

MODERN FIZIKAI KÉMIA

TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025

Dr. Bányai István, DSc, tv. egyetemi tanár
[DE TTK KI Kolloid- és Környezatkémiai Tanszék](#)
banyai.istvan@science.unideb.hu

Dr. Gáspár Vilmos, DSc, tv. egyetemi tanár
[DE TTK KI Fizikai Kémiai Tanszék](#)
gaspar.vilmos@science.unideb.hu

Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, PhD, egyetemi tanársegéd
[DE TTK KI Fizikai Kémiai Tanszék](#)
Jelenleg: [TEVA Gyógyszergyár Zrt., Debrecen](#)
csajboke@hotmail.com

Dr. Kiss Éva, DSc, egyetemi tanár
[ELTE Kémiai Intézet](#)
kisseva@chem.elte.hu

Dr. Nagy Noémi, DSc, egyetemi docens
[DE TTK KI Kolloid- és Környezatkémiai Tanszék](#)
nagy.noemi@science.unideb.hu

Dr. Póta György, CSc, egyetemi docens
[DE TTK KI Fizikai Kémiai Tanszék](#)
pota.gyorgy@science.unideb.hu

Dr. Purgel Mihály, PhD, tud. segédmunkatárs
[MTA - DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport](#)
purgel.mihaly@science.unideb.hu

Dr. Turányi Tamás, DSc, egyetemi tanár
[ELTE Kémiai Intézet](#)
turanyi@chem.elte.hu

Dr. Viskolcz Béla, CSc, tv. főiskolai tanár
[SZTE JGYPK ATI Kémiai Informatika Tanszék](#)
viskolcz@gmail.com

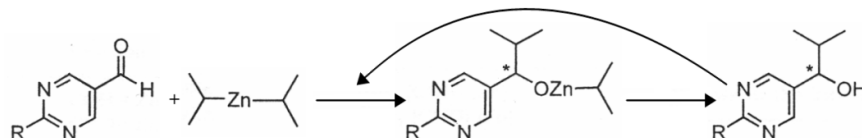
Tartalom

2. Reakciókinetika	44
2.1. Bevezetés.....	44
2.2. Reakciókinetikai alapok	45
2.2.1. Reakciósebesség, sebességi egyenlet	45
2.2.2. A kinetikai differenciálegyenletek	48
2.2.3. Direkt és inverz feladat.....	49
2.2.4. Hőmérsékletfüggés.....	50
2.2.5. Speciális reakciók: katalízis, autokatalízis	52
2.3. Különleges reakciórendszerek.....	53
2.3.1. Oszcilláló reakciók homogén oldatokban	53
2.3.2. A CSTR és jelenségei.....	61
2.3.3. Egyéb reaktortípusok.....	69
2.3.4. Reakciófrontok oldatokban, mintázatok.....	74
2.3.5. Kémiai erősítés	79
2.3.6. Égési reakciók, lángok és lángterjedés.....	84
2.3.7. A légkör kémiája.....	102
2.4. Elektrokémiai reakciók	108
2.4.1. Elektrod folyamatok kinetikája.....	108
2.4.2. Dinamikai instabilitás elektrokémiai rendszerekben	116
2.5. Reakciómechanizmusok analízise	122
2.5.1. Reakcióutak	124
2.5.2. Élettartamok és időskálák.....	125
2.5.3. Kinetikai egyszerűsítő elvek.....	128
2.5.4. Reakciómechanizmusok redukciója.....	135
2.5.5. Érzékenység- és bizonytalanságanalízis.....	139
2.6. Feladatok és megoldások	144
2.7. Animációk és videók forgatókönyve	145
2.8. Köszönetnyilvánítás	148
2.9. Jelölések	148
2.10. Irodalom	150

Calvin–Hochstim-modell reális kémiai paraméterekkel nem működik, nem vezet kémiai erősítéshez. A jelzett paramétertartományban (2.26) is gyakorlatilag az $y_{\infty}/x_{\infty} = 1$ arányt adja. Vegyük észre, hogy most egy zárt rendszerű modellt vizsgáltunk.

2.3.5.4. A Soai-reakcióról

Napjainkban nagy érdeklődést vált ki a Soai-reakció [48] (lásd 2.19. ábra), amelynek lényege, hogy a pirimidil-aldehidek alkilálásakor keletkező alkohol termék sokkal jobban katalizálja saját képződését, mint az enantiomer párját [49]. Más szóval, a katalizátorban az egyik enantiomer kis kezdeti feleslege a termékben ennek az enantiomernek sokkal nagyobb feleslegét idézi elő. A kémiai erősítés kísérleti példájáról van tehát szó.



2.19. ábra A Soai-reakció; R = H, Me, t-Bu-C≡C-; görbített nyíl: autokatalízis

A reakció mechanizmusa még vitatott, az egyik javaslatot [49] itt közöljük:



A jelölések: R és S a két optikai izomer alkohol termék, A a kiindulási aldehid, Z a dialkil-cink, RR, SS és SR pedig dimerek. A két utolsó reakció a mért adatok alapján harmadrendűnek mutatkozik. A termékeloszlásban mutatkozó enantiomer-fölöslet (enantiomeric excess, ee) az

$$ee_{\text{prod}} = \frac{[RR] - [SS]}{[RR] + [SS] + [SR]}$$

mennyiség jellemzi.

A Soai-reakcióra vonatkozó megfigyelések arra utalnak, hogy a véletlen ingadozásoknak itt fontos szerepük van. Ennek megfelelően indokolt lehet a sztochasztikus kinetikai megközelítés [50], [51], az előbbi modellben is ezt a számítási módszert alkalmazták. A kombinált sztochasztikus és determinisztikus megközelítés példája a Soai-reakcióban: [52].

2.3.6. Égési reakciók, lángok és lángterjedés

Az égési reakciók felhasználása gyorsította meg az emberiség kiemelkedését az állatvilágból. Az első emberek valószínűleg az erdőtüzek után hátra maradt lángokat táplálták akár éveken keresztül is, és csak sokkal később tanultak meg tüzet gyújtani. A tűz tette számukra lehetővé a vadállatok elriasztását, az ételek jobb elkészítését, és jobb szerszámok készítését. A görög tudományfelfogásban a tűz az egyik alapelem volt. A középkorban az alkimisták úgy gondolták, hogy szürke fémekből úgy lehet sárga aranyat csinálni, ha a fémeket lángok

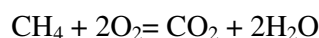
hatásának teszik ki. Ez volt az oka annak, hogy mindenféle anyagot hevítettek, és bár aranyat nem tudtak csinálni, nagyon sok olyan kémiai reakciót fedeztek fel, amelyek a mai kémiai ismereteink alapját képezik [53].

2.3.6.1. Égések és lángok

Mindenki tudja mi az égés, de minden égésre egyértelműen alkalmazható általános meghatározást nehéz találni. Minden égési reakcióban közös a jelentős hőfejlődéssel járó kémiai átalakulás. Ez kapcsol össze olyan égésnek tekintett, de kémiailag egymástól távoli folyamatokat, mint a metán égése ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), [a hidrogén–klór gázelegy lángja](#) (videó, ugrás a [forgatókönyvére](#)) ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$), vagy a termitreakció ($2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$).

A legtöbb égési reakció gázfázisban játszódik le, és gyakran egy reakciófront mozog az égés során. Az ilyen reakciókat [lángoknak](#) (videó, ugrás a [forgatókönyvére](#)) nevezik. Ha az éghető anyagot és az oxidálószeret előbb összekeverik, és ezt az elegyet égetik el, akkor előkevert lángról beszélünk. Ilyen előkevert láng a Bunsen-égő kék színű lángja, amikor a levegőszabályozó gyűrűt úgy állítjuk, hogy a lehető legtöbb levegő áramoljon be a Bunsen-égő csövébe. Ekkor a Bunsen-égő csövének tetején földgáz–levegő elegy áramlik ki, és ez az elegy ég el. A levegőszabályozó gyűrű az ellentétes állásában megakadályozza a levegő bejutását a csőbe, ekkor a cső tetején csak földgáz áramlik ki, és az égéshez szükséges oxigén oldalról áramlik a lánghoz. Az ilyen lángot nem-előkevert (régi nevén diffúziós) lángnak nevezik. Ugyancsak nem-előkevert láng a gyertya vagy a tábortűz lángja.

