

# Reakciókinetika és katalízis

## 6. előadás: Lánreakciók elmélete

### Cím

#### Lánreakciók elmélete

Bevezetés

A lánreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirolízise

Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

## 1 Bevezetés

- ▶ A *láncreakció* az összetett reakciórendszerek egyik különleges fajtája.
- ▶ A "láncszemek" olyan elemi reakciók, amelyek ismétlődnek.
- ▶ Az egyik lépésben keletkező reaktív köztitermék egy következő lépésben újabb köztiterméket eredményez, ami egy újabb következő lépésben újabb köztiterméket eredményez és így tovább.
- ▶ Azokat a reaktív köztitermékeket, amelyek a lánc haladásáért felelős, *láncvivők*nek nevezzük.
- ▶ A láncvivők lehetnek gyökök, ionok, vagy neutronok (maghasadás).
- ▶ Gyakorlati jelentőség: polimerizáció, pirolízis, termikus robbanás, ...

Cím

Láncreakciók  
elmélete

**Bevezetés**

A láncreakciók általános  
sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirolízise

Propán pirolízise

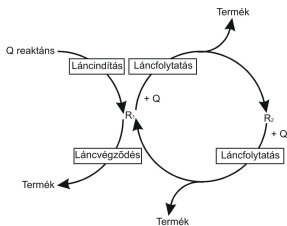
Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

# A láncreakciók általános sémája



A reakciólépések osztályozása:

- lánccindítás, iniciálás
- lánCFolytatás, lánCterjedés
- lánCvégződés, lánClezárás
- lánCelágazás (több lánCvivő képződése)
- inhibíciós lépés v. lánCkésleltetés (lánCvivő+termék reakciója)

**Példa:**  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$

*Mechanizmus:*

$\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}\cdot$  lánccindítás, lassú

$\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}\cdot$  lánCterjedés, gyors

$\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}\cdot$  lánCterjedés, gyors

$\text{Br}\cdot + \text{Br}\cdot + \text{M} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{M}$  lánCvégződés

(Az itt közölt ábrák forrása: M. Pilling, P. Seakins: Reakciókinetika, 9. és 10. fejezet.)

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirólízise

Propán pirólízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

# A nyílt láncú reakciók általános jellemzője<sup>1</sup>

- ▶ *indukciós szakasz*: rövid, eredménye az állandósult, *kvázistacionárius állapot*, a láncvívők koncentrációja *steady-state* értéket ér el.
- ▶ *főszakasz*: a láncreakció állandósult sebességű lánclépéseken keresztül játszódik le; a láncvívő koncentrációja állandó marad, mert a köztitermékből minden lépésben ugyanannyi fogy, mint amennyi termelődik.
- ▶ *utószakasz*: a reaktánsok elfogynak, emiatt a láncvívők koncentrációja lecsökken és a láncreakció leáll.

*Lánchossz*: a lánccindítás és láncvégződés közötti láncfolytató lépések (láncszemek) átlagos száma:

$$\text{lánchossz} = \frac{\text{láncfolytatás sebessége}}{\text{láncvégződés sebessége}}$$

<sup>1</sup>A lánclágazást nem tartalmazó reakciót nyílt láncúnak nevezzük, szemben az elágazó láncú reakciókkal (lásd később)

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirolízise

Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

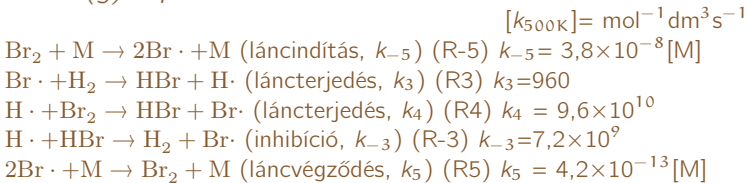
Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

# Hidrogén-halogén reakciók

A  $\text{HBr}(g)$  képződése elemeiből:



500 K hőmérsékleten és 1 atm nyomáson  $[\text{M}] = 0,0025 \text{ mol dm}^{-3}$ .

A láncreakció kísérletesen meghatározott sebességi egyenlete:

$$v_{\text{kis}} = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

(A reakciók számozásánál a M. Pilling, P. Seakins: Reakciókinetika, tankönyvet követjük.)

