyis 298-3300 K-ig [16].

A NIST adatbázisából származó adatok a Függelékben vannak feltüntetve.

A rendelkezésre álló összes adat a 35. ábrán látható. A $H + OH \rightarrow O + H_2$ reakcióhoz csak áttekintő jellegű cikkek érhetőek el, ezért visszairányból számítható paramétereket nem tudtam figyelembe venni. Az áttekintő jellegű és a kifogásolható kísérleti-elméleti cikkek eltávolítása utáni helyzetet mutatja be a 36. ábra. Ennél a reakciónál a Baulch cikk bizonytalansági határait sem vettem figyelembe, mert azok elég tágnak bizonyultak.



35. ábra. A rendelkezésre álló összes adat az R5 reakcióról.



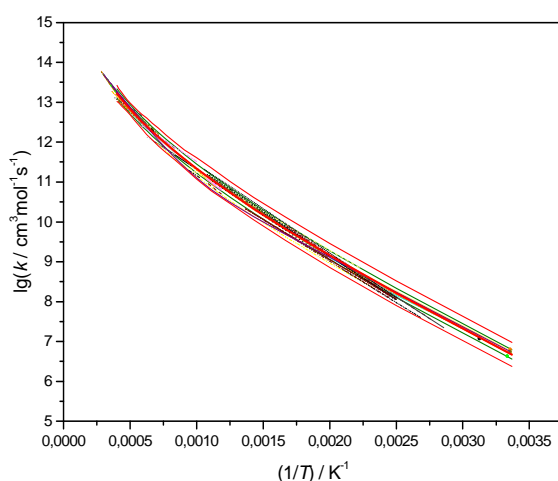
36. ábra. A felülvizsgált adatok az R5 reakció esetében.

A 36. ábrán pirossal jelölt görbe a többi adat átlagát jól leírja, ezért az ehhez tartozó cikk Arrhenius-paramétereit fogadtam el. Ez a Konnov cikk, tehát az Arrhenius-paraméterek: $\lg(A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) = 4,70$, $n = 2,67$, $E / R = 3167 \text{ K}$ [15]. Az érvényességi tartomány 297 - 2495 K, ezen belül határoztam meg $f(T_i)$ értékeket 100 K-enként. Ezek az értékek a 26. táblázatban vannak feltüntetve a velük (36-37) szerint definiált $\lg(\tilde{k}_{\max})$ és $\lg(\tilde{k}_{\min})$ értékekkel együtt. Ezeket a határokat felvettem a figyelembe vett adatok mellé (37. ábra).

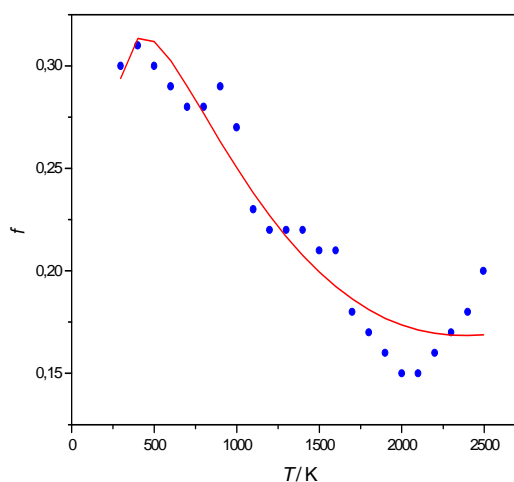
26. táblázat. Az $f(T_i)$ értékek valamint a bizonytalansági határok az R5 reakció esetén.

| T / K | $f(T_i)$ | $\lg(\tilde{k}_{\text{elf.}})$ | $\lg(\tilde{k}_{\max})$ | $\lg(\tilde{k}_{\min})$ | T / K | $f(T_i)$ | $\lg(\tilde{k}_{\text{elf.}})$ | $\lg(\tilde{k}_{\max})$ | $\lg(\tilde{k}_{\min})$ |
|----------------|----------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 297 | 0,30 | 6,68 | 6,98 | 6,38 | 1500 | 0,21 | 12,27 | 12,48 | 12,06 |
| 400 | 0,31 | 8,21 | 8,52 | 7,90 | 1600 | 0,21 | 12,40 | 12,61 | 12,19 |
| 500 | 0,30 | 9,16 | 9,46 | 8,86 | 1700 | 0,18 | 12,52 | 12,70 | 12,34 |
| 600 | 0,29 | 9,83 | 10,12 | 9,54 | 1800 | 0,17 | 12,63 | 12,80 | 12,46 |
| 700 | 0,28 | 10,34 | 10,62 | 10,06 | 1900 | 0,16 | 12,73 | 12,89 | 12,57 |
| 800 | 0,28 | 10,74 | 11,02 | 10,46 | 2000 | 0,15 | 12,83 | 12,98 | 12,68 |
| 900 | 0,29 | 11,06 | 11,35 | 10,77 | 2100 | 0,15 | 12,92 | 13,07 | 12,77 |
| 1000 | 0,27 | 11,34 | 11,61 | 11,07 | 2200 | 0,16 | 13,00 | 13,16 | 12,84 |
| 1100 | 0,23 | 11,57 | 11,80 | 11,34 | 2300 | 0,17 | 13,08 | 13,25 | 12,91 |
| 1200 | 0,22 | 11,78 | 12,00 | 11,56 | 2400 | 0,18 | 13,16 | 13,34 | 12,98 |
| 1300 | 0,22 | 11,96 | 12,18 | 11,74 | 2495 | 0,20 | 13,22 | 13,42 | 13,02 |
| 1400 | 0,22 | 12,12 | 12,34 | 11,90 | | | | | |

Az $f(T_i)$ értékekre ebben az esetben is illesztettem a (15) egyenletet, mely illesztés kezdeti paramétereit $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 5$, $\sigma_n = 0,1$, $\sigma_{E/R} = 100$ voltak, a korrelációké pedig rendre 1; 1 és 1. Az illesztés eredménye a 38. ábrán látható.

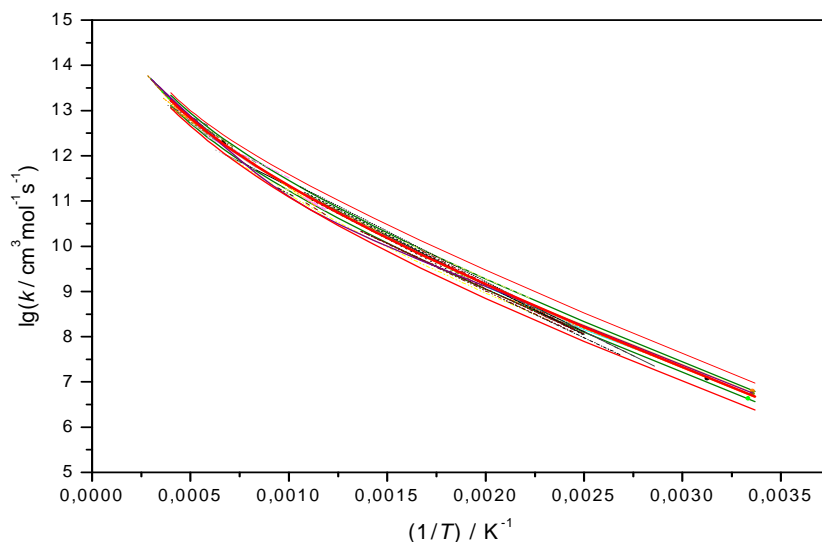


37. ábra. Az $f(T_i)$ által meghatározott bizonytalansági határok (R5).



38. ábra. Az $f(T_i)$ (kék pontok és az illesztett (piros) görbe (R5).

A kapott $f_{ill}(T)$ függvény megfelelőségének ellenőrzése érdekében kiszámoltam a (38-39) szerinti $\lg(\tilde{k}_{min}^{ell})$ és $\lg(\tilde{k}_{max}^{ell})$ értékeket, majd ezeket is ábrázoltam a rendelkezésre álló függvénysereg mellett (39. ábra).



39. ábra. Az $f_{ill}(T)$ függvény felhasználásával kapható alsó és felső határok az R5 reakció esetén.

A 39. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy az $f_{ill}(T)$ függvény megfelelő. A korrelációs együtthatók tehát $r_{(\ln(\tilde{A}))n} = -0,9970$, $r_{(E/R)(\ln(\tilde{A}))} = 0,9497$ és $r_{(E/R)n} = -0,9225$. Az Arrhenius-paraméterek szórásait ismét az $f_{ill}(T)$ függvény paramétereiként kapjuk, ezek az ajánlott értékekkel együtt a 27. táblázatban vannak feltüntetve.

27. táblázat. Az $O + H_2 \rightarrow H + OH$ reakció ajánlott Arrhenius-paraméterei és azok szórásai.

| | |
|--|----------------------------------|
| $\ln(\tilde{A}) = \ln(10)\lg(\tilde{A}) = 10,83$ | $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 1,87$ |
| $n = 2,67$ | $\sigma_n = 0,23$ |
| $E/R = 3167 \text{ K}$ | $\sigma_{E/R} = 100 \text{ K}$ |

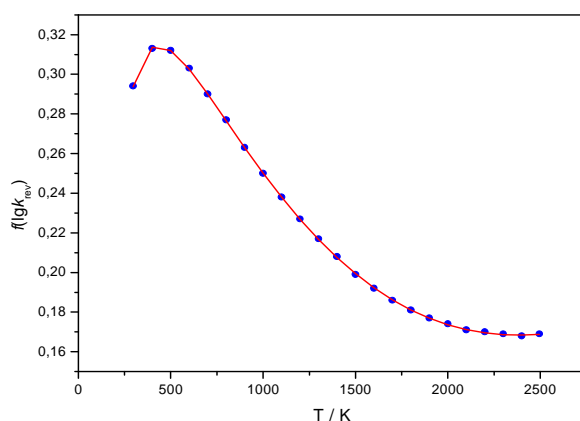
A $H + OH \rightarrow O + H_2$ reakció Arrhenius-paramétereit a 27. táblázatban látható értékekből CHEMKIN programmal számítottam ki. Az eredmények: $\ln(\tilde{A}) = 9,99$, $n = 2,65$, $E/R = 2434 \text{ K}$.

A bizonytalanság jellemzésére kiszámoltam a (30-34) egyenletek segítségével az $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékeket az $f_{ill}(T)$ megfelelő értékeiből. Az eredményeket a 28. táblázat foglalja össze.

28. táblázat. Az $f(\lg k_{rev})(T_i)$ értékek a $H + OH \rightarrow O + H_2$ reakció esetén.

| T / K | $f(\lg k_{rev})(T_i)$ | T / K | $f(\lg k_{rev})(T_i)$ |
|---------|-----------------------|---------|-----------------------|
| 297 | 0,294 | 1400 | 0,208 |
| 400 | 0,313 | 1500 | 0,199 |
| 500 | 0,312 | 1600 | 0,192 |
| 600 | 0,303 | 1700 | 0,186 |
| 700 | 0,290 | 1800 | 0,181 |
| 800 | 0,277 | 1900 | 0,177 |
| 900 | 0,263 | 2000 | 0,174 |
| 1000 | 0,250 | 2100 | 0,171 |
| 1100 | 0,238 | 2200 | 0,17 |
| 1200 | 0,227 | 2300 | 0,169 |
| 1300 | 0,217 | 2400 | 0,168 |
| | | 2495 | 0,169 |

A kapott $f(\lg k_{rev})(T_i)$ pontokra illeszttem a (15) egyenletet, a következő kezdeti paraméterek felhasználásával: $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = 1,87$, $\sigma_n = 0,23$, $\sigma_{E/R} = 100$, illetve -1 ; 1 és -1 . Az illesztés eredménye a 40. ábrán látható, melyen látszik, hogy a függvény szépen illeszkedik a pontokra.



