

ÖSSZETETT REAKCIÓK MECHANIZMUSA II.

Láncreakciók

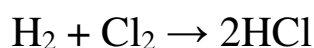
Ha egy reakciórendszerben az egyik reakciólépésben keletkező köztitermék egy következő reakcióban újabb reaktív köztiterméket hoz létre, akkor láncreakcióról, láncreakcióról beszélünk.

A láncreakciók szerkezete:

- lánccindító lépés (termolízis vagy fotolízis révén): lánccindító köztitermékek keletkezése
- láncterjedő lépés(ek): a lánccindító köztitermék új lánccindító köztiterméket hoz létre
- lánccelágazó lépés: a lánccindító köztitermék több új lánccindító köztiterméket hoz létre
- késleltető (retardációs) lépés: a lánccindító köztitermék reakciója egy korábban képződött termék molekulával
- láncclezáró (lánccletörő) lépések: lánccindítók rekombinációja
- inhibíciós lépés: inhibitor elvonja a lánccindítót, például az edény fala a gyök típusú lánccindítókat.

Példák:

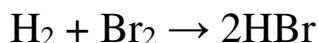
1. klórdurranógáz, kék fény inicializálásával



$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k \frac{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]^{3/2}}{[\text{Cl}_2] + k'[\text{HCl}]}$$

lépés	E^\ddagger odafelé/ $\text{kJ}\times\text{mol}^{-1}$	E^\ddagger visszafelé/ $\text{kJ}\times\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\times\text{mol}^{-1}$
$\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^\bullet$	fotodisszociáció		
$\text{Cl}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\bullet$	25	21	4
$\text{H}^\bullet + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\bullet$	11	199	-188
$\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$	lánccletörő lépés		
$\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$	lánccletörő lépés		
$\text{H}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{HCl}$	lánccletörő lépés		

2. hidrogén-bromid képződése

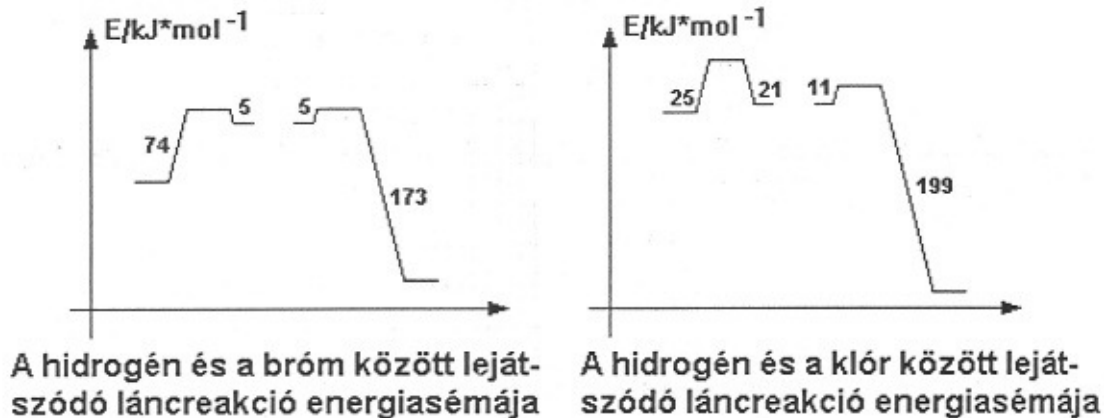


$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{[\text{Br}_2] + k'[\text{HBr}]}$$

sorszám	lépés	E^{\ddagger} odafelé/kJ×mol ⁻¹	E^{\ddagger} visszafelé/kJ×mol ⁻¹	$\Delta_r H^\circ$ /kJ×mol ⁻¹
1	$\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}^\bullet$	193	0	193
2	$\text{Br}^\bullet + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}^\bullet$	74	5	69
3	$\text{H}^\bullet + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}^\bullet$	5	173	-188
4	$\text{H}^\bullet + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}^\bullet$	retardációt előidéző lépés		
5	$\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2$	láncletörő lépés		
6	$\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$	láncletörő lépés		
7	$\text{H}^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{HBr}$	láncletörő lépés		

A két reakció energia diagramja:

ÁBRA: RM 8.24.