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

**Hidrogén-halogén reakciók**

Alkánok pirólízise

Propán pirólízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

A kísérleti sebességi egyenlet levezetése a mechanizmus alapján:

Steady-state (kvázistacionárius) közelítést alkalmazunk a lánccvőkre:

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2k_{-5}[\text{Br}_2][\text{M}] - k_3[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_4[\text{Br}_2][\text{H}\cdot] + k_{-3}[\text{H}\cdot][\text{HBr}] - 2k_5[\cdot\text{Br}]^2[\text{M}] = 0$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_3[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] - k_4[\text{Br}_2][\text{H}\cdot] - k_{-3}[\text{H}\cdot][\text{HBr}] = 0$$

A két egyenlet összeadásával azt kapjuk, hogy:

$$2k_{-5}[\text{Br}_2][\text{M}] - 2k_5[\cdot\text{Br}]^2[\text{M}] = 0$$

a reaktív brómgyök kvázistacionárius koncentrációja:

$$[\text{Br}\cdot] = \left( \frac{k_{-5}[\text{Br}_2]}{k_5} \right)^{1/2} = (K_{-5}[\text{Br}_2])^{1/2}$$

Ezt behelyettesítve a hidrogéngyökre vonatkozó sebességi egyenletbe, kiszámíthatjuk a kvázistacionárius koncentrációt:

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_3[\text{H}_2](K_{-5}[\text{Br}_2])^{1/2}}{k_{-3}[\text{HBr}] + k_4[\text{Br}_2]}$$

termék (HBr) képződésének sebessége (a reakció sebessége):

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_3[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_4[\text{H}\cdot][\text{Br}_2] + k_{-3}[\text{H}\cdot][\text{HBr}]$$

amibe behelyettesítve a gyökkoncentrációkra kapott kifejezéseket megkapjuk a lánreakció sebességére vonatkozó egyenletet:

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_3K_{-5}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + (k_{-3}/k_4)[\text{HBr}]},$$

ami lehetővé teszi a kísérleti egyenletben szereplő empirikus állandók elemi reakciókra visszavezethető értelmezését.

Cím

Lánreakciók elmélete

Bevezetés

A lánreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

**Hidrogén-halogén reakciók**

Alkánok pirólízise

Propán pirólízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

A lánchosszúság számítása a mechanizmus alapján:

$$\text{lánchossz} = \frac{k_3[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]}{2k_5[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}]}$$

A hidrogén-halogén reakciók összehasonlítása:

a) A halogénmolekulák disszociációs energiájának összehasonlítása:



$\text{X}_2$	$E_{\text{dis}}/\text{kJ/mol}$
$\text{Cl}_2$	242
$\text{Br}_2$	193
$\text{I}_2$	151

Az egyensúlyi  $[\text{X}\cdot]$  koncentráció jód, bróm, klór sorrendben csökken.

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

**Hidrogén-halogén reakciók**

Alkánok pirolízise

Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók



b) A láncfolytató lépések sebességi együtthatójának összehasonlítása 400 K-en:

$$k_{400\text{K}} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Reakció	A ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mol)	k ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
$\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow$	$4,0 \times 10^{10}$	23	$4 \times 10^7$
$\text{Br}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow$	$1,4 \times 10^{11}$	82	$4 \times 10^{-1}$
$\text{I}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow$	$2,4 \times 10^{11}$	142	$8 \times 10^{-9}$
$\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow$	$3,0 \times 10^{11}$	13	$6 \times 10^9$
$\text{H}\cdot + \text{Br}_2 \rightarrow$	$1,5 \times 10^{11}$	4	$5 \times 10^{10}$
$\text{H}\cdot + \text{I}_2 \rightarrow$	$3,0 \times 10^{10}$	0	$1,5 \times 10^{10}$

A preexponenciális tényezők - eléggé hasonlóak (kb. egy nagyságrenden belüli változás)

$E_a$  aktiválási energiák - nagyon különbözőek (több, mint 10 nagyságrendű eltérés)

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

**Hidrogén-halogén reakciók**

Alkánok pirólízise

Propán pirólízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

Sebességmeghatározó lépés: az  $(X\cdot+H_2\rightarrow)$  lassú láncfolytató lépés.