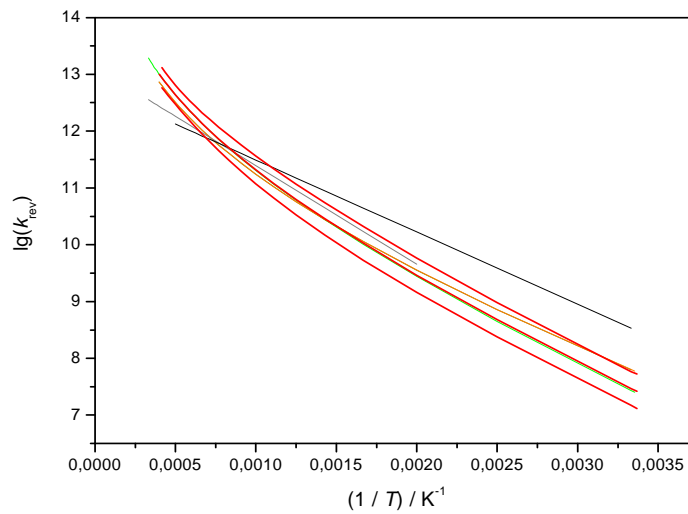
40. ábra. Az $f(\lg k_{rev})(T_i)$ pontok és az illesztett $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ függvény (R5).

Az $f_{ill}(\lg k_{rev})(T)$ függvény paramétereiként kapott korrelációk: $r_{(\ln(\tilde{A}))n} = -0,9970$, $r_{(E/R)(\ln(\tilde{A}))} = 0,9563$ és $r_{(E/R)n} = -0,9303$. Az Arrhenius-paramétereket és azok szórásait a 29. táblázat tartalmazza.

29. táblázat. A $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$ reakció Arrhenius-paraméterei és szórásai.

| | |
|--|---|
| $\ln(\tilde{A}) = \ln(10)\lg(\tilde{A}) = \mathbf{9,99}$ | $\sigma_{\ln(\tilde{A})} = \mathbf{1,86}$ |
| $n = \mathbf{2,65}$ | $\sigma_n = \mathbf{0,23}$ |
| $E / R = \mathbf{2434 \text{ K}}$ | $\sigma_{E/R} = \mathbf{98 \text{ K}}$ |

Összehasonlításuképpen felvettem a $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$ reakcióval foglalkozó áttekintő jellegű cikkek mellé az általam számolt sebességi együtthatókat és a $f_{\text{ill}}(\lg k_{\text{rev}})(T)$ értékeiből meghatározható bizonytalansági határokat (piros görbék, 41. ábra).



41. ábra. A $\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$ reakcióra számolt és az irodalmi adatok összehasonlítása.

A 41. ábrán láthatjuk, hogy a számolt adatok ismét jó egyezésben vannak az irodalomban szereplő információkkal.

5. Összefoglalás

A dolgozat céljával tűztem ki a hidrogén égésmechanizmusában részt vevő, a gyulladási idő szempontjából meghatározó reakciók közül öt sebességi együtthatói bizonytalansága hőmérsékletfüggésének, majd ez alapján az Arrhenius-paraméterek szórásának és korrelációjának meghatározását, valamint termodinamikai összefüggések ismeretében a fordított irányban lejátszódó reakció paramétereinek számítását.

A megvizsgált öt reakcióhoz összegyűjtöttem az irodalomban fellelhető összes vonatkozó publikációt. Mindkét reakció esetében találtam olyan cikket, aminek Arrhenius-paramétereit a többi adat ismeretében el tudtam fogadni, mint legvalószínűbb értékeket.

Az elfogadott cikk által meghatározott sebességi együtthatókhoz viszonyítva tudtam megadni bizonytalansági határokat. A bizonytalanságok megadásánál az volt a fő szempont, hogy az összes figyelembe vett mérési, számítási, vagy egyéb forrásból származó adat benne legyen a megengedett intervallumban. A kapott sebességi együttható bizonytalansági tényező – hőmérséklet függvényre illeszttem az Arrhenius-paraméterek szórásnégyzetét és korrelációs együtthatóit tartalmazó egyenletet. Ebből az illesztésből illesztési paraméterként kaptam meg az Arrhenius-paraméterek szórását illetve korrelációs együtthatóit.

A kapott eredmények a 30. táblázatban vannak feltüntetve.

30. táblázat. A kapott eredmények összesítése.

| Reakció | $\ln(\tilde{A})$ | $\sigma_{\ln(\tilde{A})}$ | n | σ_n | $(E/R)/K$ | $\sigma_{E/R}/K$ |
|---|------------------|---------------------------|--------|------------|-----------|------------------|
| HO₂ + H → H₂ + O₂ | 18,03 | 0,64 | 1,77 | 0,17 | -286 | 100 |
| H ₂ + O ₂ → HO ₂ + H | 16,11 | 0,60 | 2,16 | 0,16 | 27806 | 100 |
| H + O₂ + M → HO₂ + M | 44,72 | 2,40 | -1,30 | 0,36 | 0 | 50 |
| HO ₂ + M → H + O ₂ + M | 45,05 | 2,39 | -1,32 | 0,36 | 24576 | 52 |
| OH + H₂ → H₂O + H | 19,20 | 1,68 | 1,52 | 0,24 | 1740 | 100 |
| H ₂ O + H → OH + H ₂ | 21,87 | 1,66 | 1,37 | 0,24 | 9245 | 100 |
| H + O₂ → O + OH | 32,96 | 1,75 | -0,097 | 0,29 | 7560 | 100 |
| O + OH → H + O ₂ | 26,81 | 1,75 | 0,33 | 0,29 | -940 | 100 |
| O + H₂ → H + OH | 10,83 | 1,87 | 2,67 | 0,23 | 3167 | 100 |
| H + OH → O + H ₂ | 9,99 | 1,86 | 2,65 | 0,23 | 2434 | 98 |

Az eredményeket megnézve fontos még megállapítani, hogy az Arrhenius-paraméterek minden esetben erős korrelációt mutatnak egymással.

Az ebben a dolgozatban bemutatott analízishez hasonló korábban még nem készült. Az eddigi kiértékelések a gázkinetikai elemi reakciók sebességi együtthatójának méréseiről mind vagy egyetlen, hőmérsékletfüggetlen bizonytalansági tényező megadásához vezettek, vagy legfeljebb néhány hőmérsékleten reprezentatív bizonytalansági tényezőket adtak meg. Ez az első olyan munka, amely bizonytalansági tényező – hőmérséklet függvényt vezetett le és az első olyan munka, amely az irodalomban található mérési adatok elemzésétől jutott el az Arrhenius-paraméterek bizonytalanságának jellemzéséig.

Érdemes hasonló analízist végezni a hidrogén égésmechanizmusában résztvevő többi reakcióra is. Ilyen módon pontos bizonytalansági adatokkal jellemzett paraméterkészlethez juthatunk a hidrogén égésének minden elemi reakciójára vonatkozólag. Ezt az információt fel lehet majd használni a reakciókinetikai mérések bizonytalanságának egy elvileg helyesebb és a korábbinál sokkal pontosabb meghatározásához.

6. Függelék

1. rész. A NIST-ben és a Baulch cikkben található adatok.

A táblázatokban szereplő értékek 298 K-re normáltak, azaz a $k = A \left(\frac{T}{298} \right)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

egyenletnek felelnek meg.

Jelmagyarázat: az odairányú sebességi együttható és annak bizonytalansági határainak meghatározásakor figyelembe nem vett adat.

Az 1. (HO₂ + H → H₂ + O₂) reakcióra:

| Cikk típusa | NIST-en belüli kód: | Hőm. / K | $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hiv. |
|-------------|---|------------|---|------|----------------------|------|
| Áttekintés | | | | | | |
| | 2004ATK/BAU1461-1738 | 245 - 300 | 3,37E12 | | | [28] |
| | 2004ATK/BAU1461-1738 | 298 | 3,37E12 | | | [28] |
| | 2001ATK/BAU1-56 | 245 - 300 | 3,37E12 | | | [29] |
| | 1997ATK/BAU1329-1499 | 245 - 300 | 3,37E12 | | | [30] |
| | 1992BAU/COB411-429 | 300 - 1000 | 4,28E13 | | 709,6 | [31] |
| | 1992ATK/BAU1125-1568 | 245 - 300 | 3,37E12 | | | [32] |
| | 1989ATK/BAU881-1097 | 245 - 300 | 3,37E12 | | | [33] |
| | 1986TSA/HAM1087 | 300 - 2500 | 6,62E13 | | 1070,4 | [34] |
| | 1984WAR197C | 300 - 1000 | 2,50E13 | | 348,8 | [5] |
| | 1983PRA/WOO2597 | 231 - 464 | 1,02E12 | | -199,7 | [35] |
| | 1974LLO169-228 | 300 - 1000 | 2,50E13 | | 352,4 | [36] |
| Kísérleti | | | | | | |
| | 1986KEY2994 | 245 - 300 | 0,08 | | | |
| | Referencia-reakció: HO ₂ + H → Termékek | 245 - 300 | 5,24E13 | | | [37] |
| | 1982SRI/QIU4569 | 296 | 0,09 | | | |
| | Referencia-reakció: HO ₂ + H → Termékek | 296 | 4,46E13 | | | [38] |
| | 1982SRI/QIU4569 | 296 | 4,04E12 | | | [38] |
| Elméleti | | | | | | |
| | 2007MOU/SAH1901-1913 | 200 - 3000 | 1,60E12 | 1,77 | -286,2 | [22] |
| | 1999KAR/OSH11918-11927 | 298 - 1000 | 9,00E12 | 0,47 | 229,7 | [39] |
| | 1979BAL/WAL140 | 773 | 2,80E13 | | | [40] |
| | 1977SHA929 | 250 - 2000 | 8,22E12 | 0,75 | | [41] |

Az 1. reakció visszairányára (H₂ + O₂ → HO₂ + H):

| Cikk típusa | NIST-en belüli kód: | Hőm. / K | $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hiv. |
|-------------|------------------------|-------------|---|------|----------------------|------|
| Áttekintés | | | | | | |
| | 1986TSA/HAM1087 | 300 - 2500 | 1,45E+14 | | 28504 | [34] |
| Kísérleti | | | | | | |
| | 2000MIC/SUT1471-1478 | 1662 - 2097 | 9,03E+12 | | 22852 | [42] |
| | 1989KOI2480 | 1000 - 1400 | 4,10E+16 | | 34278 | [43] |
| Elméleti | | | | | | |
| | 2000MIC/SUT1471-1478 | 400 - 2300 | 7,72E+11 | 2,43 | 26941 | [42] |
| | 1999KAR/OSH11918-11927 | 298 - 1000 | 3,80E+13 | 0,17 | 28023 | [39] |
| | 1979HAC/PRE212 | 298 | 2,90E-29 | | | [44] |
| | 1972SKI/LIF3853 | 1000 - 2500 | 3,00E+13 | | 31752 | [45] |
| | 1968MAY/SCH2628-2631 | 300 - 1000 | 1,91E+13 | | 29467 | [46] |

A 2. (H + O₂ (+M) → HO₂ (+M)) reakcióra:

Ha M = Ar:

| Cikk típusa | NIST-en belüli kód | Hőm. / K | $A / \text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hiv. |
|-------------|----------------------|-------------|---|------|----------------------|------|
| Áttekintés | | | | | | |
| | 1994BAU/COB847-1033 | 300 – 2000 | 6,47E+15 | -0,8 | | [47] |
| | 1992BAU/COB411-429 | 300 – 2000 | 6,47E+15 | -0,8 | | [31] |
| | 1984WAR197C | 300 – 2000 | 7,35E+15 | -0,8 | | [5] |
| | 1977SLA241 | 200 – 2200 | 7,05E+15 | -1 | | [13] |
| | 1967GUT/HAR4400 | 225 – 1500 | 2,00E+15 | | -437 | [48] |
| | 1965GET/SCH3237-3247 | 225 – 1850 | 8,59E+14 | | -644 | [49] |
| Kísérlet | | | | | | |
| | 2004HAH/KRA1997-1999 | 300 – 700 | 5,70E+13 | 0,44 | | [50] |
| | 1996DAV/PET481-488 | 1260 – 1380 | 7,35E+15 | -0,8 | | [51] |
| | 1993CAR/KES6412-6417 | 298 | 7,62E+15 | | | [52] |
| | 1989PIR/MIC282 | 746 – 987 | 2,58E+15 | | | [53] |
| | 1983PRA/WOO2597 | 231 – 512 | 2,85E+14 | | -796 | [35] |
| | 1982PAM/SKI585 | 1000 – 2500 | 4,50E+14 | | -505 | [54] |
| | 1980CHI/SKI629 | 1000 | 7,00E+14 | | | [55] |
| | 1975VAS/MAK320 | 300 | 4,36E+15 | | | [56] |
| | 1974WON/DAV401 | 220 – 360 | 2,45E+15 | | -345 | [57] |
| | 1972WES/DEH1586 | 298 | 6,81E+15 | | | [58] |
| | 1972JAC/HOU1 | 948 – 1120 | 2,30E+15 | | | [59] |
| | 1972AHU/MIC3736 | 298 | 2,18E+15 | | | [60] |
| | 1971HIK/EYR3422 | 298 | 5,90E+15 | | | [61] |
| | 1971GAY/PRA39 | 1950 – 2580 | 9,91E+14 | | | [62] |
| | 1971GAY/PRA39 | 1220 – 2370 | 1,20E+15 | | | [62] |
| | 1970BLA/GET5-12 | 1440 – 1870 | 3,00E+15 | | | [63] |
| | 1969GET/BLA271-284 | 1260 – 1910 | 2,20E+14 | | | [64] |
| | 1967GUT/HAR4400 | 1100 | 3,30E+15 | | | [48] |
| | 1965GET/SCH3237-3247 | 1500 | 1,42E+15 | | | [49] |
| | 1964LAR/THR112-117 | 293 | 1,35E+16 | | | [65] |
| | 1963CLY/THR559-574 | 250 – 800 | 4,71E+14 | | -805 | [66] |
| Elmélet | | | | | | |
| | 1977SLA241 | 964 – 1080 | 2,20E+15 | | | [13] |