Az [előkevert lángok](#) (videó, ugrás a [forgatókönyvére](#)) kémiai tulajdonságait a tüzelőanyag és az oxidálószer φ ekvivalenciaaránya határozza meg. Magyarországon a földgáz túlnyomórészt metánból áll, tehát amikor földgázt égetünk, akkor nagyrészt a metán égése játszódik le. A metán tökéletes égésének a bruttó reakcióegyenlete a következő:



Ha a metánhoz a fenti kémiai egyenlet szerinti arányban adjuk az oxigént, tehát egy mól metánhoz két mól oxigént adunk, akkor az égés a valóságban is közel teljes lesz, lényegében nem marad metán és oxigén, de keletkezik egy mól szén-dioxid és két mól víz. Az ilyen elegyet sztöchiometrikus elegynek hívják, és ekkor $\varphi = 1$. Mivel a levegő 21%-a oxigén, a metán–levegő elegynél ez azt jelenti, hogy egy térfogategységnyi metánhoz közel 10 térfogategységnyi levegőt kell adni.

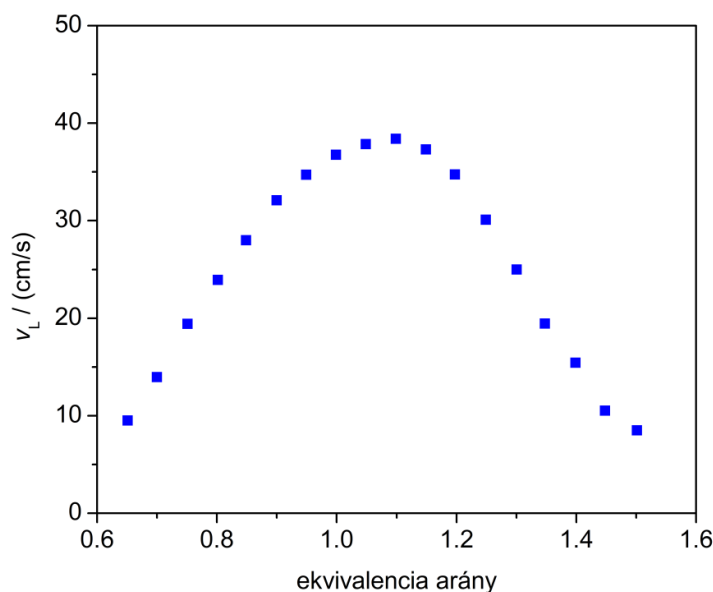
A φ ekvivalenciaarány a következőképpen számítható:

$$\varphi = \frac{(n_{\text{T}}/n_{\text{O}})}{(n_{\text{T}}/n_{\text{O}})_{\text{sztöchiometrikus}}}$$

Itt n_{T} és n_{O} a tüzelőanyag illetve az oxidálószer anyagmennyisége az elegyben, míg $(n_{\text{T}}/n_{\text{O}})_{\text{sztöchiometrikus}}$ a sztöchiometrikus elegynek megfelelő arány. Ha a fenti aránynál több oxigént adunk a tüzelőanyaghoz, akkor tüzelőanyagban szegény égésről beszélünk. Ekkor $\varphi < 1$, és a reakció lezajlását követően oxigén marad az elegyben. Ha a fenti aránynál kevesebb oxigént adunk a tüzelőanyaghoz ($\varphi > 1$), akkor tüzelőanyagban gazdag égés játszódik le, és a reakcióelegyben éghető anyag marad. Szokás azt mondani, hogy ha a metán feleslegben van ebben a reakcióban, akkor elégtelen metán marad vissza. Valójában, ha a metánmolekulák áthaladnak egy magas hőmérsékletű lángfronton, akkor elbomlanak és a metánból hidrogén és különféle olefinek keletkeznek. Tehát $\varphi > 1$ esetén igaz az, hogy a reakcióelegyben éghető anyag marad, de ez nem feltétlenül azonos a kiindulási tüzelőanyaggal.

Ha egy nagy tartályban sztöchiometrikus, homogén tüzelőanyag–oxidálószer (például metán–levegő) elegyet állítunk elő, és azt a tartály egyik fala mentén meggyújtjuk, akkor lángfront alakul ki, és ez a lángfront terjed a még elégetlen gázelegyen keresztül. Ha a hideg gázelegy szobahőmérsékletű és légköri nyomású, a gázelegy ekvivalenciaaránya pedig sztöchiometrikus, akkor egy szénhidrogén–levegő elegy lángjának jellemző terjedési sebessége 20–50 cm/s (azaz 0,7–1,8 km/h), tehát egy ilyen lángfront elől könnyen el lehetne futni. A v_L lamináris lángsebesség jól mérhető fizikai állandó, ha a lángfront bizonyos követelményeket teljesít. Az ideális lángfront végtelen nagy (hogy a széle ne befolyásolja a lángsebességet), adiabatikus (ha hőt veszít a láng, az lassítja a terjedését), sík (a kifelé haladó domború láng lassúbb, mint a sík láng) és keresztirányú áramlástól mentes. Ha ezek a követelmények teljesülnek, akkor a v_L lamináris lángsebesség csak a hideg gázelegy kémiai összetételétől, hőmérsékletétől és nyomásától függ.

A 2.20. ábra mutatja be a metán–levegő gázelegy lamináris lángsebességét a φ ekvivalenciaarány függvényében. A legtöbb szénhidrogénre, így a metánra is igaz, hogy a legnagyobb lángsebesség ahhoz az elegyhez tartozik, amelynek összetétele közel sztöchiometrikus (itt: $\varphi = 1,1$), és a lángsebesség csökken ettől az összetételtől mindkét irányba. Ha a metánkoncentráció csökken a gázelegyben, akkor előbb csökken a lángsebesség, majd hirtelen nulla lesz, tehát egy küszöb metánkoncentráció alatt nem terjed a láng. Ezt a koncentrációt alsó égési határnak (vagy alsó robbanási határnak) nevezik. Ugyanez játszódik le a metánkoncentráció növelésekor is: a lángsebesség először csökken, majd egy küszöbérték felett (felső égési vagy robbanási határ) nem lesz éghető az elegy.



2.20. ábra Metán–levegő elegy v_L lamináris lángsebessége, ha a hideg gázelegy nyomása 1 bar és hőmérséklete 298,15 K. A mérési adatok forrása Van Maaren és munkatársai közleménye [54]

A lamináris lángsebességet csak előkevert lángokra lehet értelmezni. A nem előkevert lángoknál az egyik oldalon csak tüzelőanyag (például a Bunsen-égő csövének belsejében a földgáz), a másik oldalon pedig csak oxidálószer van (például a Bunsen-égőn kívül a levegő). A láng frontja ott található, ahol a leggyorsabb az égés, tehát ahol diffúzióval közel sztöchiometrikus elegy alakulna ki.

Az égések geometriája a hétköznapi életben és az iparban általában bonyolult, gondoljunk csak a tábortűz vagy egy kályha lángjaira. Az ilyen lángokban a hőmérséklet és a koncentrációk minden időpontban három térbeli koordináta függvényeként adhatók meg (3D láng). A gyertya vagy a Bunsen-égő lángja hengersizmetrikus, tehát a lángban a

hőmérséklet és a koncentrációk két térbeli koordináta (például a magasság és a láng középpontjától mért távolság) függvényeként adhatók meg. Az ilyen lángokat térben kétdimenziós (2D) nevezik.

Geometriailag a legegyszerűbb előkevert láng az úgynevezett lapos láng. Az előkevert gázelegy ekkor egy nagyméretű, kör alakú sűrű szitán vagy porózus kerámián keresztül áramlik ki, a láng e felett ég, és a hőmérséklet és a koncentrációk jó közelítéssel egyetlen térbeli koordináta, a szita feletti magasság függvényeként adhatók meg. Ez tehát egy egydimenziós (1D) láng.

A laboratóriumokban az égéskémiai folyamatok tanulmányozásához általában a lehető legegyszerűbb térbeli elrendezést választják. Ebből a szempontból a legegyszerűbb eset a térben homogén (nulladimenziós, 0D) égési reakció. Ennek egyik megvalósítása, ha a tüzelőanyag–oxidálószer elegyet egy hengerbe töltik, és azt egy dugattyú néhány ezredmásodperc alatt összenyomja. Ezt a készüléket gyors összenyomásos berendezésnek (angolul: rapid compression machine, RCM) nevezik. Az égési reakció időskálájához képest ekkor pillanatszerűen nő meg a reakcióelegy hőmérséklete és nyomása, és ezek az értékek nem változnak meg lényegesen a robbanás kezdetéig.