A  $(Cl\cdot+X_2\rightarrow)$  láncfolytató reakciólépés sokkal gyorsabb, mint a  $(Br\cdot+X_2\rightarrow)$  reakciólépés, valamint a disszociációs energiák miatt az állandósult  $[Cl\cdot]$  koncentráció, s így a láncvégződési reakció sebessége sokkal kisebb, mint  $[Br\cdot]$  esetében,

A lánchossz sokkal nagyobb lesz a  $(H_2 + Cl_2=2HCl)$  reakcióban, mint a  $(H_2 + Br_2=2HBr)$  reakcióban.

Ezzel ellentétben, mivel a  $(I\cdot+X_2\rightarrow)$  reakciólépés rendkívül lassú, a  $(H_2+I_2=2HI)$  reakció nem mutatja a láncreakció jellegzetességeit.

A kinetika egyszerű másodrendűnek adódik:

$$v = \frac{d[HI]}{dt} = k_{\text{kis}}[H_2][I_2]$$

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

**Hidrogén-halogén reakciók**

Alkánok pirolízise

Propán pirolízise

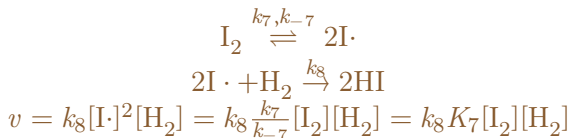
Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

Habár sokáig azt gondolták, hogy ez a reakció a bimolekuláris reakciók mintapéldája, elképzelhető egy alternatív mechanizmus is:



amellyel értelmezhető a kísérletileg meghatározott sebességi egyenlet.<sup>2</sup>

### Alkánok pirolízise:

*Pirolízis*: fontos vegyipari eljárás kisebb szénatomszámú szénhidrogének, elsősorban etilén előállítására a kőolajleparlási temékek (pl. a C<sub>5</sub>–C<sub>8</sub> frakció, az ún. könnyűbenzin) *krakkolásával*. Ez magas hőmérsékleten megvalósuló *unimolekuláris bomlást* jelent. Ennek során reaktív alkilgyökök keletkeznek, amelyek bonyolult láncreakciót idéznek elő.

<sup>2</sup>Ezt a mechanizmust alacsony hőmérsékletű fotolitikus kísérletekben tesztelték, és igazolták, hogy a látszólag harmadrendű elemi reakció valójában egy összetett folyamat, melynek első lépése egy laza H<sub>2</sub>I van der Waals-komplex képződése.

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

**Alkánok pirolízise**

Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

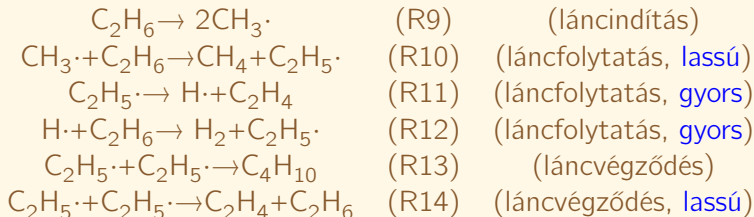
Termikus robbanás

Elágazó reakciók

## Etán pirolízise ( $\approx 1100\text{ K}$ )



A láncreakció mechanizmusa:



Fő láncvivő az etilgyök, amely instabil és bomlik (R11). Mivel a relatív sebességek alapján  $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] \gg [\text{CH}_3\cdot]$  v.  $[\text{H}\cdot]$ , ezért csak az etilgyök rekombinációját vesszük figyelembe.

Cím

Láncreakciók  
elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános  
sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

**Alkánok pirolízise**

Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

## A kísérleti sebességi egyenlet levezetése a mechanizmus alapján:

Steady-state (*kvázistacionárius*) közelítést alkalmazunk a láncvivőkre:

$$\frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = 2k_9[\text{C}_2\text{H}_6] - k_{10}[\text{CH}_3\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]}{dt} = & k_{10}[\text{CH}_3\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] - k_{11}[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] + k_{12}[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] - \\ & - 2(k_{13} + k_{14})[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]^2 = 0 \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = k_{11}[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] - k_{12}[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] = 0$$

Az első egyenletből számítható a metilgyök koncentrációja:

$$[\text{CH}_3\cdot] = \frac{2k_9}{k_{10}}$$

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

**Alkánok pirolízise**

Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

Ezt felhasználva a második és harmadik egyenletekben adódik, hogy

$$[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] = \left( \frac{k_9}{k_{13} + k_{14}} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

$$[\text{H}\cdot] = \left( \frac{k_{11}}{k_{12}} \right) \left( \frac{k_9}{k_{13} + k_{14}} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{-1/2}$$