Ha M = N₂:

| Cikk típusa | NIST-en belüli kód | Hőm. / K | $A / \text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hiv. |
|-------------|----------------------|-------------|---|-------|----------------------|------|
| Áttekintés | | | | | | |
| | 1997ATK/BAU1329-1499 | 200 - 600 | 1,96E+16 | -1,8 | | [30] |
| | 1994DEM/SAN | 200 - 300 | 2,07E+16 | -1,6 | | [67] |
| | 1994BAU/COB847-1033 | 300 - 2000 | 1,48E+16 | -0,8 | | [47] |
| | 1992BAU/COB411-429 | 300 - 2000 | 1,48E+16 | -0,8 | | [31] |
| | 1992ATK/BAU1125-1568 | 200 - 600 | 2,25E+16 | -1,6 | | [32] |
| | 1989ATK/BAU881-1097 | 200 - 300 | 2,14E+16 | -1 | | [33] |
| | 1986TSA/HAM1087 | 300 - 2500 | 2,15E+16 | -1 | | [34] |
| | 1977SLA241 | 200 - 2000 | 2,05E+16 | -1,42 | | [13] |
| Kísérleti | | | | | | |
| | 1996DAV/PET481-488 | 1260 - 1380 | 2,22E+16 | -1,24 | | [51] |
| | 1993CAR/KES6412-6417 | 298 - 580 | 1,05E+15 | | -825 | [52] |
| | 1987HSU/DUR1895 | 298 | 2,21E+16 | | | [68] |

| | | | | | | |
|----------|----------------------|-------------|----------|--|------|------|
| | 1985BOR/COB337 | 298 | 2,36E+16 | | | [69] |
| | 1978CAM/ROG2672 | 425 | 1,20E+16 | | | [70] |
| | 1969GET/BLA271-284 | 1260 - 1910 | 2,10E+15 | | | [63] |
| Elméleti | | | | | | |
| | 1995BRO/BAR1165-1178 | 700 - 825 | 2,60E+15 | | -680 | [71] |
| | 1977SLA241 | 980 - 1180 | 3,30E+15 | | | [13] |

A NIST-ben nem található, de a Baulch-cikkben hivatkozott cikkek:

| Gáz | A k -t megadó kifejezés | Hőm. tartomány / K | Hiv. |
|----------------|---------------------------------------|--------------------|------|
| Ar | 9,07E+15 | 293 | [72] |
| Ar | 1,02E+16 | 298 | [73] |
| N ₂ | 2,36E+16 | 298 | |
| N ₂ | 2,9E+20T ^{-1,66} | 298–639 | [74] |
| N ₂ | 3,59E+15 | 800 | [75] |
| N ₂ | 1,07E+16 | 825 | |
| N ₂ | 1,25E+16 | 850 | |
| Ar | 1,27E+15exp(680/T) | 725–900 | [76] |
| N ₂ | 2,25E+15exp(680/T) | 750–900 | |
| N ₂ | 3,52E+16T ^{-0,41} exp(562/T) | 800-900 | [77] |
| Ar | 6,82E+18T ^{-1,2} | 1050-1250 | [78] |
| N ₂ | 2,65E+19T ^{-1,3} | | |
| Ar | 4,57E+18T ^{-1,12} | 482-712 | [79] |
| N ₂ | 1,75E+19T ^{-1,23} | 296-698 | |
| N ₂ | 2,02E+20T ^{-1,59} | 300-2500 | [80] |
| N ₂ | 5,72E+19T ^{-1,4} | 3000-2000 | [81] |

A 3. (OH + H₂ → H + H₂O) reakcióra:

| Cikk típusa | NIST-en belüli kód | Hőm. / K | $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hiv. |
|-------------|----------------------|------------|---|------|----------------------|------|
| Áttekintés | | | | | | |
| | 2004ATK/BAU1461-1738 | 298 | 4,03E+09 | | | [28] |
| | 2004ATK/BAU1461-1738 | 200 - 450 | 4,64E+12 | | 2100 | [28] |
| | 2001ATK/BAU1-56 | 200 - 450 | 4,64E+12 | | 2100 | [29] |
| | 1997DEM/SANI-266 | 200 - 300 | 3,31E+12 | | 2000 | [21] |
| | 1997ATK/BAU1329-1499 | 200 - 450 | 4,63E+12 | | 2100 | [30] |
| | 1994DEM/SAN | 200 - 300 | 3,31E+12 | | 2000 | [67] |
| | 1992OLD/LOG8426-8430 | 250 - 2580 | 1,24E+12 | 1,52 | 1740 | [82] |
| | 1992BAU/COB411-429 | 300 - 2500 | 9,31E+11 | 1,6 | 1660 | [31] |
| | 1992ATK/BAU1125-1568 | 250 - 450 | 4,63E+12 | | 2100 | [32] |
| | 1989ATK/BAU881-1097 | 200 - 450 | 4,63E+12 | | 2100 | [33] |
| | 1988MIC/SUT3853 | 250 - 2580 | 1,18E+12 | 1,51 | 1730 | [83] |
| | 1986TSA/HAM1087 | 240 - 2400 | 5,66E+11 | 2 | 1490 | [34] |
| | 1984WAR197C | 300 - 2500 | 9,10E+11 | 1,6 | 1660 | [5] |

| | | | | | | |
|-----------|---|-------------|----------|------|------|-------|
| | 1983COH/WES531 | 240 - 2400 | 5,58E+11 | 2 | 1490 | [84] |
| | 1979ZEL18 | 300 - 2000 | 9,10E+11 | 1,6 | 1660 | [85] |
| | 1979COH/WES46 | 250 - 3000 | 1,81E+12 | 1,3 | 1840 | [86] |
| | 1974GAR/MAL2290 | 300 - 1800 | 7,57E+11 | 1,77 | 1530 | [87] |
| | 1973BAU/DRY107-118 | 300 - 2500 | 2,20E+13 | | 2590 | [88] |
| | 1972WIL535-573 | 300 - 2000 | 2,30E+13 | | 2600 | [89] |
| | 1972DIX219 | 298 - 1330 | 3,72E+13 | | 2770 | [90] |
| | 1966DIX/WIL2877 | 298 - 2000 | 2,30E+13 | | 2620 | [91] |
| | 1965DIX/SUT495 | 310 - 915 | 1,91E+13 | | 2620 | [92] |
| | 1963KAU/DEL659 | 300 - 2000 | 6,31E+13 | | 2970 | [93] |
| Kísérleti | | | | | | |
| | 2006ORK/KOZ6978-6985 | 250 - 479 | 2,57E+11 | 2,41 | 1240 | [94] |
| | 2006ORK/KOZ6978-6985 | 200 - 250 | 5,43E+11 | | 1526 | [94] |
| | 2004KRA/MIC5643-5648 | 832 - 1359 | 3,28E+13 | | 3220 | [95] |
| | 1996TAL/GIE3037-3043 | 238 - 400 | 1,96E+11 | 2,69 | 1150 | [96] |
| | 1989BOT/COH485 | 1200 | 2,70E+12 | | | [97] |
| | 1985SCH/ZHU321 | 295 | 3,49E+09 | | | [98] |
| | 1985ROT/JUS807 | 1900 - 2800 | 2,21E+13 | | 2590 | [99] |
| | 1985FRA/JUS181 | 1700 - 2500 | 4,74E+13 | | 3071 | [100] |
| | 1984SCH/ZHU177 | 295 | 3,49E+09 | | | [101] |
| | 1981RAV/NIC2498 | 250 - 400 | 2,95E+12 | | 1991 | [102] |
| | 1981RAV/NIC2498 | 250 - 1050 | 2,70E+11 | 2,44 | 1280 | [102] |
| | 1980TUL/RAV3126 | 298 - 992 | 2,70E+11 | 2,44 | 1280 | [103] |
| | 1980SWO/HOC129 | 296 | 5,11E+09 | | | [104] |
| | 1978BIE/ZET633-639 | 297 | 4,25E+09 | | | [105] |
| | 1978BIE/ZET633 | 297 | 4,25E+09 | | | [105] |
| | 1975VAN/PEE745 | 600 - 1300 | 7,00E+12 | | 2209 | [106] |
| | 1975TRA/ROS755 | 300 | 3,19E+09 | | | [107] |
| | 1975OVE/PAR3374 | 295 | 3,49E+09 | | | [108] |
| | 1975ATK/HAN3284 | 298 | 4,20E+09 | | | [109] |
| | 1975ATK/HAN1703 | 297 - 434 | 3,56E+12 | | 2010 | [110] |
| | 1974SMI/ZEL1045 | 210 - 460 | 1,08E+13 | | 2330 | [111] |
| | 1974GAR/MAL2290 | 1350 - 1600 | 5,20E+13 | | 3250 | [87] |
| | 1973WES/DEH4061 | 298 - 745 | 1,95E+10 | 4,05 | 444 | [112] |
| | 1973SMI/ZEL24C | 210 - 460 | 1,40E+13 | | 2420 | [113] |
| | 1973GAR/MAL61 | 1200 - 2500 | 5,20E+13 | | 3270 | [114] |
| | 1972STU/NIK3671 | 298 | 4,28E+09 | | | [115] |
| | 1972DIX219 | 1050 | 2,8 | | | |
| | Referencia-reakció: $OH + HD \rightarrow H + HDO$ | 1050 | 9,59E+11 | | | [90] |
| | 1972DIX219 | 1050 | 11,3 | | | |
| | Referencia-reakció: $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ | 1050 | 2,40E+11 | | | [90] |
| | 1972DIX219 | 298 - 1330 | 120 | | 2399 | |
| | Referencia-reakció: $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ | 298 - 1330 | 3,09E+11 | | | [90] |
| | 1971EBE/HOY713 | 500 - 1500 | 1,00E+13 | | 2420 | [116] |
| | 1971BRA/BEL129 | 1100 - 1600 | 2,10E+13 | | 2570 | [117] |
| | 1969GRE5049 | 300 - 500 | 4,07E+12 | | 2021 | [118] |
| | 1969DOD/LAV573 | 293 | 7,83E+09 | | | [119] |
| | 1968GRE1413 | 300 | 4,00E+09 | | | [120] |
| | 1967GRE2795 | 301 | 4,00E+09 | | | [121] |

| | | | | | | |
|----------|--|-------------|----------|------|--------|-------|
| | 1967BAL/GER659-662 | 900 - 1050 | 1,21E+14 | | 4330 | [122] |
| | 1967AZA/ROM77-85 | 813 - 843 | 5,55E+12 | | 2740 | [123] |
| | 1966RIP/GAR2285 | 1400 - 2500 | 3,98E+13 | | 2870 | [124] |
| | 1966DIX/WIL2877 | 298 | 3,90E+09 | | | [91] |
| | 1966BAL/GER659 | 900 - 1050 | 1,21E+14 | | 4330 | [125] |
| | 1965DIX/SUT495 | 915 | 1,10E+12 | | | [92] |
| | 1964KAU106-114 | 300 | 4,22E+09 | | | [126] |
| | 1963KAU/DEL659 | 310 | 4,30E+09 | | | [93] |
| Elméleti | | | | | | |
| | 2002HAW/BAC1533-1541 | 1000 - 2000 | 5,12E+11 | 2,34 | 1761 | [127] |
| | 2002HAW/BAC1533-1541 | 1000 - 2000 | 2,14E+14 | | 4982 | [127] |
| | 1998MAT/MAN4828-4836 | 200 - 360 | 5,06E+11 | | 1040 | [128] |
| | 1997ISA3832-3839 | 200 - 2400 | 1,79E+12 | 1,21 | 2371 | [129] |
| | 1993COH/WIL5885-5897 | 298 - 1000 | 9,71E+12 | | 2380 | [130] |
| | 1988MIC/SUT3853 | 1250 - 2300 | 6,32E+13 | | 4040 | [83] |
| | 1985LER/SAN1447-1456 | 1020 - 2050 | 2,74E+14 | | 3880 | [131] |
| | 1977SHA929 | 250 - 2000 | 1,34E+12 | 0,75 | 1580 | [41] |
| | 1973DAY/THO47 | 1050 | 2,70E+12 | | | [132] |
| | 1972WIL535-573 | 300 - 2000 | 72,9 | | -2300 | [89] |
| | Referencia-reakció: CO + OH → CO ₂ + H | 300 - 2000 | 3,10E+11 | | | |
| | 1965DIX/SUT255 | 1070 | 1,10E+12 | | | [133] |
| | 1965DIX/SUT255 | 310 - 1070 | 1,35E+13 | | 2519,7 | [133] |