Az égési reakciók kémiája több nagy területre osztható, ilyen területek például a magas hőmérsékletű égések (pl. hidrogén, szén-monoxid, metán égése) kémiája, az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció, és a nitrogén-oxidok keletkezése égések során. Ezeket a következő alpontokban röviden bemutatjuk. Nem tárgyalunk itt más, környezetvédelmi és ipari szempontból szintén fontos tématerületeket, mint például [az alkoholok égése](#) (videó, ugrás a [forgatókönyvére](#)) vagy a koromképződés.

A téma iránt részletesebben érdeklődők számára javasoljuk az égéskémia néhány alapvető tankönyvének [55], [56], [57] elolvasását.

2.3.6.2. Égés magas hőmérsékleten

Az égési reakciónál a nagyjából 900 K hőmérsékletérték fontos küszöb (a pontos küszöbhőmérséklet függ a gázelegy összetételétől és nyomásától). E küszöbhőmérséklet alatt a hidrogén, a szén-monoxid és a metán nem oxidálódik gyors láncreakcióban. E hőmérséklet felett a tüzelőanyag–oxigén elegyekben elágazásos láncreakció játszódik le, ami homogén elegyben robbanáshoz, inhomogén elegyben pedig lángterjedéshez vezet. Ezeknél az égési reakciónál a .H, .OH és :O gyökök játszanak kiemelkedő szerepet.

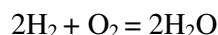
Az etán és az annál hosszabb láncú szénhidrogének esetén alacsony (kb. 600 K – 900 K) hőmérsékleten is lehetséges láncreakción alapuló oxidáció, amelynek lényege szerves hidroperoxi-vegyületek keletkezése és reakciói. Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-égés kémiai hátterét a következő alpontban tárgyaljuk részletesen.

A továbbiakban először megadjuk a [H₂–O₂ gázelegyben](#) (videó, ugrás a [forgatókönyvére](#)) lejátszódó kémiai reakciókat. Ehhez a reakciórendszerhez csak néhány további reakciót kell adni, hogy leírjuk a [nedves szén-monoxid](#) (videó, ugrás a [forgatókönyvére](#)) égését. Ha a szén-monoxid égési reakcióihoz néhány további reakciót adunk, megkapjuk a tüzelőanyagban szegény metán–oxigén elegy égési mechanizmusát, további reakciók hozzáadásával pedig rendre etán, propán, bután stb. égési mechanizmust kapunk. A magas hőmérsékletű alkánoxidáció reakciómechanizmusai tehát olyanok, mint egy [hagyma](#) vagy egy [Matrjoska-baba](#): legbelül a hidrogén–oxigén rendszer reakciói vannak, és ahhoz egy-egy újabb, elemi reakciólépésekből álló héjat adva újabb, egyre nagyobb molekulák oxidációját leíró mechanizmusokat kapunk (2.21. ábra).

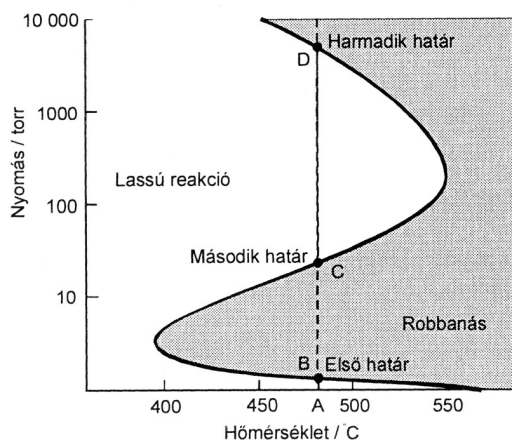


2.21. ábra A magas hőmérsékletű alkánoxidáció reakciómechanizmusai egymásba ágyazódnak

A [hidrogén–oxigén reakció](#) (videó, ugrás a [forgatókönyvére](#)) bruttó egyenlete olyan egyszerű, hogy általában ez az első kémiai egyenlet, amit az általános iskolai tanulóknak felírnak:



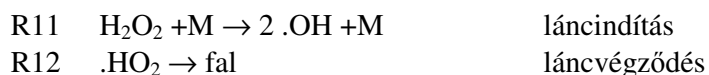
Az 1930-as években kezdték el vizsgálni, hogy egy adott hőmérsékletű és nyomású hidrogén–oxigén elegy [felrobban](#)-e (videó, ugrás a [forgatókönyvére](#))? A meglepő eredményt a 2.22. ábra mutatja.



2.22. ábra Sztöchiometrikus hidrogén–oxigén elegy robbanási határai a hőmérséklet és a nyomás függvényében. A függőleges vonal 750 K hőmérsékletéhez tartozik. Az ábra forrása Pilling és Seakins reakciókinetika tankönyve [58]

A 2.22. ábra fordított S alakú görbéjét a következő mechanizmussal lehet értelmezni [58]:

R1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{HO}_2$	láncindítás
R2	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$	láncelágazás
R3	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	láncfolytatás
R4	$\cdot\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$	láncelágazás
R5	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$	láncvégződés*
R6	$\cdot\text{H} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
R7	$\cdot\text{O} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
R8	$\cdot\text{OH} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
R9	$\cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	láncindítás*
R10	$2 \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	láncvégződés

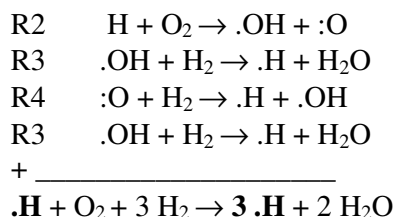


A rendszer viselkedését a legérdekesebb állandó 750 K hőmérsékleten, 0 torról növekvő nyomásokon vizsgálni. Ezeket a nyomás növekedésével változó körülményeket az ábrán függőleges egyenes mutatja. Vegyük észre, hogy a nyomástengely logaritmikus, tehát egy-egy újabb jellegzetes küszöbnyomás eléréséhez általában egy-két nagyságrenddel kell növelni a nyomást.

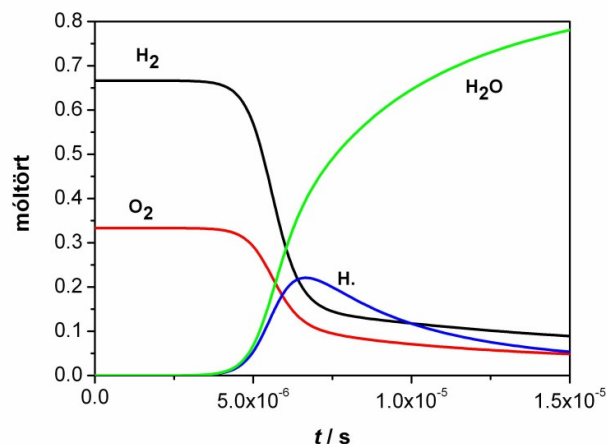
Homogén hidrogén–oxigén gázelegyben a fő lánckezdő lépés, hogy a H_2 és O_2 molekulák ütköznek egymással, és az R1 reakcióban $\cdot\text{H}$ és $\cdot\text{HO}_2$ gyökök keletkeznek. A hőmérséklet növekedésével az ütközések egyre nagyobb hányada vezet ilyen reakcióhoz. A $\cdot\text{HO}_2$ gyök reaktivitása kicsi a $\cdot\text{H}$ gyökhöz képest. A $\cdot\text{H}$ gyökök az R2 reakcióban át tudnak alakulni $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{O}$ gyökökké.

Ha olyan alacsony a nyomás, hogy a gázrészecskék (tehát molekulák vagy gyökök) ütközései közötti átlagos távolság (a közepes szabad úthossz) hasonló, mint a reakcióedény mérete, akkor a gyökök jelentős része a falon megkötődik, és emiatt láncreakció nem tud kialakulni. Ez az első robbanási határ alatti tartomány. Fontos megjegyezni, hogy a küszöbnyomás értéke függ a reakcióedény méretétől, alakjától és a falának minőségétől.