A nagy lánchosszúság miatt (gyors láncterjedés, lassú láncvégződés) az etilén jelentős része a láncfolytató reakcióban képződik. A termékképződés sebessége:

$$v = \frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} \approx k_{11}[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] = k_{11} \left( \frac{k_9}{k_{13} + k_{14}} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

Cím

Láncreakciók  
elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános  
sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

**Alkánok pirolízise**

Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

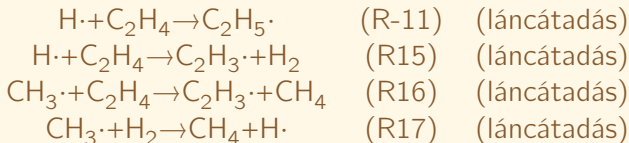
Termikus robbanás

Elágazó reakciók

Az anyagmegmaradás törvénye értelmében a termék (etilén) koncentrációváltozása alapján számított reakciósebesség meg kell egyezzen a reaktáns (etán) koncentrációváltozása alapján számítottal:

$$v = -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} \approx k_{12}[\text{H}\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] = k_{11} \left( \frac{k_9}{k_{13} + k_{14}} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]^{1/2}$$

Még pontosabb leírást érhetünk el, ha figyelembe vesszük a reaktív köztitermékek (gyökök) reakcióit a termékmolekulákkal:



Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

**Alkánok pirolízise**

Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

## Nagyobb szénatomszámú szénhidrogének pirolízise

A bonyolultság a szénatomszám növekedésével növekszik.

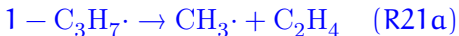
Egyszerűsítésre ad lehetőséget, hogy a nagy gyökök instabilak, és gyorsan kisebb gyökökre és molekulákra bomlanak. Ezért nem kell ismernünk minden egyes gyök bomlásának sebességét. A sebességmeghatározó lépések itt is azok a ciklusok, amelyeket az etán pirolízisének megismertünk.

*Propán pirolízise:*



I. Bruttó reakció:  $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$  (R20 = R18b + R19)





II. Bruttó reakció:  $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$  (R23 = R21a + R22)



I. Bruttó reakció:  $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$  (R20 = R18a + R21b)  
A termékeloszlás (a pirolízis eredménye) az (R18a,b) és (R21a,b) reakciók elágazási arányaitól függ. A mérnökök feladata azon körülmények ( $T$ ,  $p_{\text{tot}}$ , tartózkodási idő, koncentrációk) meghatározása, amelyek között a reakció (és a kitermelés) a várt iránynak megfelelően alakul.

Cím

Lánreakciók elmélete

Bevezetés

A lánreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirolízise

**Propán pirolízise**

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

# Polimerizációs gyökreakciók

A krakkolással ellentétben, amikor a láncreakcióban egyre kisebb gyökök keletkeznek, a láncpolimerizáció során a láncfolytató lépések egyre nagyobb gyökök képződését eredményezik. A végeredmény: a monomerek láncolata.

Klasszikus példák: polietilén, poli(vinil-klorid) és polisztirol gyártása.

*A láncpolimerizáció vázlatos mechemizmusa:*

- ▶ A lánccindító lépés általában egy könnyen bomló, R gyököt termelő  $R_2$  vegyület (pl. benzoil-peroxid) kis aktiválási energiájú, homolitikus bomlása (disszociációja).
- ▶ A láncfolytató lépések során a monomer (M) addíciójával egyre nagyobb és nagyobb méretű reaktív gyökök ( $X_j$ ) keletkeznek. Feltételezzük, hogy ezen lépések sebességi együtthatója ( $k_p$ ) független a gyök méretétől.
- ▶ A láncclezárás a különböző méretű gyökök diszproporcionálódási reakciója kisebb méretű, telítetlen végcsoportú oligomer ( $O_j$ ) ill. nagyobb méretű, telített végcsoportú polimer ( $A_j$ ) molekulákat eredményezve.