A 3. reakció visszairányára (H + H₂O → OH + H₂):

| Cikk típusa | NIST-en belüli kód | Hőm. / K | A / cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ | n | (E / R) / K | Hiv. |
|-------------|--|-------------|--|-----|----------------|-------|
| Áttekintés | | | | | | |
| | 1992BAU/COB411-429 | 300 - 2500 | 4,11E+12 | 1,6 | 9720 | [31] |
| | 1986TSA/HAM1087 | 300 - 2500 | 3,11E+12 | 1,9 | 9260 | [34] |
| | 1984WAR197C | 300 - 2500 | 4,18E+12 | 1,6 | 9340 | [5] |
| | 1983COH/WES531 | 400 - 2400 | 3,11E+12 | 1,9 | 9260 | [84] |
| | 1979COH/WES46 | 250 - 3000 | 9,53E+12 | 1,2 | 9610 | [86] |
| | 1963KAU/DEL659 | 300 - 2000 | 3,02E+14 | | 10600 | [93] |
| Kísérleti | | | | | | |
| | 1989DAV/CHA1877 | 1600 - 2500 | 2,40E+14 | | 10800 | [134] |
| | 1988MIC/SUT3853 | 1250 - 2300 | 2,76E+14 | | 11600 | [83] |
| | 1986FEL/MAD135-150 | 1000 - 1500 | 3,13E+14 | | 11100 | [135] |
| | 1984MAD/FEL1857 | 1160 - 1390 | 3,13E+14 | | 11100 | [136] |
| Elméleti | | | | | | |
| | 1985LER/SAN1447-1456 | 613 - 1650 | 2,20E+14 | | 9990 | [131] |
| | 1965DIX/SUT495 | 310 - 915 | 9,10E+13 | | 10300 | [92] |
| | 1965DIX/SUT255 | 1070 | 5,11 | | | [133] |
| | Referencia-reakció: CO ₂ + H → CO + OH | 1070 | 8,39E+08 | | | |

A 4. (H + O₂ → O + OH) reakcióra:

| Cikk típusa | NIST-en belüli kód | Hőm. / K | $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hiv. |
|-------------|----------------------|-------------|---|-------|----------------------|-------|
| Áttekintés | | | | | | |
| | 2005MIL/PIL43-88 | 800 - 3500 | 4,05E+14 | -0,59 | 8152 | [137] |
| | 1994YU/FRE4770-4771 | 1340 - 3370 | 8,30E+13 | | 7250 | [138] |
| | 1994YAN/GAR449-453 | 1100 - 3550 | 7,60E+13 | | 7060 | [139] |
| | 1994BAU/COB847-1033 | 300 - 5000 | 9,75E+13 | | 7470 | [47] |
| | 1992DU/HES1077-1092 | 960 - 5300 | 9,75E+13 | | 7470 | [140] |
| | 1992BAU/COB411-429 | 300 - 2500 | 1,99E+14 | | 8460 | [31] |
| | 1990MAS/HAN7119 | 962 - 3370 | 6,53E+14 | -0,7 | 8590 | [141] |
| | 1989PIR/MIC282 | 962 - 1705 | 1,69E+14 | | 8118 | [53] |
| | 1986TSA/HAM1087 | 300 - 1250 | 1,00E+15 | -0,9 | 8750 | [34] |
| | 1984WAR197C | 300 - 2500 | 6,71E+14 | -0,91 | 8310 | [5] |
| | 1983DIX1-29 | 700 - 2500 | 3,05E+14 | -0,46 | 8450 | [142] |
| | 1983COH/WES531 | 300 - 2500 | 9,91E+14 | -0,9 | 8750 | [84] |
| | 1973BAU/DRY107-118 | 700 - 2500 | 2,20E+14 | | 8450 | [88] |
| | 1964BAL/MEL1785 | 300 - 1610 | 2,06E+14 | | 8300 | [143] |
| | 1963KAU/DEL659 | 1500 - 1700 | 7,24E+14 | | 8500 | [93] |
| | 1963KAU/DEL659 | 300 - 600 | 1,20E+15 | | 8960 | [93] |
| | 1945SEM292 | 758 - 793 | 9,64E+14 | | 9310 | [144] |
| Kísérleti | | | | | | |
| | 1994YAN/GAR449-453 | 1850 - 3550 | 1,00E+14 | | 7690 | [139] |
| | 1992DU/HES1077-1092 | 2050 - 2950 | 9,33E+13 | | 7270 | [140] |
| | 1991SHI/MIC262-273 | 1100 - 2060 | 6,92E+13 | | 6920 | [145] |
| | 1990MAS/HAN7119 | 1450 - 3370 | 9,33E+13 | | 7450 | [141] |
| | 1989PIR/MIC282 | 962 - 1700 | 1,68E+14 | | 8120 | [53] |
| | 1988FUJ/SHI461 | 1900 - 2650 | 6,00E+14 | | 11399 | [146] |
| | 1986MIL6170 | 600 - 2500 | 1,48E+17 | -0,9 | 8720 | [147] |
| | 1985FRA/JUS181 | 1700 - 2500 | 2,44E+14 | | 8700 | [100] |
| | 1984ALE/ARU817 | 773 | 2,89E+09 | | | [148] |
| | 1983DIX1-29 | 700 - 1500 | 1,80E+14 | | 8450 | [142] |
| | 1982PAM/SKI585 | 1000 - 2500 | 1,20E+14 | | 8110 | [54] |
| | 1980CHI/SKI629 | 925 - 1820 | 1,10E+14 | | 8110 | [55] |
| | 1976BIO/LAZ57 | 1300 - 1700 | 7,50E+13 | | 6791 | [149] |
| | 1975BOW869 | 1900 - 2400 | 6,00E+14 | | 8450 | [150] |
| | 1974NAM/TRO377 | 839 - 924 | 9,75E+12 | | 6370 | [151] |
| | 1973SCH357 | 1250 - 2500 | 6,95E+14 | -0,91 | 8370 | [152] |
| | 1973KOC/MOI888 | 913 - 1470 | 2,69E+14 | | 8350 | [153] |
| | 1971SHU/APE931 | 1150 | 1,65E+11 | | | [154] |
| | 1971EBE/HOY713 | 650 - 1000 | 2,30E+14 | | 8450 | [116] |
| | 1971BRA/BEL24 | 1150 - 1900 | 1,38E+14 | | 8249 | [155] |
| | 1971BRA/BEL129 | 1150 - 1400 | 1,25E+14 | | 8200 | [117] |
| | 1971BEL/BRA165 | 1130 - 1150 | 1,77E+14 | | 8350 | [156] |
| | 1970JAC/HOU125 | 1200 - 1800 | 9,91E+13 | | 7560 | [157] |
| | 1970DEA/KIS1718-1725 | 1750 - 2580 | 2,53E+14 | | 8450 | [158] |
| | 1969BUN/KAB1007 | 825 - 905 | 2,29E+14 | | 8860 | [159] |
| | 1968MYE/WAT425 | 1700 - 2700 | 1,04E+14 | 0,5 | 8930 | [160] |
| | 1968KUR/BOU477-491 | 300 - 1650 | 1,69E+14 | | 8400 | [161] |
| | 1967GUT/SCH4576 | 1290 - 1670 | 7,76E+13 | | 7270 | [162] |
| | 1967GUT/HAR4400 | 975 - 2060 | 9,55E+13 | | 7400 | [48] |
| | 1967BAL/GER659-662 | 900 - 1050 | 1,02E+14 | | 8350 | [122] |

| | | | | | | |
|----------|----------------------------|-------------|----------|-------|------|-------|
| | 1967AZA577-584 | 843 - 933 | 8,43E+13 | | 8200 | [163] |
| | 1966RIP/GAR2285 | 1400 - 2500 | 7,94E+14 | | 8860 | [124] |
| | 1966BAL/GER659 | 900 - 1050 | 1,02E+14 | | 8350 | [125] |
| | 1965DIX/SUT495 | 915 | 1,60E+10 | | | [92] |
| | 1965AGA/NAL18 | 863 - 963 | 8,32E+13 | | 8050 | [164] |
| | 1963LOV388 | 2130 - 3040 | 6,61E+14 | | 8759 | [165] |
| | 1962AZA/NAL361-364 | 863 - 933 | 3,92E+13 | | 7549 | [166] |
| | 1961AZA/VOE340-349 | 843 - 933 | 7,83E+13 | | 8000 | [167] |
| | 1959FEN/JON1154 | 1100 - 1400 | 5,66E+14 | | 9060 | [168] |
| | 1958SCH/KIN1177 | 793 - 1650 | 3,00E+14 | | 8810 | [169] |
| | 1958KAR/NAL1193-1204 | 733 - 873 | 5,66E+13 | | 7600 | [170] |
| | 1956BAL1344-1354 | 793 | 2,71E+09 | | | [171] |
| | | | | | | |
| Elméleti | | | | | | |
| | 1997MIL/GAR275-287 | 1000 - 5500 | 1,54E+13 | 0,55 | 5970 | [172] |
| | 1997GER/MIL6358-6367 | 500 - 2000 | 1,77E+14 | | 8381 | [173] |
| | 1981MIL5120 | 250 - 2500 | 4,91E+14 | -0,82 | 8310 | [174] |
| | 1970DIX235-263 | 550 - 1040 | 2,05E+14 | | 8249 | [175] |
| | 1969BRO/POR1035 | 1000 - 1700 | 2,00E+14 | | 8400 | [176] |
| | 1967BAL/JAC1676-1686 | 773 | 18,5 | | | |
| | Referencia-reakció | | | | | |
| | $O_2 + H \rightarrow HO_2$ | 733 - 803 | 5,00E+12 | | -654 | [177] |
| | 1962BAL/COW1768 | 1280 - 1500 | 1,04E+14 | 0,5 | 8050 | [178] |
| | 1959FEN/JON1154 | 1260 - 1780 | 5,66E+14 | | 9060 | [168] |