Az első és második robbanási határ között 750 K hőmérsékleten homogén elegyben robbanás játszódik le. A láncrobbanás központi reakciója az R2 reakció, mely $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{O}$ gyököket állít elő. Az R4 reakcióban az $\cdot\text{O}$ gyök $\cdot\text{H}$ és $\cdot\text{OH}$ gyökökké alakul, a keletkező $\cdot\text{OH}$ gyökök pedig az R3 reakcióban visszaalakulnak $\cdot\text{H}$ gyökökké. Lehet úgy tekinteni a hidrogénoxidáció reakcióit, hogy a $\cdot\text{H}$ a legfontosabb gyök, és az abból keletkező $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{O}$ gyökök azonnal vissza tudnak alakulni $\cdot\text{H}$ gyökökké. Ha a fenti reakciósorozat reakcióit összeadjuk látható, hogy minden $\cdot\text{H}$ gyökből gyorsan három $\cdot\text{H}$ gyök keletkezik a reakciósorozat végbemenetelével:

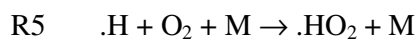


A szimuláció eredményeként kapott 2.23. ábra mutatja, hogy amíg bőségesen van H_2 és O_2 , addig a $\cdot\text{H}$ koncentrációja közel exponenciálisan növekszik. A robbanás későbbi szakaszában a H_2 és O_2 koncentrációja már kisebb, emiatt a $\cdot\text{H}$ gyök keletkezési sebessége az R3 és R4 reakciók során csökken. Ha a $\cdot\text{H}$ koncentrációja már elég nagy, akkor a gyökök rekombinációja (pl. a $\cdot\text{H} + \cdot\text{OH} = \text{H}_2\text{O}$ reakcióban) gyors. A két hatás eredőjeként a $\cdot\text{H}$ gyök koncentrációja folyamatosan csökken az időben. Hosszabb idő elteltével a H_2 , O_2 és $\cdot\text{H}$ koncentrációja nullához tart, és a kiindulási anyagokból H_2O lesz.



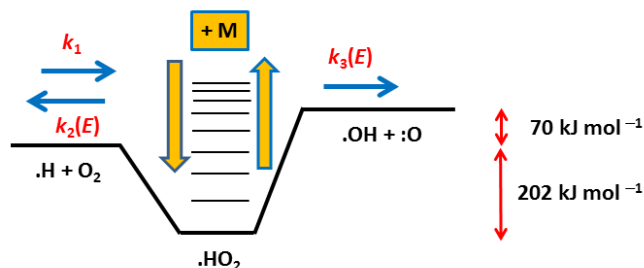
2.23. ábra A kiindulási anyagok, a végtermék és a $\text{H}\cdot$ gyök koncentrációjának változása az időben sztöchiometrikus hidrogén–oxigén elegy robbanása során

Ha a nyomást tovább növeljük, a gázelegy nem fog felrobbanni. Ennek a meglepő eredménynek az oka az R5 és R12 reakciók:



Az R5 reakció a nagyon reaktív $\text{H}\cdot$ gyököt kis reaktivitású HO_2 gyökké alakítja át, ez a gyök pedig az R12 reakciólépésben a falon megkötődik. Az R5 reakcióban az „M” tetszőleges ütközőpartnert jelenthet. Egy hidrogén–levegő elegyben az ütköző részecske leggyakrabban N_2 , H_2 , O_2 vagy H_2O -molekula, de bármely más, az elegyben jelenlevő részecske ($\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{:O}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2) is lehet. Az ütközőpartner részecske (amit szoktak „harmadik testnek” is nevezni) kémiaiilag nem változik meg. Az R5 reakciólépés sebessége növekszik az „M” koncentrációjával, tehát a nyomással, emiatt egy küszöbnyomás (a 2. robbanási határ) felett ez a reakció kerül előtérbe. Az R5 és R12 reakciók tehát eltávolítják a gázelegyből az igen reaktív $\text{H}\cdot$ gyököket, és emiatt a gázelegy nem robban fel.

Érdekes az R2 és R5 reakciókat egyetlen rendszernek tekinteni és együtt vizsgálni. A két reakció összetartozása a 2.24. ábra alapján érthető meg. A $\text{H}\cdot$ gyök és az O_2 molekula reaktív ütközésekor egy forgásilag és rezgésileg gerjesztett HO_2 részecske keletkezik. A folyamat sebességi együtthatója k_1 . Ez a gyök vagy visszaalakul $\text{H}\cdot$ és O_2 anyagfajtákká, vagy elbomlik $\text{OH}\cdot$ és $\text{:O}\cdot$ gyökökre (R2 reakció), vagy pedig ütközésekkel stabilizálódik (R5 reakció). A visszaalakulás sebességi együtthatója $k_2(E)$, az elbomlás sebességi együtthatója pedig $k_3(E)$. Az ütközések során változik (általában csökken) a gerjesztett HO_2 gyök energiaszintje, és ha az kellően alacsony lesz, akkor már nem tud egyik irányba sem tovább alakulni. A $k_2(E)$ és $k_3(E)$ jelölésekben a zárójelbe tett E betű azt mutatja, hogy ezeknek a sebességi együtthatóknak az értéke függ a HO_2 gyök energiaszintjétől.



2.24. ábra .H és O₂ részecskék ütközésekor létrejött, gerjesztett .HO₂ részecske vagy visszaalakul, vagy elbomlik .OH és :O gyökökre, vagy ütközésekkel stabilizálódik. A $k_2(E)$ és $k_3(E)$ sebességi együtthatók nagysága függ a .HO₂ részecske E energiájától. A sárga mezőben levő „+M”, valamint a felfelé és lefelé mutató sárga nyilak arra utalnak, hogy a .HO₂ gyök energiája változhat (tehát a gyök az energialétrán fel és le mozoghat), ha bármilyen részecskével ütközik

Az R2 és R5 reakciók sebességét az alábbi egyenletekkel számíthatjuk:

$$v_2 = k_2[.H][O_2]$$

$$v_5 = k'_5[.H][O_2]$$

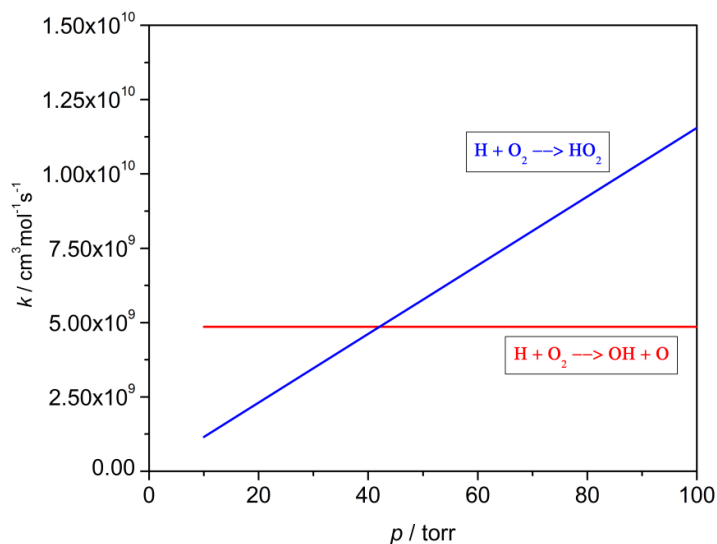
ahol k'_5 egy nyomásfüggő, látszólagosan másodrendű sebességi együttható, amely a megfelelő k_5^0 és k_5^∞ alacsony, illetve magas nyomású határértékből számítható ki. A k_2 , k_5^0 és k_5^∞ sebességi együtthatók értékét adott T hőmérsékleten a $k = A T^n \exp(-E/RT)$ [kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel](#) lehet számítani, míg a k'_5 értéke adott nyomáson (tehát adott M koncentrációnál) a következő egyenletekkel számítható, ahol a P_r mennyiség neve redukált nyomás.