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirólízise

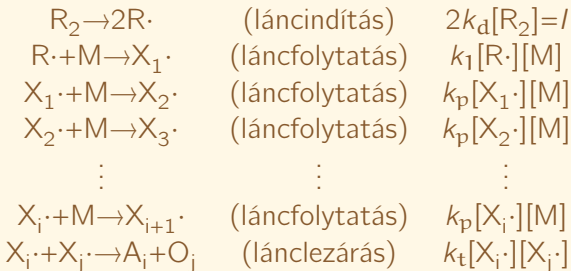
Propán pirólízise

**Polimerizációs gyökreakciók**

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

*A lánccopolimerizáció reakciósémája:*

# A polimerizáció sebességi egyenletének levezetése

Steady-state (kvázistacionárius) közelítést alkalmazunk a láncvivőkre:

$$\frac{d[\text{R}]}{dt} = I - k_1[\text{R}][\text{M}] = 0$$

$$\frac{d[\text{X}_1\cdot]}{dt} = k_1[\text{R}][\text{M}] - k_p[\text{X}_1\cdot][\text{M}] - k_t[\text{X}_1\cdot] \sum_j [\text{X}_j\cdot] = 0$$

$$\frac{d[\text{X}_2\cdot]}{dt} = k_p[\text{X}_1\cdot][\text{M}] - k_p[\text{X}_2\cdot][\text{M}] - k_t[\text{X}_2\cdot] \sum_j [\text{X}_j\cdot] = 0$$

általánosan

$$\frac{d[\text{X}_i\cdot]}{dt} = k_p[\text{X}_{i-1}\cdot][\text{M}] - k_p[\text{X}_i\cdot][\text{M}] - k_t[\text{X}_j\cdot] \sum_j [\text{X}_j\cdot] = 0$$

Mivel a láncfolytató lépések ( $k_p$ ) kölcsönösen megjelennek + ill. - előjellel az egyenletekben, az egyenletek összegzésével kapjuk:

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirolízise

Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

**Polimerizáció**

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

$$I = k_t \left( \sum_i [X_i \cdot] \right)^2$$

ami egyértelműen jelzi, hogy a kvázistacionárius állapotban, miközben az  $[X \cdot]$  gyökkoncentráció állandó és a polimerizáció állandó sebességgel játszódik le, **a lánccindítás sebessége = a láncclezáró lépések sebességének összegével.**

Mivel az állandósult gyökkoncentráció:

$$\sum_i [X_i \cdot] = \left( \frac{I}{k_t} \right)^{1/2}$$

a polimerizáció állandósult sebessége (egyenlő a monomerfogyás sebességével) a következőképpen számítható:

$$\rho = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \sum_i [X_i \cdot]$$

$$\rho = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \left( \frac{I}{k_t} \right)^{1/2}$$

A polimerizáció sebessége kinetikailag elsőrendű a monomer-koncentrációra és felesrendű az iniciátorra vonatkozóan.

*A kinetikai lánchossz ( $\nu$ ) számítása a mechanizmus alapján*

$$\nu = \frac{\text{láncfolytatás sebessége}}{\text{lánccvégződés sebessége}}$$

$$\nu = \frac{k_p [M] \sum_i [X_i \cdot]}{2k_t \left( \sum_i [X_i \cdot] \right)^2} = \frac{k_p [M]}{2(Ik_t)^{1/2}}$$

Diszproporcionálódásos láncclezáró lépés esetén  $\nu$  megadja a monomer-egységek átlagos számát a végső polimerláncban, amelyet átlagos polimerizációfoknak (PF) neveznek.

Értelemszerűen, rekombinációs láncclezárás esetében a PF a fenti érték kétszerese lesz.

A polimerlánc hosszúsága tehát egyenes arányban növekszik a monomerkoncentráció növelésével és négyzetgyökösen csökken az iniciátorkoncentráció növelésével.

A polimerizáció sebességének növelése az iniciátor mennyiségének növelésével a polimerlánc hosszúságának csökkenését eredményezi. A mérnökök feladata az optimális kinetikai feltételek kidolgozása.

Cím

Láncreakciók  
elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános  
sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirólízise

Propán pirólízise

Polimerizációs gyökreakciók

**Polimerizáció**

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

# Termikus robbanás

Ha egy exoterm reakció lejátszódásakor a felszabaduló hő nem vonjuk el, a hőmérsékletnövekedés hatására a reakciósebesség növekszik, ami alkalmas körülmények esetén ún. hőrobbanáshoz vezethet.