A 4. reakció visszairányára ($O + OH \rightarrow H + O_2$):

| Cikk típusa | NIST-en belüli kód | Hőm. / K | $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | $(E / R) / \text{K}$ | Hiv. |
|-------------|----------------------|-------------|---|------|----------------------|-------|
| Áttekintés | | | | | | |
| | 2004ATK/BAU1461-1738 | 150 - 500 | 1,45E+13 | | -109 | [28] |
| | 2004ATK/BAU1461-1738 | 298 | 2,11E+13 | | | [28] |
| | 2001ATK/BAU1-56 | 150 - 500 | 1,45E+13 | | -109 | [29] |
| | 1997DEM/SAN1-266 | 200 - 300 | 1,32E+13 | | -120 | [21] |
| | 1997ATK/BAU1329-1499 | 220 - 500 | 1,39E+13 | | -109 | [30] |
| | 1994DEM/SAN | 200 - 300 | 1,32E+13 | | -120 | [67] |
| | 1992BAU/COB411-429 | 220 - 500 | 1,21E+13 | | -112 | [31] |
| | 1992BAU/COB411-429 | 1000 - 2000 | 1,45E+13 | | 354 | [31] |
| | 1992ATK/BAU1125-1568 | 220 - 500 | 1,39E+13 | | -109 | [32] |
| | 1986TSA/HAM1087 | 200 - 2500 | 2,61E+13 | -0,5 | 30 | [34] |
| | 1984WAR197C | 300 - 2500 | 1,80E+13 | | | [5] |
| | 1983COH/WES531 | 200 - 2500 | 2,61E+13 | -0,5 | 30 | [84] |
| | 1972WIL535-573 | 300 - 2000 | 2,50E+13 | | | [89] |
| | 1963KAU/DEL659 | 300 - 2000 | 5,62E+13 | | 503 | [93] |
| Kísérleti | | | | | | |
| | 2002ROB/SMI157-162 | 295 | 1,91E+13 | | | [179] |
| | 1994YAN/GAR449-453 | 1850 - 3550 | 9,29E+12 | | | [139] |
| | 1992DU/HES1077-1092 | 2800 | 9,51E+12 | | | [140] |
| | 1992DU/HES1077-1092 | 5000 | 9,89E+12 | | | [140] |
| | 1991SHI/MIC262-273 | 1100 - 2060 | 5,27E+12 | | -1120 | [145] |
| | 1989PIR/MIC282 | 962 - 2580 | 1,24E+13 | | | [53] |
| | 1983BRU/SCH4503 | 300 | 1,87E+13 | | | [180] |

| | | | | | | |
|----------|----------------------|-------------|----------|-------|------|-------|
| | 1981HOW/SMI997 | 250 - 515 | 2,32E+13 | -0,5 | | [181] |
| | 1980LEW/WAT3495 | 221 - 499 | 1,21E+13 | | -112 | [182] |
| | 1980HOW/SMI40 | 298 | 2,29E+13 | | | [183] |
| | 1977CAM/HAN475 | 425 | 2,65E+13 | | | [184] |
| | 1970WES/DEH3431-3438 | 228 - 340 | 2,00E+13 | | | [185] |
| | 1970BRE/GLA1082-1086 | 298 | 2,59E+13 | | | [186] |
| | 1968KUR/BOU477-491 | 300 | 1,69E+13 | | | [161] |
| | 1964KAU106-114 | 300 | 3,01E+13 | | | [126] |
| | 1963KAU/DEL659 | 310 | 1,10E+13 | | | [93] |
| | 1963CLY/THR544-558 | 265 - 293 | 3,01E+13 | | | [187] |
| | 1963CLY211 | 265 - 293 | 3,00E+13 | | | [188] |
| | | | | | | |
| Elméleti | | | | | | |
| | 1997MIL/GAR275-287 | 250 - 5000 | 2,74E+12 | 0,4 | -372 | [172] |
| | 1997GER/MIL6358-6367 | 500 - 2000 | 4,72E+12 | 0,39 | -337 | [173] |
| | 1993KLI/BIT234-243 | 500 - 2000 | 3,33E+13 | -0,58 | 259 | [189] |
| | 1991ZUE/STA347-360 | 1800 - 2700 | 5,11E+12 | | -375 | [190] |
| | 1985COB/TRO1010-1015 | 300 - 2500 | 1,68E+13 | | 12 | [191] |
| | 1985COB/HIP342 | 250 - 3000 | 1,69E+13 | | | [73] |
| | 1962DEL/KAU128 | 298 | 9,04E+12 | | | [192] |

Az 5. ($O + H_2 \rightarrow H + OH$) reakcióra:

| Cikk típusa | NIST-en belüli kód: | Hőm. / K | $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | (E / R) / K | Hiv. |
|-------------|---------------------|-------------|---|------|-------------|-------|
| Áttekintés | | | | | | |
| | 1992BAU/COB411-429 | 300 - 2500 | 2,07E11 | 2,67 | 3160 | [31] |
| | 1990ROB/ARE7382 | 320 - 500 | 8,05E08 | 6,52 | 1460 | [193] |
| | 1989ATK/BAU881-1097 | 298 | 5,42E06 | | | [33] |
| | 1988SUT/MIC929 | 297 - 2500 | 2,04E11 | 2,67 | 3160 | [194] |
| | 1987NAT/ROT267-279 | 297 - 3530 | 1,85E11 | 2,70 | 3150 | [195] |
| | 1986TSA/HAM1087 | 400 - 1600 | 9,16E10 | 2,80 | 2980 | [34] |
| | 1986SUT/MIC929-941 | 297 - 2500 | 2,04E11 | 2,67 | 3480 | [194] |
| | 1986GAR/TRU3515 | 1400 - 1900 | 2,23E14 | | 7040 | [196] |
| | 1984WAR197C | 300 - 2500 | 1,33E12 | 2,00 | 3799 | [5] |
| | 1983COH/WES531 | 298 - 2500 | 9,31E10 | 2,80 | 2980 | [84] |
| | 1974RAW/GAR4676 | 1200 - 2000 | 1,60E14 | | 6810 | [197] |
| | 1973BAU/DRY107-118 | 400 - 2000 | 5,36E12 | 1,00 | 4480 | [88] |
| | 1967GUT/SCH4576 | 400 - 1480 | 3,22E13 | | 5030 | [162] |
| | 1963KAU/DEL659 | 300 - 2000 | 2,51E12 | | 3870 | [93] |
| | 1961FEN/JON993 | 800 - 1820 | 2,00E12 | | 3870 | [198] |
| Kísérleti | | | | | | |
| | 2003JAV/NAU371-377 | 2021 - 3356 | 9,25E14 | | 9740 | [199] |
| | 2003JAV/NAU371-377 | 2021 - 3356 | 1,11E12 | 2,10 | 4140 | [199] |
| | 2000JAV/NAU686-695 | 2690 - 3360 | 9,25E14 | | 9740 | [200] |
| | 1995RYU/HWA279-284 | 1420 - 2430 | 1,88E14 | | 6900 | [201] |
| | 1993YAN/SHI69-74 | 1600 - 2500 | 3,70E14 | | 7820 | [202] |
| | 1990DAV/HAN445-447 | 2120 - 2750 | 8,13E14 | | 9540 | [203] |
| | 1989ZHU/ARE183 | 298 | 6,32E06 | | | [204] |
| | 1989SHI/FUJ219 | 1790 - 2250 | 7,91E14 | | 9380 | [205] |
| | 1988SUT/MIC929 | 504 - 923 | 4,34E13 | | 5250 | [194] |
| | 1988SUT/MIC929 | 880 - 2500 | 1,87E14 | | 6850 | [194] |
| | 1987SUT/KLE395 | 880 - 2500 | 6,27E11 | 2,15 | 3660 | [206] |
| | 1987NAT/ROT267-279 | 1710 - 3530 | 8,71E11 | 2,17 | 4080 | [195] |
| | 1987MAR/FON6988 | 430 - 1420 | 7,83E10 | 2,93 | 2980 | [207] |

| | | | | | | |
|----------|---|-------------|---------|------|------|-------|
| | 1986SUT/MIC929-941 | 880 - 2500 | 1,87E14 | | 6850 | [194] |
| | 1986SUT/MIC929-941 | 504 - 923 | 4,34E13 | | 5250 | [194] |
| | 1985ROT/JUS807 | 1900 - 2800 | 2,29E14 | | 6920 | [99] |
| | 1985PRE/GOR1291 | 297 - 471 | 3,16E12 | | 3980 | [208] |
| | 1985FRA/JUS181 | 1700 - 2500 | 1,85E14 | | 6981 | [100] |
| | 1982PAM/SKI585 | 1000 - 2500 | 4,20E14 | | 6920 | [54] |
| | 1982PAM/SKI311 | 1920 - 2780 | 2,30E14 | | 6920 | [209] |
| | 1980LIG/MAT451 | 298 | 5,50E06 | | | [210] |
| | 1980BAS/KOG1503 | 450 - 1160 | 1,51E13 | | 4480 | [211] |
| | 1980BAS/KOG1503 | 293 - 1160 | 8,18E07 | 6,40 | 302 | [211] |
| | 1978CAM/HAN316 | 350 - 490 | 3,10E13 | | 4950 | [212] |
| | 1975DUB/MCK3531 | 347 - 832 | 5,00E12 | | 4330 | [213] |
| | 1975DUB/MCK3531 | 347 - 832 | 4,99E12 | | 4330 | [213] |
| | 1975CAM/HAN2097 | 363 - 490 | 3,10E13 | | 4950 | [214] |
| | 1974SCH/GET921 | 1400 - 1900 | 2,20E14 | | 6920 | [215] |
| | 1974NAM/TRO377 | 839 - 924 | 7,41E13 | | 5840 | [151] |
| | 1973GET72 | 1400 - 1900 | 3,20E14 | | 7550 | [216] |
| | 1971BRA/BEL129 | 1200 - 1600 | 2,96E13 | | 4930 | [117] |
| | 1970JAC/HOU125 | 1200 - 1800 | 7,50E13 | | 5590 | [157] |
| | 1970DEA/KIS830 | 1700 - 2600 | 9,04E13 | | 5030 | [217] |
| | 1970BAL/EGO529-532 | 408 - 520 | 3,89E13 | | 5030 | [218] |
| | 1969WES/DEH2512-2516 | 500 - 900 | 3,20E13 | | 5130 | [219] |
| | 1968MYE/WAT425 | 2150 - 2250 | 4,60E14 | | 9999 | [160] |
| | 1968CAM/THR1265 | 320 | 1,20E07 | | | [220] |
| | 1968BAL/EGO559-561 | 978 - 1070 | 3,13E13 | | 5380 | [221] |
| | 1967WES/DEH490 | 401 - 928 | 4,00E13 | | 5130 | [222] |
| | 1967WES/DEH4241-4246 | 400 - 950 | 4,70E13 | | 5130 | [223] |
| | 1967HOY/WAG599 | 373 - 478 | 1,30E13 | | 4730 | [224] |
| | 1967GUT/HAR4400 | 1500 | 1,98E12 | | | [48] |
| | 1967AZA577-584 | 843 - 933 | 5,42E13 | | 5890 | [163] |
| | 1966RIP/GAR2285 | 1400 - 2500 | 1,20E13 | | 4631 | [124] |
| | 1965WON/POT3371 | 400 - 600 | 4,30E13 | | 5130 | [225] |
| | 1963CLY/THR544-558 | 409 - 733 | 6,24E12 | 0,50 | 4480 | [187] |
| | 1963CLY211 | 409 - 733 | 1,20E13 | | 4631 | [188] |
| | 1961FEN/JON993 | 1660 - 1820 | 2,10E12 | | 3540 | [198] |
| | 1961CLY/THR135-136 | 409 - 733 | 1,20E13 | | 4631 | [226] |
| | 1961AZA/VOE340-349 | 843 - 933 | 6,68E13 | | 5890 | [167] |
| | 1960AZA/VOE864-867 | 843 - 933 | 9,04E13 | | 6091 | [227] |
| | 1956BAL1344-1354 | 793 | 2,05E10 | | | [171] |
| Elméleti | | | | | | |
| | 2004BAL6346-6352 | 300 | 4,28E06 | | | [228] |
| | 1986GAR/TRU3515 | 318 - 471 | 3,61E12 | | 3980 | [196] |
| | 1986GAR/TRU3515 | 1400 - 1900 | 2,11E14 | | 6840 | [196] |
| | 1986GAR/TRU2876 | 300 - 500 | 4,01E12 | | 4000 | [229] |
| | 1969BRO/WHI557 | 1400 - 3000 | 6,00E13 | | 5030 | [230] |
| | 1969BRO/POR1035 | 1000 - 1700 | 5,00E13 | | 5030 | [176] |
| | 1968MAY/SCH2628-2631 | 300 - 1000 | 1,07E14 | | 5820 | |
| Egyéb | | | | | | |
| | 1986GAR/TRU2876 | 300 - 500 | 0,91 | | -853 | |
| | Referencia-reakció: $D_2 + O \rightarrow OD + D$ | 300 - 500 | 4,32E12 | | | [229] |

Az 5. reakció visszairányára ($\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2$):

| Cikk típusa | NIST-en belüli kód: | Hőm. / K | $A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ | n | $(E/R) / \text{K}$ | |
|-------------|---------------------|------------|---|-----|--------------------|------|
| Áttekintés | | | | | | |
| | 1986TSA/HAM1087 | 300 - 2500 | 4,13E+10 | 2,8 | 1950 | [34] |
| | 1983COH/WES531 | 298 - 2500 | 4,15E+10 | 2,8 | 1950 | [84] |
| | 1972WIL535-573 | 500 - 3000 | 1,35E+13 | | 4000 | [89] |
| | 1963KAU/DEL659 | 300 - 2000 | 5,75E+12 | | 2920 | [93] |

2. rész. A fordított irányú folyamatok paramétereinek számításához

használt adatok.