$$P_r = \frac{k_5^0[M]}{k_5^\infty}$$

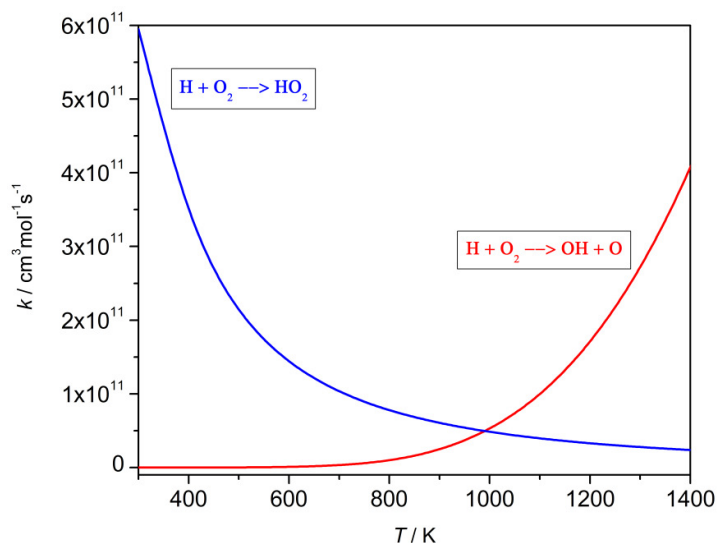
$$k'_5 = k_5^\infty \left(\frac{P_r}{1+P_r} \right)$$

Tekintsük a reakciók Arrhenius-paramétereit [59] és [60] alapján: az R2 reakció Arrhenius-paramétere: $A = 3,003 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n = 0,965$, $E/R = 6158 \text{ K}$; az R5 reakció alacsony nyomású határérték sebességi együtthatója Arrhenius-paramétere: $A = 7,856 \cdot 10^{18} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $n = -1,100$, $E/R = 0 \text{ K}$, míg a megfelelő magas nyomású határérték Arrhenius-paraméterek: $A = 4,65 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n = 0,44$, $E/R = 0 \text{ K}$. Ezeket a sebességi együtthatókat felhasználva a 2.25. ábra és a 2.26. ábra adódik. A 2.25. ábra azt mutatja, hogy állandó hőmérsékleten (itt a 2.21. ábra függőleges vonalának megfelelő hőmérsékleten) a nyomás növekedésével az R2 és R5 reakciók közötti arány eltolódik az R5 reakció irányába, tehát a termék elsősorban a kis reaktivitású .HO₂ gyök lesz.

Igaz-e minden esetben, hogy magasabb hőmérsékleten a kémiai reakciók gyorsabbak? Ez összetett reakciórendszerekre sokszor nem igaz (erre példa lesz a szénhidrogének alacsony hőmérsékletű oxidációja), de gyakran még elemi reakciókra sem igaz. Az R5 reakció sebességi együtthatója például csökken a hőmérséklet növekedésével, míg az R2 reakcióé növekszik. Mint a 2.26. ábra mutatja, a két görbe $T = 1000 \text{ K}$ hőmérséklet közelében metszi egymást, ha a nyomás $p = 1 \text{ atm}$. A küszöbértéknél alacsonyabb hőmérsékleten nem következik be robbanás, mert ezen a hőmérsékleten a láncelágazást indító R2 reakció lassú, a lánclezáró R5 reakció pedig gyors. Ha azonban a hőmérséklet 1000 K feletti, akkor éppen fordítva a láncelágazást indító R2 reakció gyors, a lánclezáró R5 reakció pedig lassú és bekövetkezik a láncrobbanás.



2.25. ábra Az R2 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$) és R5 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$) reakciók k_2 és k_5' sebességi együtthatóinak nyomásfüggése $T = 750 \text{ K}$ hőmérsékleten (N_2 ütközőpartner feltételezésével)



2.26. ábra Az R2 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$) és R5 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$) reakciók k_2 és k_5' sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggése $p = 1 \text{ atm}$ nyomáson

Ha állandó 750 K hőmérsékleten tovább növeljük a nyomást, újra robbanási tartományba jutunk a harmadik robbanási határ átlépésével. Ebben a tartományban fontos, hogy az R9 és R10 reakciókban a $\cdot\text{HO}_2$ gyökök H_2O_2 -dá alakulhatnak, a hidrogénperoxid pedig a nyomásfüggő R11 reakcióban, magas nyomáson gyorsan elbomlik, és nagy reaktivitású $\cdot\text{OH}$ gyököket termel.

Noha a hidrogén égése az egyik első olyan kinetikai rendszer volt, amely mechanizmusának főbb lépéseit korán felderítették, ezt a reakciót napjainkban is intenzíven vizsgálják. Ennek oka a hidrogén reakciómechanizmusának nagy gyakorlati jelentősége. A legnagyobb hordozórakéták, mint a [Saturn V](#), az [Enyergija](#) és az [űrsiklók fő hajtóművei](#) mind hidrogénnel és oxigénnel üzemeltek. Hidrogén gyakran keletkezik ipari balesetek során és a hidrogén – levegő elegy gyulladási határainak pontos ismerete szükséges ahhoz, hogy a létrejövő gázelegy robbanását elkerüljék. A globális felmelegedés csökkentése érdekében korlátozni

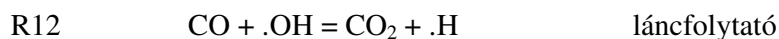
kell a széndioxid légkörbe jutását. Ennek egyik módja lehet a hidrogénnek, mint üzemanyagnak és tüzelőanyagnak a fokozott alkalmazása. A fenti okok mellett a hidrogén égése vizsgálatának fő oka, hogy pontosabban meg akarják ismerni a hidrogén égési mechanizmusában szereplő elemi reakciók sebességi paramétereit. Mint hamarosan látni fogjuk, ezek az elemi reakciók a szénmonoxid és minden szerves anyag magas hőmérsékletű égésénél jelentős szerepet játszanak.

Az utóbbi 10 évben több kutatócsoport, egymástól függetlenül közölt újabb és újabb reakciómechanizmusokat a hidrogén égésének leírására (l. például [61], [62], [63], [64]). Ezek a mechanizmusok ugyanazokat a reakciólépéseket tartalmazzák, de az alkalmazott sebességi paraméterek egymástól különbözők, emiatt az egyes mechanizmusokkal különböző szimulációs eredményeket lehet számítani. A fenti 12 reakciólépés csak a folyamatok minőségi megértéséhez elegendő, a mérési adatok mennyiségi leírása 26 elemi reakcióból álló részletesebb reakciómechanizmust kíván meg.

Az eddigiekben mindig csak homogén robbanásokról volt szó, de a vázlatos reakciómechanizmus és a 2.26. ábra alapján az egydimenziós hidrogénláng terjedése is könnyen megérthető. Egy nagy térfogatot képzeletben megtöltünk sztöchiometrikus hidrogén–oxigén eleggyel, majd ezt a teret homogénnek tekintett rétegekre osztjuk fel úgy, hogy a legszélső rétegben már lezajlott a reakció (itt magas a hőmérséklet és magasak a gyökkoncentrációk), míg kezdetben a többi rétegben a gázelegy szobahőmérsékletű és a gyökkoncentrációk nullák. A [láng terjedését](#) (animáció, ugrás a [forgatókönyvére](#)) a hődiffúzió és a gyökök diffúziójának együttes hatása okozza. A .H gyökök gyorsan (a többi gyöknél gyorsabban) diffundálnak a legszélső rétegből a mellette levő gáztérbe, de ekkor még nem következik be robbanás, mert a hideg gáztérbe érkező .H gyökök nem reaktív .HO₂ gyökké alakulnak az R5 reakcióban (2.26. ábra). A szélső gázelegy azonban felmelegíti a mellette levő gáztérbe, ekkor már az oda diffundáló .H gyökök az R2 reakcióval láncrobbanást váltanak ki, és ebben a rétegben is megnövekszik a hőmérséklet és a gyökkoncentráció. Ez kiváltja a mellette levő gáztér felmelegedését, majd felrobbanását is, és így a lángfront képes továbbhaladni. Semmiképpen nincs szó arról, hogy az eredetileg homogén reakcióelegy egyszerre robbanna fel. Viszonylag lassú a lángfront terjedése, mert a sebességmeghatározó a szomszédos gáztér felmelegedése a küszöbhőmérsékletnél magasabb hőmérsékletértékre.

A lángok terjedése lényegében azonos a 2.3.4. pontban leírt reakciófront terjedéssel, amikor is a gerjeszthető rendszerben az autokatalizátor diffúziója határozta meg a reakciófront terjedését. A lángok esetén a hődiffúzió és legalább egy gyök diffúziójának is be kell következnie.