*A termikus robbanás kialakulásában résztvevő folyamatok jellemzése:*

- ▶ a hőtermelés sebessége  $\phi_+$  = az egységnyi térfogatban egységnyi idő alatt termelt hő ( $\text{J dm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )

$$\phi_+ = \rho \Delta H$$

ahol  $\rho$  a reakció sebessége ( $\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) és  $\Delta H$  a moláris reakcióentalpia ( $\text{J mol}^{-1}$ ).  $\phi_+$  exponenciálisan nő a hőmérséklettel, mert  $\rho$  sebességi együtthatókat tartalmaz, s ezek értéke az Arrhenius-egyenlet szerint exponencionálisan változik a hőmérséklettel.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Egy reakció sebességi együtthatója a hőmérséklet növelésével növekedhet, (közelítőleg) állandó maradhat, vagy akár csökkenhet is. A termikus robbanás feltétele a növekedés, melynek eredője a reakció pozitív aktiválási energiája ( $E_a$ ).

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirólízise

Propán pirólízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

**Termikus robbanás**

Elágazó reakciók



1. a hőveszteség sebessége  $\phi_-$  = az egységnyi térfogatból a falon keresztül egységnyi idő alatt eltávozó hő ( $\text{J dm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )

$$\phi_- = \alpha \frac{S}{V} (T - T_0)$$

ahol  $\alpha$  a fal hővezetési együtthatója,  $S$  a reaktor falának felülete,  $V$  a reaktor térfogata,  $T$  a reagáló rendszer hőmérséklete és  $T_0$  a fal hőmérséklete.  $\phi_-$  lineárisan nő a hőmérséklettel.

A hőtermelés és hőelvonás sebességének viszonya és ezen viszony hőmérséklettel való változása fogja megszabni a rendszer dinamikai állapotát.

A következő ábrában a stabilis állapothoz tartozó, stacionárius hőmérsékletet  $T_{\text{st}}$ -vel, a robbanás hőmérsékletét pedig  $T_{\text{r}}$ -rel jelöljük.

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirolízise

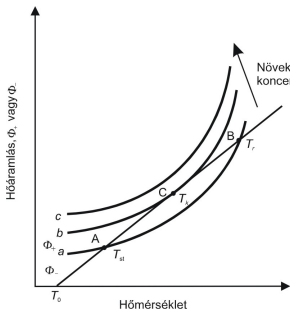
Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

**Termikus robbanás**

Elágazó reakciók



*a eset:*

ha  $T < T_{st}$ ,  $\phi_+ > \phi_-$ ,  $\Rightarrow T \rightarrow T_{st}$  (stabil)

ha  $T_{st} \leq T$ ,  $T \leq T_r$ ,  $\phi_+ \leq \phi_-$ ,  $\Rightarrow T \rightarrow T_{st}$

ha  $T > T_{st}$ ,  $\phi_+ > \phi_-$ ,  $\Rightarrow T \rightarrow \infty$  (instabil)

*b eset:*

ha  $T \leq T_{st}$ ,  $\phi_+ \geq \phi_-$ ,  $\Rightarrow T \rightarrow T_k$  (stabil)

ha  $T > T_{st}$ ,  $\phi_+ > \phi_-$ ,  $\Rightarrow T \rightarrow \infty$  (instabil)

A  $T_k$  kritikus határpontban

$$\phi_+ = \phi_- \text{ és } \frac{d\phi_+}{dT} = \frac{d\phi_-}{dT}$$

*c eset:*

$\phi_+ > \phi_-$  minden  $T$ -n: hőrobbanás

**A hőrobbanáshoz NEM kell lánreakció!**

# Elágazó reakciók

A korábban tárgyalt nyílt láncú reakciók esetén a láncfolytató lépések az egyik gyököt egy másikra cserélik fel. A folyamatban közelítőleg állandósult gyökkoncentráció alakul ki és így a reakciósebesség is közelítőleg állandó lesz.

Ezzel szemben az elágazó láncú reakciónál egy láncvivő köztitermékből két láncvivő képződik, ezért a gyökök koncentrációja, s ezzel együtt a bruttó reakció sebessége egyre növekszik. A végeredmény az ún. láncrobbanás.

*Egy példa — a durranógázreakció*



Reakció, amely alkalmas körülmények között robbanásszerűen játszódik le. A láncelágazás gyorsító hatása a következő reakciókkal értelmezhető:

Cím

Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirolízise

Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

**Elágazó reakciók**



Bruttó folyamat:  $\text{H}\cdot + \text{O}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{H}\cdot + 2\text{H}_2\text{O}$

A láncelágazási lépések miatt a *kvázistacionárius* közelítés nem mindig alkalmazható a gyökkoncentráció meghatározására, s ehelyett az összes gyökkoncentráció  $n$  (láncvivő) időbeli változását szokták elemezni és leírni.

$$\frac{dn}{dt} = i + gn - fn$$

ahol  $i$  a láncindítás sebessége,  $gn$  és  $fn$  a láncelágazás és az elsőrendű láncvégződés sebessége.