NASA-polinom együtthatók:

| Alsó hőmérséklet-intervallum | | | | |
|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | HO_2 (200-1000 K) | H (300-1000 K) | H_2 (300-1000 K) | O_2 (300-1000 K) |
| a_1 | 4,3018E+00 | 2,5000E+00 | 3,2981E+00 | 3,2129E+00 |
| a_2 | -4,7491E-03 | 0,0000E+00 | 8,2494E-04 | 1,1275E-03 |
| a_3 | 2,1158E-05 | 0,0000E+00 | -8,1430E-07 | -5,7562E-07 |
| a_4 | -2,4276E-08 | 0,0000E+00 | -9,4754E-11 | 1,3139E-09 |
| a_5 | 9,2922E-12 | 0,0000E+00 | 4,1349E-13 | -8,7686E-13 |
| a_6 | 2,6098E+02 | 2,5475E+04 | -1,0128E+03 | -1,0051E+03 |
| a_7 | 3,7167E+00 | -4,6012E-01 | -3,2941E+00 | 6,0347E+00 |
| Felső hőmérséklet-intervallum | | | | |
| | HO_2 (1000-3500 K) | H (1000-5000 K) | H_2 (1000-5000 K) | O_2 (1000-5000 K) |
| a_1 | 4,0172E+00 | 2,5000E+00 | 2,9914E+00 | 3,6976E+00 |
| a_2 | 2,2398E-03 | 0,0000E+00 | 7,0006E-04 | 6,1352E-04 |
| a_3 | -6,3366E-07 | 0,0000E+00 | -5,6338E-08 | -1,2588E-07 |
| a_4 | 1,1425E-10 | 0,0000E+00 | -9,2316E-12 | 1,7753E-11 |
| a_5 | -1,0791E-14 | 0,0000E+00 | 1,5828E-15 | -1,1364E-15 |
| a_6 | 7,8031E+01 | 2,5475E+04 | -8,3533E+02 | -1,2338E+03 |
| a_7 | 3,7851E+00 | -4,6012E-01 | -1,3551E+00 | 3,1892E+00 |

| Alsó hőmérséklet-intervallum | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| | O (300-1000 K) | OH (300-1710 K) | H_2O (300-1000 K) |
| a_1 | 2,9464E+00 | 3,4190E+00 | 3,3868E+00 |
| a_2 | -1,6382E-03 | 3,1926E-04 | 3,4750E-03 |
| a_3 | 2,4210E-06 | -3,0829E-07 | -6,3547E-06 |
| a_4 | -1,6028E-09 | 3,6441E-10 | 6,9686E-09 |
| a_5 | 3,8907E-13 | -1,0020E-13 | -2,5066E-12 |
| a_6 | 2,9153E+04 | 3,4790E+03 | -3,0207E+04 |
| a_7 | 2,9640E+00 | 2,5443E+00 | 2,5902E+00 |
| Felső hőmérséklet-intervallum | | | |
| | O (1000-5000 K) | OH (1710-5000 K) | H_2O (1000-5000 K) |
| a_1 | 2,5421E+00 | 2,8538E+00 | 2,6721E+00 |
| a_2 | -2,7551E-05 | 1,0299E-03 | 3,0563E-03 |
| a_3 | -3,1028E-09 | -2,3267E-07 | -8,7303E-07 |
| a_4 | 4,5511E-12 | 1,9375E-11 | 1,2010E-10 |
| a_5 | -4,3681E-16 | -3,1576E-16 | -6,3916E-15 |
| a_6 | 2,9236E+04 | 3,7258E+03 | -2,9898E+04 |
| a_7 | 4,9203E+00 | 5,7876E+00 | 6,8628E+00 |

Standard képződési entalpiák és azok szórásai:

A fenti NASA-polinomokat a következő standard képződési entalpiák alapján skáláztam:

$$H_{H_2O}^0 = -241822 \text{ Jmol}^{-1};$$

$$H_{HO_2}^0 = 12270 \text{ Jmol}^{-1};$$

$$H_{OH}^0 = 37500 \text{ Jmol}^{-1};$$

$$H_O^0 = 249229 \text{ Jmol}^{-1};$$

$$H_H^0 = 217998 \text{ Jmol}^{-1};$$

$$H_{H_2}^0 = H_{O_2}^0 = 0 \text{ Jmol}^{-1} \text{ (definíció szerint elemek képződési entalpiája nulla).}$$

$$\sigma(H_{H_2O}^0) = 14,1 \text{ Jmol}^{-1};$$

$$\sigma(H_{HO_2}^0) = 113 \text{ Jmol}^{-1};$$

$$\sigma(H_{OH}^0) = 14,1 \text{ Jmol}^{-1};$$

$$\sigma(H_O^0) = 1,04 \text{ Jmol}^{-1};$$

$$\sigma(H_H^0) = 0,0173 \text{ Jmol}^{-1};$$

$$\sigma(H_{O_2}^0) = \sigma(H_{H_2}^0) = 0 \text{ Jmol}^{-1} \text{ (definíció szerint elemek képződési entalpiája nulla, vagyis}$$

pontosan ismertek.

A standard képződési entalpiák korrelációs együtthatói: a táblázatban az adott anyagok entalpiái közti korrelációs együtthatók szerepelnek.

| | HO ₂ | H | H ₂ | O ₂ | OH | H ₂ O | O |
|-------------------|-----------------|-----------|----------------|----------------|-----------|------------------|-----------|
| HO ₂ . | 1 | 3,15E-05 | 0 | 0 | 6,71E-02 | 6,70E-02 | 8,43E-03 |
| H. | 3,15E-05 | 1 | 0 | 0 | -6,67E-04 | 5,56E-04 | -1,65E-05 |
| H ₂ | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| O ₂ | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| OH | 6,72E-02 | -6,67E-04 | 0 | 0 | 1 | 9,98E-01 | 1,09E-02 |
| H ₂ O | 6,70E-02 | 5,56E-04 | 0 | 0 | 9,98E-01 | 1 | 1,09E-02 |
| O | 8,43E-03 | -1,65E-05 | 0 | 0 | 1,09E-02 | 1,09E-02 | 1 |

7. Irodalomjegyzék

- [1] Nagy, T., "Reakciókinetikai modellek bizonytalanságanalízise és redukciója." PhD (2009).
- [2] Pilling, M. J. Seakins, P. W. (1997). Reakciókinetika. Budapest, Nemzeti Tankönyvkiadó.
- [3] Turányi, T., Zalotai, L., Dobe, S. Berces, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 2568-2578 (2002).
- [4] Zádor, J., Zsély, I. G., Turányi, T., Ratto, M., Tarantola, S. Saltelli, A. *J. Phys. Chem. A* **109** 9795-9807 (2005).
- [5] Warnatz, J., Ed. Gardiner, W. C. (1984). Combustion chemistry. New York, Springer.
- [6] Kee, R. J., Rupley, F. M., Miller, J. A., Coltrin, M. E., Grcar, J. F., Meeks, E., Moffat, H. K., Lutz, A. E., Dixon-Lewis, G., Smooke, M. D., Warnatz, J., Evans, G. H., Larson, R. S., Mitchell, R. E., Petzold, L., Reynolds, W. C., Caracotsios, M., Stewart, W. E., Glarborg, P., Wang, C., McLellan, C. L., Adigun, O., Houf, W. G., Chou, C. P., Miller, S. F., Ho, P., Young, P. D. Young, D. J. CHEMKIN Release 4.0.2 (2005).
- [7] http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/data/nasa_plnm.html 2010.11.01.
- [8] <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/mechmod.htm> 2010.11.01.
- [9] Rao, C. R. (1973). Linear statistical inference and its applications. New York, Wiley.
- [10] Glassman, I. (1996). Combustion. San Diego, California, USA, Academic Press.
- [11] O Conaire, M., Curran, H. J., Simmie, J. M., Pitz, W. J. Westbrook, C. K. *Int. J. Chem. Kinet.* **36** 603-622 (2004).
- [12] Petersen, E. L., Davidson, D. F., Röhrig, M. Hanson, R. K. *Shock Waves* 941-946 (1996).
- [13] Slack, M. W. *Combust. Flame* **28** 241 (1977).
- [14] Curran, H. J., személyes közlés, 2009
- [15] Konnov, A. A. *Combust. Flame* **152** 507-528 (2008).
- [16] Baulch, D. L., Bowman, C. T., Cobos, C. J., Cox, R. A., Just, T., Kerr, J. A., Pilling, M. J., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R. W. Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34** 757-1397 (2005).
- [17] <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp> 2010.11.01.
- [18] Kramarics, A., Ruscic, B., Turányi, T. Zsély, I. G. *32nd International Symposium on Combustion, Montreal, Canada* (2008).
- [19] <http://atct.anl.gov> 2010.11.01.
- [20] http://www.math.uni-bayreuth.de/~kschittkowski/easy_fitx.htm 2010.05.03.
- [21] Demore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F. J., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E. Molina, M. J. (1997). Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling, evaluation number 12, JPL publication 97-4, Jet Propulsion Laboratory.
- [22] Mousavipour, S. H. Saheb, V. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80** 1901 - 1913 (2007).
- [23] Zellner, R. Steinert, W. *Chem. Phys. Lett.* **81** 568 (1981).
- [24] Hong, Z., Davidson, D. F., Barbour, E. A. Hanson, R. K. *Proc. Combust. Inst.* megjelenés alatt (2010).
- [25] Vandooren, J., Nelson Da Cruz, F. Van Tiggelen, P. J. *Symp. (Int.) Combustion* **22** 1587 (1988).
- [26] Yuan, T., Wang, C., Yu, C. L., Frenklach, M. Rabinowitz, M. J. *J. Phys. Chem.* **95** 1258-1265 (1991).
- [27] Ryu, S. O., Hwang, S. M. Rabinowitz, M. J. *J. Phys. Chem.* **99** 13984-13991 (1995).
- [28] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. Troe, J. *Atmos. Chem. Phys.* **4** 1461-1738 (2004).