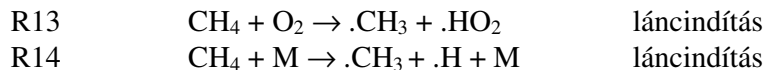
A száraz szén-monoxid nem ég, és a $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ reakció nem játszódik le, ha a kiindulási reakcióelegy nem tartalmaz valamilyen formában hidrogént. Azt tapasztalták ugyanakkor, hogy ha a szén-monoxid–oxigén elegy akár nyomnyi mennyiségben is tartalmaz vizet, hidrogént, vagy valamilyen szénhidrogént, akkor élénk égési reakció játszódik le. A [nedves szén-monoxid égése](#) (videó, ugrás a [forgatókönyvére](#)) során a reakció kezdetekor keletkező .H gyökök mennyisége a fenti, R2, R3, és R4 reakciók során megnövekszik és ezzel az .OH gyökök koncentrációja is megnő. A CO elsősorban az alábbi reakcióval alakul át széndioxidá:



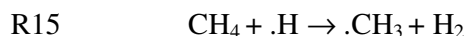
Ez a láncfolytató lépés a gyökök számát a reakcióelegyben nem csökkenti, a keletkező .H gyök pedig az R2, R3, és R4 reakciók útján gyorsan visszaalakul .OH gyökké. Ez az oka annak, hogy a szén-monoxid–oxigén elegy robbanásához elegendő nyomnyi mennyiségű hidrogén jelenléte is.

A metán égésének leírásához csak folytatni kell a hidrogén és a szén-monoxid égésének leírását. Ha a metán–oxigén elegy tüzelőanyagban szegény, akkor a következő reakciók játszódhatnak le.

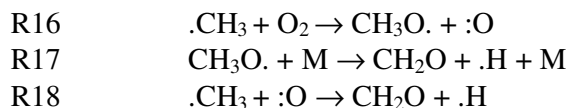
Az első lépés a $\cdot\text{CH}_3$ gyök keletkezése CH_4 -ból. Homogén robbanásnál ez következő reakciólépések útján valósul meg:



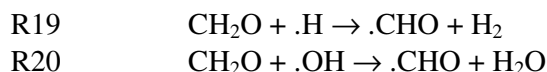
Metánlángnál a CH_3 gyökök fő forrása a metánmolekula reakciója a szomszédos gázrétegből diffundáló $\cdot\text{H}$ gyökkel:



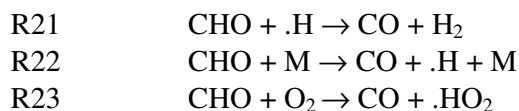
Az R13 – R15 reakciókban keletkező $\cdot\text{CH}_3$ gyök reagál és formaldehid keletkezik belőle:



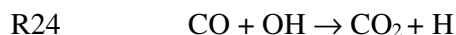
A következő lépés $\cdot\text{CHO}$ keletkezése CH_2O -ból:



CO keletkezése $\cdot\text{CHO}$ -ból:



CO_2 keletkezése CO-ból:



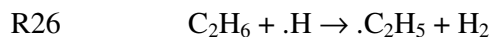
A oxidációs lánc tehát a következő anyagfajtákon keresztül megy végbe: CH_4 , CH_3 , CH_2O , CHO , CO , CO_2 . Ezekben az anyagfajtákban a szén oxidációs száma rendre -4 , -3 , 0 , $+1$, $+2$ és $+4$, tehát a reakció előrehaladása során egyre oxidáltabb anyagfajták keletkeznek.

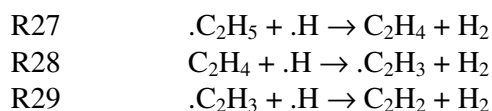
A fenti folyamatokban az átalakulást általában a kis gyökök ($\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$) reakciói idézik elő, ezek a gyökök pedig autokatalitikus folyamatban az R2, R3 és R4 reakciók során keletkeznek.

Sztöchiometrikus és tüzelőanyagban gazdag lángban a fenti reakciók mellett az úgynevezett „C2-reakciólánc” játszódik le, aminek az első lépése az etán keletkezése:



A keletkező etán H-atommal reagálva továbbalakul:





Az R26 – R29 reakciókhoz hasonló hidrogénelvonó reakciósorozatban vehetnek részt az $\cdot\text{OH}$ és $\cdot\text{O}$ gyökök is. Végül minden esetben etin (acetilén) keletkezik, amely elbomlik:



A keletkező $\cdot\text{CH}$ gyökből CO majd CO_2 lesz.

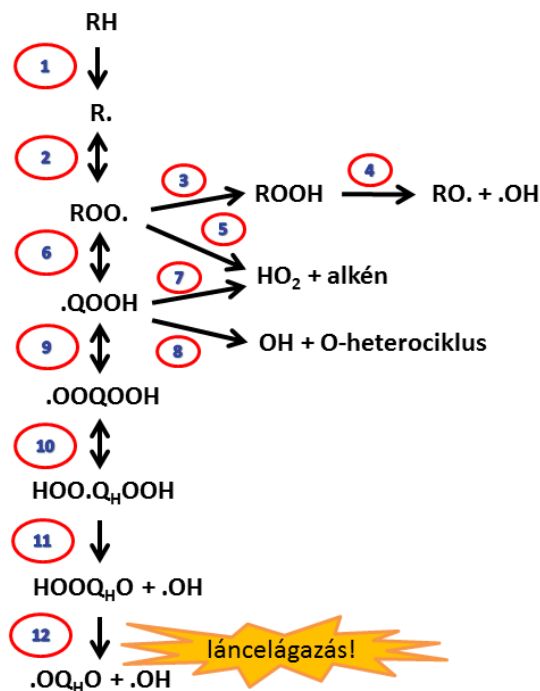
A fenti reakciósorozat már leírja az etán magas hőmérsékletű égését is. Hasonló reakciólépéseket lehet felírni a több szénatomot tartalmazó szénhidrogének magas hőmérsékletű égésének leírásához.

2.3.6.3. Égés alacsony hőmérsékleten

Ha a kezdeti hőmérséklet nagyjából 900 K alatti, akkor a szénhidrogén–oxigén elegy nem képes a fenti reakciólépések útján felrobbanni, mert ekkor a hidrogén–oxigén elemi reakciók nem tudnak elágazó láncreakcióban elegendő mennyiségben gyököket termelni. Nagy volt a meglepetés amikor kiderült, hogy a metánon kívül a többi alkán alacsonyabb hőmérsékleten is képes elágazó láncreakcióban oxidálódni. Az ehhez kapcsolódó jelenséget lángok esetén hideg lángnak hívják, ha pedig a „hideg gyulladás” a hőmérséklet emelkedésével átmegy a szokásos magas hőmérsékletű gyulladási folyamatba, a kettőt együtt kétlépcsős gyulladásnak nevezik.

Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció kémiai érdekességnek tűnik csupán, valójában azonban az autógyárak érdeklődésének középpontjában áll. Ha ugyanis Diesel-olaj–levegő elegyet megfelelően gyorsan összenyomnak, akkor a kompresszióhoz okozta hőmérsékletemelkedés először beindítja a Diesel-olaj alacsony hőmérsékletű oxidációját, ami átmegy a Diesel-olaj magas hőmérsékletű égésébe. A benzinmotorok esetében az alacsony hőmérsékletű gyulladás egy nem kívánt jelenség, amely a motorok úgynevezett kopogását okozza. Kopogás esetén a forró hengerben a friss benzin–levegő elegy is képes begyulladni az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidációs mechanizmussal, még mielőtt a gyertyával indított lángfront odaérne. A kopogás megakadályozása fontos szempont autómotorok és motorhajtó üzemanyagok tervezésénél.

Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció főbb reakcióútjait a 2.27. ábra foglalja össze.

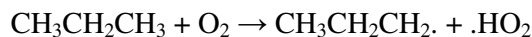


2.27. ábra Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció főbb reakcióútjai

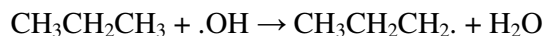
A legjellemzőbb reakciókat [65] nyomán a propán példáján követjük. A reakciók számozása megfelel a 2.27. ábra szerinti számozásnak.