## Cím

### Láncreakciók elmélete

Bevezetés

A láncreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirólízise

Propán pirólízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók

## A sebességi egyenlet megoldása

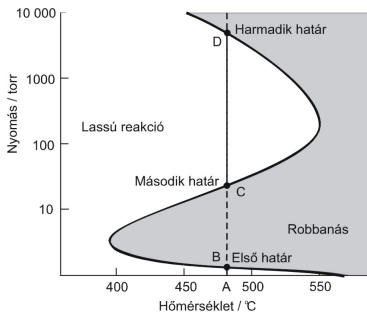
$$n = i \cdot \exp(\phi t - 1) / \phi$$

ahol  $\phi = g - f$ , az eredő elágazási tényező.

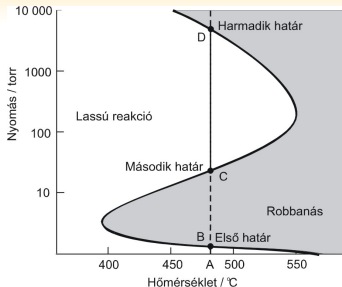
- a) Ha  $\phi > 0$ ,  $g > f$ , azaz a lánccelágazás sebessége nagyobb, mint a lánccsvégződés sebessége, azaz  $n$  értéke exponenciálisan fog nőni, robbanás következik be.

Például 700 K-en és 11 kPa-on 0,3s alatt a H $\cdot$  atom koncentrációja  $10^{15}$ -szeresére nő!

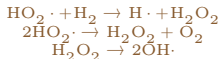
- b) b) Ha  $\phi < 0$ ,  $f > g$ , azaz a láncclezárás a domináns folyamat, s ahogy a reakció előrehalad ( $t$  nő) az exponenciális tag értéke 0-hoz tart, stacionárius állapot áll be úgy, hogy:  $n = i / |\phi|$ .



A nyomás és hőmérséklet eltérő hatással van a kétféle folyamatra (a nyomás növelésével a lánelágazási reakciók gyorsulnak, végül  $g$  nagyobb lesz, mint  $f$ ), s ez jelöli ki a hidrogén-oxigén durranógáz reakció első robbanási határát.



- ▶ A nyomás további növelése gyorsítja az összetettebb, **trimolekuláris rekombinációs reakciók** sebességét, s így belépünk a lassú reakció tartományába. A robbanás a második robbanási határ elérésekor megszűnik.
- ▶ Nagyon nagy nyomáson elérjük a harmadik, ún. termikus robbanási határt. Ennek háttérében olyan, a láncreakciót visszaállító exoterm folyamatok állnak, amelyek a gyökök falhoz való diffúziójával versengve végül is hőrobbanáshoz vezethetnek.



## Cím

### Lánreakciók elmélete

Bevezetés

A lánreakciók általános sémája

Ált. jellemzés

Hidrogén-halogén reakciók

Alkánok pirolízise

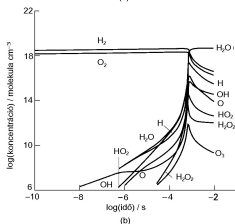
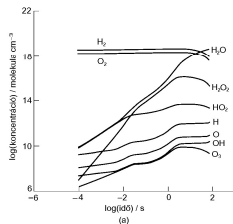
Propán pirolízise

Polimerizációs gyökreakciók

Polimerizáció

Termikus robbanás

Elágazó reakciók



A reaktánsok, a reaktív köztitermékek és termékek koncentrációjának időbeli változása jelentősen eltér a lassú reakció (felső ábra, 550 °C) és a robbanás tartományában (alsó ábra, 600 °C).

Mindkét esetben

$$[H_2] = 2,8 \times 10^{18} \text{ molekula/cm}^3$$

$$[O_2] = 2,8 \times 10^{18} \text{ molekula/cm}^3$$

A lassú folyamat és a robbanás időskálája jelentősen eltérő, a robbanás során nagyon gyorsan elfognak a reaktánsok.