- [29] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson Jr, R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J. Troe, J. *IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version December 2001* 1 - 56 (2001).
- [30] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr, R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J. Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26** 1329 - 1499 (1997).
- [31] Baulch, D. L., Cobos, C. J., Cox, R. A., Esser, C., Frank, P., Just, T., Kerr, J. A., Pilling, M. J., Troe, J., Walker, R. W. Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21** 411 - 429 (1992).
- [32] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr, R. F., Kerr, J. A. Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21** 1125 - 1568 (1992).
- [33] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A. Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18** 881 - 1097 (1989).
- [34] Tsang, W. Hampson, R. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15** 1087 (1986).
- [35] Pratt, G. L. Wood, S. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **79** 2597 (1983).
- [36] Lloyd, A. C. *Int. J. Chem. Kinet.* **6** 169 - 228 (1974).
- [37] Keyser, L. F. *J. Phys. Chem.* **90** 2994 (1986).
- [38] Sridharan, U. C., Qiu, L. X. Kaufman, F. *J. Phys. Chem.* **86** 4569 (1982).
- [39] Karach, S. P. Osherov, V. I. *J. Chem. Phys.* **110** 11918 - 11927 (1999).
- [40] Baldwin, R. F. Walker, R. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **75** 140 (1979).
- [41] Shaw, R. *Int. J. Chem. Kinet.* **9** 929 (1977).
- [42] Michael, J. V., Sutherland, J. W., Harding, L. B. Wagner, A. F. *Proc. Combust. Inst.* **28** 1471-1478 (2000).
- [43] Koike, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **62** 2480 (1989).
- [44] Hack, W., Preuss, A. W., Wagner, H. G. Hoyermann, K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83** 212 (1979).
- [45] Skinner, G. B., Lifshitz, A., Scheller, K. Burcat, A. *J. Chem. Phys.* **56** 3853 (1972).
- [46] Mayer, S. W. Schieler, L. *J. Phys. Chem.* **72** 2628 - 2631 (1968).
- [47] Baulch, D. L., Cobos, C. J., Cox, R. A., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J. A., Murrells, T., Pilling, M. J., Troe, J., Walker, R. W. Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **23** 847 - 1033 (1994).
- [48] Gutman, D., Hardwidge, E. A., Dougherty, F. A. Lutz, R. W. *J. Chem. Phys.* **47** 4400 (1967).
- [49] Getzinger, R. W. Schott, G. L. *J. Chem. Phys.* **43** 3237 - 3247 (1965).
- [50] Hahn, J., Krasnoperov, L., Luther, K. Troe, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 1997 - 1999 (2004).
- [51] Davidson, D. F., Petersen, E. L., Rohrig, M., Hanson, R. K. Bowman, C. T. *Symp. Int. Combust. Proc.* **26** 481 - 488 (1996).
- [52] Carleton, K. L., Kessler, W. J. Marinelli, W. J. *J. Phys. Chem.* **97** 6412 - 6417 (1993).
- [53] Pirraglia, A. N., Michael, J. V., Sutherland, J. W. Klemm, R. B. *J. Phys. Chem.* **93** 282-291 (1989).
- [54] Pamidimukkala, K. R. Skinner, G. B. *Proc. Int. Symp. Shock Tubes Waves* **13** 585 (1982).
- [55] Chiang, C. C. Skinner, G. B. *Proc. Int. Symp. Shock Tubes Waves* **12** 629 (1980).
- [56] Vasil'ev, G. K., Makarov, E. F. Chernyshev, Y. A. *Kinet. Catal.* **16** 320 (1975).
- [57] Wong, W. Davis, D. D. *Int. J. Chem. Kinet.* **6** 401 (1974).
- [58] Westenberg, A. A. Dehaas, N. *J. Phys. Chem.* **76** 1586 (1972).
- [59] Jachimowski, C. J. Houghton, W. M. *NASA Tech. Note* (1972).
- [60] Ahumada, J. J., Michael, J. V. Osborne, D. T. *J. Chem. Phys.* **57** 3736 (1972).
- [61] Hikida, T., Eyre, J. A. Dorfman, L. M. *J. Chem. Phys.* **54** 3422 (1971).
- [62] Gay, A. Pratt, N. H. *Proc. Int. Symp. Shock Tubes Waves* **8** 39 (1971).
- [63] Blair, L. S. Getzinger, R. W. *Combust. Flame* **14** 5 - 12 (1970).

- [64] Getzinger, R. W. Blair, L. S. *Combust. Flame* **13** 271 - 284 (1969).
- [65] Larkin, F. S. Thrush, B. A. *Discuss. Faraday Soc.* **37** 112 - 117 (1964).
- [66] Clyne, M. A. A. Thrush, B. A. *Proc. R. Soc. London A* **275** 559 - 574 (1963).
- [67] Demore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. J. Molina, M. J. Chemical Kinetic and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling: Evaluation No. 11 of the NASA Panel for Data Evaluation, JPL Publication 94-26 (1994).
- [68] Hsu, K. J., Durant, J. L. Kaufman, F. *J. Phys. Chem.* **91** 1895 (1987).
- [69] Borrell, P., Cobos, C. J., Croce De Cobos, A. E., Hippler, H., Luther, K., Ravishankara, A. R. Troe, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** 337 (1985).
- [70] Campbell, I. M., Rogerson, J. S. Handy, B. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **74** 2672 (1978).
- [71] Bromly, J. H., Barnes, F. J., Nelson, P. F. Haynes, B. S. *Int. J. Chem. Kinet.* **27** 1165-1178 (1995).
- [72] Hack, W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81** 1118 (1977).
- [73] Cobos, C. J., Hippler, H. Troe, J. *J. Phys. Chem.* **89** 342-349 (1985).
- [74] Hsu, K. J., Anderson, S. M., Durant, J. L. Kaufman, F. *J. Phys. Chem.* **93** 1018 (1989).
- [75] Hanning-Lee, A., Pilling, M. J. Warr, J. F. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87** 2907 (1991).
- [76] Ashman, P. J. Haynes, B. S. *Proc. Combust. Inst.* **27** 185-191 (1998).
- [77] Mueller, M. A., Yetter, R. A. Dryer, F. L. *Proc. Combust. Inst.* **27** 177-184 (1998).
- [78] Bates, R. W., Golden, D. M., Hanson, R. K. Bowman, C. T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 2337-2342 (2001).
- [79] Michael, J. V., Su, M. C., Sutherland, J. W., Carroll, J. J. Wagner, A. F. *J. Phys. Chem. A* **106** 5297-5313 (2002).
- [80] Marinov, N. M., Westbrook, C. K. Pitz, W. J. *Proc. 8th Int. Symp. Transport Fenomena Combustion* 118 (1996).
- [81] Troe, J. *Proc. Combust. Inst.* **28** 1463-1469 (2000).
- [82] Oldenberg, R. C., Loge, G. W., Harradine, D. M. Winn, K. R. *J. Phys. Chem.* **96** 8426 - 8430 (1992).
- [83] Michael, J. V. Sutherland, J. W. *J. Phys. Chem.* **92** 3853-3857 (1988).
- [84] Cohen, N. Westberg, K. R. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12** 531 (1983).
- [85] Zellner, R. *J. Phys. Chem.* **83** 18 (1979).
- [86] Cohen, N. Westberg, K. *J. Phys. Chem.* **83** 46 (1979).
- [87] Gardiner Jr., W. C., Mallard, W. G. Owen, J. H. *J. Chem. Phys.* **60** 2290 (1974).
- [88] Baulch, D. L., Drysdale, D. D. Horne, D. G. *Symp. Int. Combust. Proc.* **14** 107 - 118 (1973).
- [89] Wilson Jr., W. E. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1** 535 - 573 (1972).
- [90] Dixon-Lewis, G. *Proc. R. Soc. London A* **330** 219 (1972).
- [91] Dixon-Lewis, G., Wilson, W. E. Westenberg, A. A. *J. Chem. Phys.* **44** 2877 (1966).
- [92] Dixon-Lewis, G., Sutton, M. M. Williams, A. *Symp. Int. Combust. Proc.* **10** 495 (1965).
- [93] Kaufman, F. Del Greco, F. P. *Symp. Int. Combust. Proc.* **9** 659 (1963).
- [94] Orkin, V. L., Kozlov, S. N., Poskrebyshv, G. A. Kurylo, M. J. *J. Phys. Chem. A* **110** 6978 - 6985 (2006).
- [95] Krasnoperov, L. N. Michael, J. V. *J. Phys. Chem. A* **108** 5643 - 5648 (2004).
- [96] Talukdar, R. K., Gierczak, T., Goldfarb, L., Rudich, Y., Rao, B. S. M. Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **100** 3037 - 3043 (1996).
- [97] Bott, J. F. Cohen, N. *Int. J. Chem. Kinet.* **21** 485 (1989).
- [98] Schmidt, V., Zhu, G. Y., Becker, K. H. Fink, E. H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** 321 (1985).
- [99] Roth, P. Just, T. *Symp. Int. Combust. Proc.* **20** 807 (1985).

- [100] Frank, P. Just, T. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89** 181 (1985).
- [101] Schmidt, V., Zhu, G. Y., Becker, K. H. Fink, E. H. *Phys. Chem. Behav. Atmos. Pollut. Proc. Eur. Symp.* 177 (1984).
- [102] Ravishankara, A. R., Nicovich, J. M., Thompson, R. L. Tully, F. P. *J. Phys. Chem.* **85** 2498 (1981).
- [103] Tully, F. P. Ravishankara, A. R. *J. Phys. Chem.* **84** 3126 (1980).
- [104] Sworski, T. J., Hochanadel, C. J. Ogren, P. J. *J. Phys. Chem.* **84** 129 (1980).
- [105] Biermann, H. W., Zetzsch, C. Stuhl, F. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **82** 633 - 639 (1978).
- [106] Vandooren, J., Peeters, J. Van Tiggelen, P. J. *Symp. Int. Combust. Proc.* **15** 745 (1975).
- [107] Trainor, D. W. Rosenberg Jr., C. W. *Symp. Int. Combust. Proc.* **15** 755 (1975).
- [108] Overend, R. P., Paraskevopoulos, G. Cvetanovic, R. J. *Can. J. Chem.* **53** 3374 (1975).
- [109] Atkinson, R., Hansen, D. A. Pitts Jr., J. N. *J. Chem. Phys.* **62** 3284 (1975).
- [110] Atkinson, R., Hansen, D. A. Pitts Jr., J. N. *J. Chem. Phys.* **63** 1703 (1975).
- [111] Smith, I. W. M. Zellner, R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **70** 1045 (1974).
- [112] Westenberg, A. A. Dehaas, N. *J. Chem. Phys.* **58** 4061 (1973).
- [113] Smith, I. W. M. Zellner, R. (1973). Combustion Institute European Symposium. London, Academic Press.
- [114] Gardiner Jr., W. C., Mallard, W. G., Mcfarland, M., Morinaga, K., Owen, J. H., Rawlins, W. T., Takeyama, T. Walker, B. G. *Symp. Int. Combust. Proc.* **14** 61 (1973).
- [115] Stuhl, F. Niki, H. *J. Chem. Phys.* **57** 3671 (1972).
- [116] Eberius, K. H., Hoyermann, K. Wagner, H. G. *Symp. Int. Combust. Proc.* **13** 713 (1971).
- [117] Brabbs, T. A., Belles, F. E. Brokaw, R. S. *Symp. Int. Combust. Proc.* **13** 129 (1971).
- [118] Greiner, N. R. *J. Chem. Phys.* **51** 5049 (1969).
- [119] Dodonov, A. F., Lavrovskaya, G. K. Tal'roze, V. L. *Kinet. Catal.* **10** 573 (1969).
- [120] Greiner, N. R. *J. Chem. Phys.* **48** 1413 (1968).
- [121] Greiner, N. R. *J. Chem. Phys.* **46** 2795 (1967).
- [122] Balakhnin, V. P. Gershenson, Y. M. *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **170** 659 - 662 (1967).
- [123] Azatyan, V. V., Romanovich, L. B. Sysoeva, S. G. *Fiz. Goreniya Vzryva* **3** 77 - 85 (1967).
- [124] Ripley, D. L. Gardner Jr., W. C. *J. Chem. Phys.* **44** 2285 (1966).
- [125] Balakhnin, V. P., Gershenson, Y. M., Kondrat'ev, V. N. Nalbandyan, A. B. *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* **170** 659 (1966).
- [126] Kaufman, F. *Ann. Geophys. (CNRS)* **20** 106 - 114 (1964).
- [127] Haworth, N. L., Bacskey, G. B. Mackie, J. C. *J. Phys. Chem. A* **106** 1533 - 1541 (2002).
- [128] Matzkies, F. Manthe, U. *J. Chem. Phys.* **108** 4828 - 4836 (1998).
- [129] Isaacson, A. D. *J. Chem. Phys.* **107** 3832 - 3839 (1997).
- [130] Cohen, M. J., Willetts, A. Handy, N. C. *J. Chem. Phys.* **99** 5885 - 5897 (1993).
- [131] Leroy, G., Sana, M. Tinant, A. *Can. J. Chem.* **63** 1447 - 1456 (1985).
- [132] Day, M. J., Thompson, K. Dixon-Lewis, G. *Symp. Int. Combust. Proc.* **14** 47 (1973).
- [133] Dixon-Lewis, G., Sutton, M. M. Williams, A. *Trans. Faraday Soc.* **61** 255 (1965).
- [134] Davidson, D. F., Chang, A. Y. Hanson, R. K. *Symp. Int. Combust. Proc.* **22** 1877 - 1885 (1989).
- [135] Felder, W. Madronich, S. *Combust. Sci. Techn.* **50** 135 - 150 (1986).
- [136] Madronich, S. Felder, W. *J. Phys. Chem.* **88** 1857 (1984).
- [137] Miller, J. A., Pilling, M. J. Troe, J. *Proc. Combust. Inst.* **30** 43-88 (2005).
- [138] Yu, C.-L., Frenklach, M., Masten, D. A., Hanson, R. K. Bowman, C. T. *J. Phys. Chem.* **98** 4770-4771 (1994).
- [139] Yang, H., Gardiner, W. C., Shin, K. S. Fujii, N. *Chem. Phys. Lett.* **231** 449-453 (1994).