(1) *Lánckezdés:*

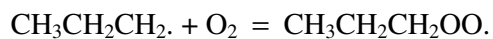
Propán–levegő elegyben a lánckezdő lépés a következő, nagyon lassú reakció:



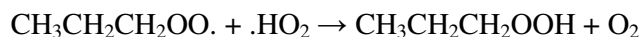
A reakció során később OH-gyökök keletkeznek, és azok gyorsabban termelik a propilgyököt:



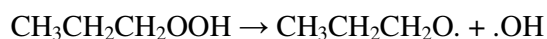
(2) *Alkil-peroxi gyökök keletkezése az alkilgyökökből:*



(3) *Alkilhidroperoxid keletkezése:*

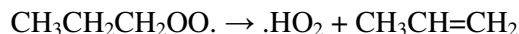


(4) *Az alkilhidroperoxid elbomlik és OH-gyök keletkezik:*

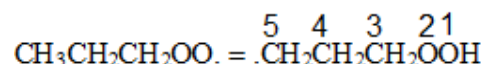


A (3) és (4) reakciók a kevésbé reaktív $\cdot\text{HO}_2$ gyököt nagyon reaktív $\cdot\text{OH}$ gyökké alakítják át, és így gyorsítják az oxidációs folyamatot.

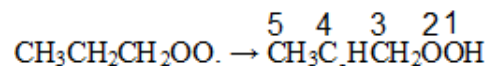
(5) HO_2 -gyök és alkén is képződhet az alkilperoxi gyökökből:



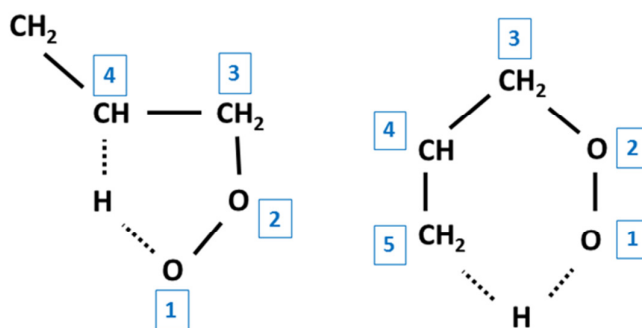
(6) A *belső (intramolekuláris) hidrogénatom-absztrakció* (hidrogénatom-lehasítás) a reakciólánc legfontosabb lépése. Ennek során az OO $\cdot$ csoport megszerzi a szénhidrogén-lánc egyik hidrogénatomját, például:



A reaktáns feletti számok a lánc atomjainak hagyományos számozását mutatják. Ennek megfelelően ez egy 1,5-hidrogénatom-átadás, aminek során [az átmeneti állapot egy hattagú gyűrű](#) (animáció, ugrás a [forgatókönyvére](#)). Lehetséges az is, hogy az $\cdot\text{OO}$ -csoport a 4-es szénatomról vesz le egy hidrogént:



Ez egy 1,4-hidrogénatom-átadás, aminek során az átmeneti állapotban öttagú gyűrű keletkezik. A 2.28. ábra bemutatja az 1,4- és 1,5-hidrogénatom-átadás átmeneti állapotát.



2.28. ábra Az 1,4- és 1,5-hidrogénatom-átadás átmeneti állapota

Az 1,3-hidrogénatom-átadás jelentősége sokkal kisebb, és nagyon ritka az 1, n -hidrogénatom-átadás, ha $n > 5$. Ennek okát többféleképpen lehet megvilágítani.

Az egyszerűen érthető magyarázat szerint az öttagú és a hattagú gyűrűkben kicsi a gyűrűfeszülési energia, így ezek kialakulása viszonylag kis energiát igényel. Négytagú gyűrű képződéséhez (ami az 1,3-átmenetnek felelne meg) már jelentős energia kell, ezért ez a reakció nagyon lassú. Ez azonban nem indokolja, miért kevés az 1,6- és 1,7-átmenet, hiszen a megfelelő gyűrűfeszülési energiák itt is kicsik, tehát az ezeknek megfelelő gyűrűk keletkezése is kis energiabefektetést igényel. Ez utóbbinak az az oka, hogy az alkilperoxi-gyök láncának véletlen mozgása során az OO csoporton levő párosítatlan elektron egyre kisebb eséllyel találkozik távolabbi szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatommal, tehát a hidrogénatom leszakítása nagy távolságról egyre kevésbé valószínű.

A fejlett fizikai kémiai gondolkodású olvasó számára a magyarázat az, hogy a kis gyűrűs átmeneti állapot a viszonylag nagy energiáját miatt kevésbé kedvezményezett, míg a nagy gyűrűs átmeneti állapot elérését az átmeneti állapotot jellemző nagy entrópiájú konfiguráció nehezíti meg.

Végül egy magyarázat **élénk fantáziájú emberek** számára. A kecskénk egy kötéllel van kikötve, és bár odadobtunk neki egy káposztát, de azt nem látja a sűrű gazban (2.29. ábra). Rövid vagy hosszú kötél esetén találja-e meg biztosabban a káposztát? Ha a kötél túl rövid és nem engedi a kecskét a káposztához, akkor a kecske éhen marad (energiáját). Ha kötél több száz méteres, akkor lehet hogy sok bolyongás után sem találja meg a kecske a káposztát (entrópiáját).

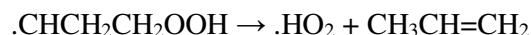
Látható, hogy az intramolekuláris hidrogénabsztrakció sebessége nagyon függ a szénhidrogén szerkezetétől. Ha egy szénhidrogénnek hosszú egyenes lánc van (pl. *n*-heptán), akkor kevés hidrogénatom van az OO-csoport számára elérhető közelségben, és a hidrogénátadási reakciólépés lassú. Ha a szénhidrogén erősen elágazó (pl. izooktán), akkor sok hidrogénatom kerülhet a .OO-csoport közelébe úgy, hogy 5- vagy 6-tagú gyűrű keletkezik az átmeneti állapotban, emiatt a reakció gyors lesz.

Az üzemanyagok kopogási tulajdonsága az üzemanyag-elegyet alkotó szerves vegyületek minőségétől és koncentrációjától függ. A 95-ös oktánszámú benzin kopogási tulajdonságai megegyeznek egy 95 mól% izooktánból és 5 mól% *n*-heptánból álló elegy kopogási tulajdonságaival. Az üzemanyagok oktánszámát kísérletileg határozzák meg, és jelenleg nem lehet az összetétel alapján kiszámítani, mert a 2.27. ábra bemutatott összes reakciólépés sebessége jelentős mértékben és pontosan nem ismert módon függ a megfelelő szerves molekula szerkezetétől.



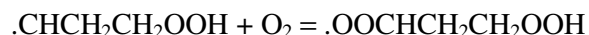
2.29. ábra Kecske és káposzta sűrű gazban

(7) – (8) A keletkező alkil-hidroperoxi gyök elbomolhat .HO₂ és alkén (7), vagy OH-gyök és egy O-heterociklusos vegyület (8) termékek keletkezése mellett:

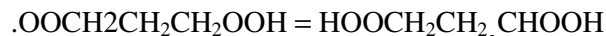


Mivel a HO₂-gyök igen kevésbé reaktív nagyjából 900 K alatt, a (7)-es reakció lánczáró lépésnek tekinthető, míg a (8)-as reakció a reaktív OH-gyök keletkezése miatt láncfolytató. E két reakció relatív sebessége jelentősen befolyásolja a különféle szénhidrogének gyulladási idejét.

(9) Az alkil-hidroperoxi gyök reagálhat molekuláris oxigénnel:

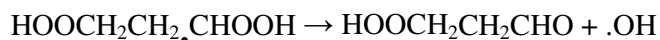


(10) Második belső hidrogénatom-elvonás: A létrejövő újabb $\cdot\text{OO}$ -csoport is képes egy hidrogénatomot leszakítani a molekula belsejéből, a (6) reakcióhoz hasonló módon:

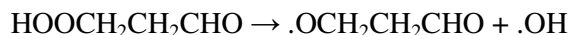


A termékmolekulán jelöltük, hogy az oxigénatom melletti szénatomra került a párosítatlan elektron.