A Bodenstein elv használatának segítségével (a hidrogén- és brómatomokra) a táblázatbeli reakciókat figyelembe véve levezethető a kísérleti sebességi egyenlet! Ld. Atkins és RM jegyzet. Hasonlóképp zajlik a hidrogén-klorid képződése, a hidrogén-jodidé azonban egy egyszerű bimolekulás mechanizmus szerint játszódik le.

3. oxigén- és hidrogénmolekulák reakciója vízzé (durranógáz)

lépés	
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}\cdot$	láncindítás
$\text{H}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \cdot\text{O}\cdot$	láncelágazás
$\cdot\text{O}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{H}\cdot$	láncelágazás
$\text{HO}\cdot + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$	láncvivő lépés
$\text{HO}\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	lánczáró lépés
$\text{H}\cdot + \text{fal} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$	lánczáró lépés

Láncreakciók jellemzésére alkalmazott mennyiségek:

1. lánchossz= termékmolekulák száma/láncindító lépések száma
2. elágazási tényező = termék láncvivők száma/kiindulási láncvivők száma

Lánchossz az 1. és 2. példában 10^6 nagyságrendű, míg az elágazási tényező 1. A durranógáz esetén az elágazási tényező nagyobb mint 1.

A láncelágazások jelentősen felgyorsítják a reakciókat, robbanásokhoz vezethetnek.

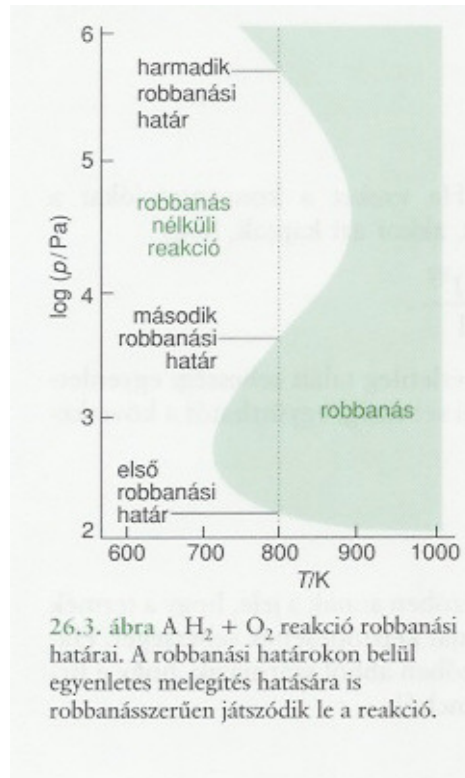
Láncreakciók – robbanások

Alaptípusai:

- lánicrobbanás: a láncvivő gyökök számának ugrásszerű növekedése miatt bekövetkező ugrásszerű reakció felgyorsulás.
- termikus robbanás: exoterm reakciók esetében a képződő hő miatt a reakciósebesség ugrásszerűen megnövekszik.

A robbanások bekövetkezése függ a rendszer hőmérsékletétől és nyomásától. A robbanási tartományok p - T diagramban ábrázolhatjuk. Ez a Szemjonov-diagram.

ÁBRA: Atkins. 26.3.



- kis nyomásokon, kis hőmérsékleteken a reakció egyenletes sebességgel zajlik (pl. láncvívők hatástalanná válhatnak a falhatás miatt)
- adott hőmérsékleten a nyomás emelésével a rendszer eléri az első robbanási határt (a láncvívők a fal elérése előtt újabb láncvívővel találkoznak, majd a lánc elágazik ...)
- a reakció újra egyenletes sebességgel zajlik a második robbanási határ fölött a hármas ütközések növekvő gyakorisága miatt: a gyökök a gázmolekulákkal nem-elágazó reakciókban vesznek részt:



- még nagyobb nyomásokon eljutunk a harmadik robbanási határhoz, a termikus robbanás határához. Ez a határ már az egyenes láncú láncreakcióknál, sőt a nem-láncreakciós mechanizmusú homogén gázfázisú reakcióknál is előfordulhat. Oka: az exoterm reakcióban keletkező hő nem tud eltávozni a rendszerből.

Néhány további fogalom:

Lángok: olyan robbanások, ahol a reagáló gázok egy lokalizált reakciózónában találkoznak. Tulajdonképpen álló robbanások jönnek létre.

Nyomáshullámok: a láng terjedését gáztömegek mozgása kísérheti, ami térben terjedő kompressziós és expanziós folyamatok keletkezésével jár.

Közönséges robbanás: a nyomáshullám terjedési sebessége néhány m/s.