- [140] Du, H. Hessler, J. P. *J. Chem. Phys.* **96** 1077-1092 (1992).
- [141] Masten, D. A., Hanson, R. K. Bowman, C. T. *J. Phys. Chem.* **94** 7119-7128 (1990).
- [142] Dixon-Lewis, G. *Combust. Sci. Technol.* **34** 1-29 (1983).
- [143] Baldwin, R. R. Melvin, A. *J. Chem. Soc.* **0** 1785 (1964).
- [144] Semenov, N. *Acta Physicochim. U. R. S. S.* **20** 292 (1945).
- [145] Shin, K. S. Michael, J. V. *J. Chem. Phys.* **95** 262-273 (1991).
- [146] Fujii, N. Shin, K. S. *Chem. Phys. Lett.* **151** 461 (1988).
- [147] Miller, J. A. *J. Chem. Phys.* **84** 6170 (1986).
- [148] Aleksandrov, E. N., Arutyunov, V. S., Dubrovina, I. V. Kozlov, S. N. *Int. J. Chem. Kinet.* **16** 817 (1984).
- [149] Biordi, J. C., Lazzara, C. P. Papp, J. F. *Combust. Flame* **26** 57 (1976).
- [150] Bowman, C. T. *Symp. Int. Combust. Proc.* **15** 869 (1975).
- [151] Namoradze, M. A., Troshin, A. F., Azatyan, V. V., Dzotsenidze, Z. G. Museridze, M. D. *Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR* **73** 377 (1974).
- [152] Schott, G. L. *Combust. Flame* **21** 357 (1973).
- [153] Kochubei, V. F. Moin, F. B. *Sov. Prog. Chem. (Engl. Transl.)* **39** 888 (1973).
- [154] Shub, F. S., Apel'baum, L. P. Temkin, M. I. *Kin. Catal.* **11** 931 (1971).
- [155] Brabbs, T. A. Belles, F. E. *Proc. Int. Symp. Shock Tubes Waves* **67** 24 (1971).
- [156] Belles, F. E. Brabbs, T. A. *Symp. Int. Combust. Proc.* **13** 165 (1971).
- [157] Jachimowski, C. J. Houghton, W. M. *Combust. Flame* **15** 125 (1970).
- [158] Dean, A. M. Kistiakowsky, G. B. *J. Chem. Phys.* **54** 1718-1725 (1970).
- [159] Buneva, V. N., Kabasheva, G. N. Panfilov, V. N. *Kinet. Catal.* **10** 1007 (1969).
- [160] Myerson, A. L. Watt, W. S. *J. Chem. Phys.* **49** 425 (1968).
- [161] Kurzius, S. C. Boudart, M. *Combust. Flame* **12** 477-491 (1968).
- [162] Gutman, D. Schott, G. L. *J. Chem. Phys.* **46** 4576 (1967).
- [163] Azatyan, V. V. *Arm. Khim. Zh.* **20** 577 - 584 (1967).
- [164] Aganesyan, K. T. Nalbandyan, A. B. *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* **160** 18 (1965).
- [165] Lovachev, L. A. *Combust. Flame* **7** 388 (1963).
- [166] Azatyan, V. V., Nalbandyan, A. B. Ts'ui, M. Y. *Dokl. Akad. Nauk SSR* **147** 361-364 (1962).
- [167] Azatyan, V. V., Voevodskii, V. V. Nalbandyan, A. B. *Kinet. Catal.* **2** 340 - 349 (1961).
- [168] Fenimore, C. P. Jones, G. W. *J. Phys. Chem.* **63** 1154 (1959).
- [169] Schott, G. L. Kinsey, J. L. *J. Chem. Phys.* **29** 1177-1182 (1958).
- [170] Karmilova, L. V., Nalbandyan, A. B. Semenov, N. N. *Zh. Fiz. Khim.* **32** 1193-1204 (1958).
- [171] Baldwin, R. R. *Trans. Faraday Soc.* **52** 1344 - 1354 (1956).
- [172] Garrett, B. C. Miller, J. A. *Int. J. Chem. Kinet.* **29** 275-287 (1997).
- [173] Germann, T. C. Miller, W. H. *J. Phys. Chem. A* **101** 6358-6367 (1997).
- [174] Miller, J. A. *J. Chem. Phys.* **74** 5120 (1981).
- [175] Dixon-Lewis, G. *Proc. R. Soc. London A* **317** 235-263 (1970).
- [176] Browne, W. G., Porter, R. P., Verlin, J. D. Clark, A. H. *Symp. Int. Combust. Proc.* **12** 1035 (1969).
- [177] Baldwin, R. R., Jackson, D., Walker, R. W. Webster, S. J. *Trans. Faraday Soc.* **63** 1676 - 1686 (1967).
- [178] Baldwin, R. R. Cowe, D. W. *Trans. Faraday Soc.* **58** 1768 (1962).
- [179] Robertson, R. Smith, G. P. *Chem. Phys. Lett.* **358** 157-162 (2002).
- [180] Brune, W. H., Schwab, J. J. Anderson, J. G. *J. Chem. Phys.* **87** 4503 (1983).
- [181] Howard, M. J. Smith, I. W. M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **77** 997 (1981).
- [182] Lewis, R. S. Watson, R. T. *J. Phys. Chem.* **84** 3495 (1980).
- [183] Howard, M. J. Smith, I. W. M. *Chem. Phys. Lett.* **69** 40 (1980).

- [184] Campbell, I. M. Handy, B. J. *Chem. Phys. Lett.* **47** 475 (1977).
- [185] Westenberg, A. A., Dehaas, N. Roscoe, J. M. *J. Phys. Chem.* **74** 3431 (1970).
- [186] Breen, J. E. Glass, G. P. *J. Chem. Phys.* **52** 1082 - 1086 (1970).
- [187] Clyne, M. A. A. Thrush, B. A. *Proc. R. Soc. London A* **275** 544 - 558 (1963).
- [188] Clyne, M. A. A. *Symp. Int. Combust. Proc.* **9** 211 (1963).
- [189] Klimo, V., Bittererova, M., Biskupic, S., Urban, J. Micov, M. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **58** 234-243 (1993).
- [190] Zuev, A. P. Starikovskii, A. Y. *Khim. Fiz* **10** 347 (1991).
- [191] Cobos, C. J. Troe, J. *J. Chem. Phys.* **83** 1010-1015 (1985).
- [192] Del Greco, F. P. Kaufman, F. *Trans. Faraday Soc.* **56** 128 (1962).
- [193] Robie, D. C., Arepalli, S., Presser, N., Kitsopoulos, T. Gordon, R. J. *J. Chem. Phys.* **92** 7382 (1990).
- [194] Sutherland, J. W., Michael, J. V., Pirraglia, A. N., Nesbitt, F. L. Klemm, R. B. *Proc. Combust. Inst.* **21** 929-941 (1986).
- [195] Natarajan, K. Roth, P. *Combust. Flame* **70** 267 - 279 (1987).
- [196] Garrett, B. C., Truhlar, D. G., Bowman, J. M., Wagner, A. F., Robie, D., Arepalli, S., Presser, N. Gordon, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **108** 3515 (1986).
- [197] Rawlins, W. T. Gardiner Jr., W. C. *J. Chem. Phys.* **60** 4676 (1974).
- [198] Fenimore, C. P. Jones, G. W. *J. Phys. Chem.* **65** 993 (1961).
- [199] Javoy, S., Naudet, V., Abid, S. Paillard, C. E. *Exp. Therm. Fluid. Sci.* **27** 371-377 (2003).
- [200] Javoy, S., Naudet, V., Abid, S. Paillard, C. E. *Int. J. Chem. Kinet.* **32** 686 - 695 (2000).
- [201] Ryu, S. O., Hwang, S. M. Rabinowitz, M. J. *Chem. Phys. Lett.* **242** 279 - 284 (1995).
- [202] Yang, H. X., Shin, K. S. Gardiner, W. *Chem. Phys. Lett.* **207** 69 - 74 (1993).
- [203] Davidson, D. F. Hanson, R. K. *Combust. Flame* **82** 445 - 447 (1990).
- [204] Zhu, Y. F., Arepalli, S. Gordon, R. J. *J. Chem. Phys.* **90** 183 (1989).
- [205] Shin, K. S., Fujii, N. Gardiner Jr., W. C. *Chem. Phys. Lett.* **161** 219 (1989).
- [206] Sutherland, J. W. Klemm, R. B. *Symp. Int. Combust. Proc.* **16** 395 (1987).
- [207] Marshall, P. Fontijn, A. *J. Chem. Phys.* **87** 6988 (1987).
- [208] Presser, N. Gordon, R. J. *J. Chem. Phys.* **82** 1291 (1985).
- [209] Pamidimukkala, K. M. Skinner, G. B. *J. Chem. Phys.* **76** 311 (1982).
- [210] Light, G. C. Matsumoto, J. H. *Int. J. Chem. Kinet.* **12** 451 (1980).
- [211] Basevich, V. Y. Kogarko, S. M. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **29** 1503 (1980).
- [212] Campbell, I. M. Handy, B. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **74** 316 (1978).
- [213] Dubinsky, R. N. Mckenney, D. J. *Can. J. Chem.* **53** 3531 (1975).
- [214] Campbell, I. M. Handy, B. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **71** 2097 (1975).
- [215] Schott, G. L., Getzinger, R. W. Seitz, W. A. *Int. J. Chem. Kinet.* **6** 921 (1974).
- [216] Getzinger, R. W. *Symp. Int. Combust. Proc.* **14** 72 (1973).
- [217] Dean, A. M. Kistiakowsky, G. B. *J. Chem. Phys.* **53** 830 (1970).
- [218] Balakhnin, V. P., Egorov, V. I. Kondrat'ev, V. N. *Dokl. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* **193** 529 - 532 (1970).
- [219] Westenberg, A. A. Dehaas, N. *J. Chem. Phys.* **50** 2512 - 2516 (1969).
- [220] Campbell, I. M. Thrush, B. A. *Trans. Faraday Soc.* **64** 1265 (1968).
- [221] Balakhin, V. P., Egorov, V. I., Van Tiggelen, P. J., Azatyan, V. V., Gershenzon, Y. M. Kondrat'ev, V. N. *Kinet. Catal.* **9** 559 - 561 (1968).
- [222] Westenberg, A. A. Dehaas, N. *J. Chem. Phys.* **46** 490 (1967).
- [223] Westenberg, A. A. Dehaas, N. *J. Chem. Phys.* **47** 4241 - 4246 (1967).
- [224] Hoyermann, K., Wagner, H. G. Wolfrum, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **71** 599 (1967).

- [225] Wong, E. L. Potter, A. E. *J. Chem. Phys.* **43** 3371 (1965).
- [226] Clyne, M. A. A. Thrush, B. A. *Nature (London)* **189** 135 - 136 (1961).
- [227] Azatyan, V. V., Voevodskii, V. V. Nalbandyan, A. B. *Dokl. Akad. Nauk SSR* **132** 864 - 867 (1960).
- [228] Balakrishnan, N. *J. Chem. Phys.* **121** 6346 - 6352 (2004).
- [229] Garrett, B. C., Truhlar, D. G. Schatz, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **108** 2876 (1986).
- [230] Browne, W. G., White, D. R. Smookler, G. R. *Symp. Int. Combust. Proc.* **12** 557 (1969).