(11) OH-gyök kihasadással átalakul a keletkezett molekula és egy keto-hidroperoxid keletkezik:

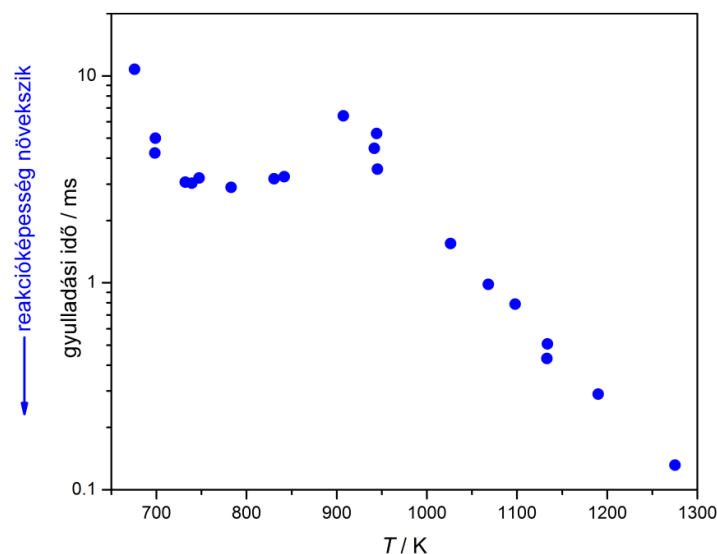


(12) A keto-hidroperoxid elbomlik és újabb OH gyök keletkezik:



Az utolsó két reakciólépés összesen 2 OH gyököt termel, ami végül is az egész (1)–(12) reakcióláncot elágazó láncú láncreakcióvá teszi. Ez lehetővé teszi a szénhidrogén–levegő elegyek felrobbanását 900 K alatti hőmérsékleten is.

Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció legérdekesebb jelensége a negatív hőmérsékleti együtthatójú (angolul: negative temperature coefficient, NTC) tartomány létezése. Adiabatikus körülmények között megmérték a sztöchiometrikus, homogén, $p = 13,5$ bar nyomású n-heptán–levegő elegy felrobbanásáig eltelt időt az elegy kezdeti hőmérsékletének függvényében. Ez az úgynevezett gyulladási idő nagyjából 10 ezredmásodpercről 0,1 ezredmásodpercre csökken (tehát az elegy reakcióképessége növekszik), ha a hőmérséklet 650 K-ről 1300 K-re növekszik (2.30. ábra). Azt találták azonban, hogy az elegy reakcióképességének növekedése nem monoton, az oxidációs reakció sebessége csökken a ≈ 750 K – ≈ 900 K hőmérséklettartományban. Ennek a viselkedésnek az oka, hogy a ≈ 650 K – ≈ 750 K hőmérséklettartományban a hőmérséklet növekedésével egyre gyorsabb az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció. Ennél magasabb hőmérsékleten azonban (≈ 750 K – ≈ 900 K) a 2.27. ábra szerinti (2), (6), (9), és (10) egyensúlyi reakciók a reaktánsok felé tolódnak el, és emiatt a (11) és (12) láncelágazáshoz vezető reakciók sebessége lecsökken. Nagyjából 900 K felett a magas hőmérsékletű, a $\cdot\text{H} + \text{O}_2 = \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ reakciólépésen alapuló láncelágazásos reakció veszi át a főszerepet a n-heptán oxidációjában, amelynek hőmérsékletfüggése újból pozitív.



2.30. ábra Sztöchiometrikus, $p = 13,5$ bar nyomású n-heptán–levegő elegy gyulladási ideje az elegy kezdeti hőmérsékletének függvényében. A mérési adatok forrása Ciezki és Adomeit cikke [66]

A negatív hőmérsékleti együtthatójú (NTC) tartomány létezésének több érdekes következménye van. Adiabatikus rendszerben 650 K-tól indulva a hőmérséklet előbb lassan növekedik, majd a hőmérséklet hirtelen megszalad. A hőmérséklet 750 K felett újra lassan növekszik, majd 900 K felett újra felgyorsul a hőmérséklet növekedése. Ezt a jelenséget kétlépcsős gyulladásnak nevezik. Megfelelően beállított hőelvonás esetén egy n-heptán–levegő rendszer sokáig tartósan 750 K körül, az alacsony hőmérsékletű oxidáció tartományában tartható.

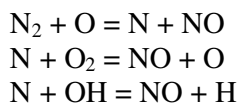
2.3.6.4. Nitrogénoxidok képződése

A nitrogénoxidok közül nitrogén-monoxid (NO) és dinitrogén-oxid (N_2O) keletkezhet égési folyamatok során. Nitrogén-dioxid (NO_2) közvetlenül nem keletkezik égések során, de a légkörbe kijutva a NO gyorsan oxidálódik NO_2 -dá (l. a 2.3.7.2. alpontot). [A \$N_2O\$ üvegház-hatású gáz](#), emiatt cél lenne a kibocsátásának csökkentése. Közvetlenül még több kárt okoz a légkörbe kerülő NO, hiszen ez a fotokémiai szmog képződéséhez szükséges egyik anyag. A savas eső egyik fő alkotórésze is a főképpen NO-ból keletkező HNO_3 .

Az égések során a NO alapvetően öt úton keletkezhet [67]:

1. Termális, avagy Zeldovics-féle NO-képződés:

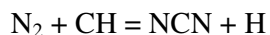
Magas hőmérsékleten a következő reakciók útján keletkezik a NO:



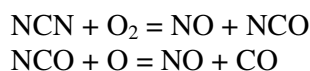
Ezt a reakcióutat [Jakov Boriszovics Zeldovics](#) javasolta 1939-ben, és sokáig ezt tartották az égési NO-képződés egyetlen módjának. Az első reakció aktiválási energiája nagy, emiatt ez a reakció csak magas hőmérsékleten számottevő. A lángfront mögött kellőképpen magas a hőmérséklet, és itt az O-atom koncentráció is nagy, emiatt itt gyors a Zeldovics-féle NO-képződés.

2. Prompt, avagy Fenimore-féle NO-képződés:

Fenimore 1971-ben kísérletileg kimutatta [68], hogy szénhidrogén lángokban a lángfront előtt is sok NO képződik. Az így talált NO előbb jelent meg, mint arra a Zeldovics-féle reakciók alapján számítottak, ezért ezt az utat prompt (hirtelen) NO-képződésnek nevezték el. Az utóbbi években tisztázták, hogy a kulcsreakció a következő:



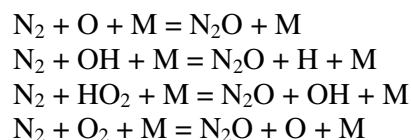
A keletkező NCN gyors reakciólépéseken keresztül végül NO-dá alakul. Ilyen reakciók például a következők:



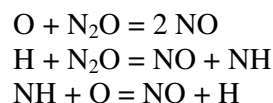
A prompt NO-képződés magas hőmérsékleten sokkal lassabb, mint a termális NO-képződés, azonban közepes hőmérsékleten, szénhidrogénben gazdag lángokban ez a fő NO-képződési út.

3. NO képződése N_2O -on keresztül:

A következő reakciólépések során a levegő nitrogénjéből N_2O keletkezik:



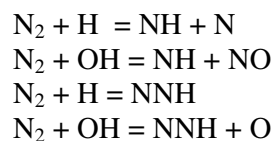
A keletkező N_2O egy része a légkörbe jut, másik részéből NO keletkezik:



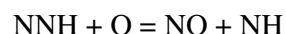
Tüzelőanyagokban szegény és alacsony hőmérsékletű lángokban fontos ez a reakcióút, mert itt a termális és a prompt NO-képződés szerepe is kicsi. Az N_2O keletkezési reakciólépések sebessége és így fontossága is jelentősen növekszik a nyomás növekedésével. Emiatt ez a reakcióút fontos nagy nyomású égési rendszerekben.

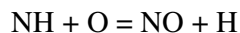
4. NO képződése NNH-n keresztül:

Egy további NO-képződési reakcióút kezdete a levegő nitrogénjének reakciója H és OH gyökökkel:



A keletkező NNH és NH gyökökből végül NO keletkezik:





Ez a reakcióút fontos olyan körülményeknél, ahol a kis gyökök (O, H, OH) koncentrációja nagy.

5. NO képződése a tüzelőanyag nitrogénjéből:

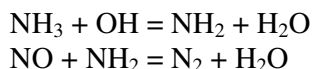
A szén és a kőolaj sok szerves nitrogénvegyületet (aminok, N-heterociklusok) tartalmazhatnak. Ezek nitrogéntartalmának jelentős része végül a levegőbe kerül NO formájában. A szén és a kőolaj égésénél keletkező NO-nak akár 50-80%-a is származhat a tüzelőanyagban levő szerves nitrogénvegyületekből.

Látható, hogy számos úton keletkezhet NO az égések során. Szerencsére több olyan kémiai módszer is van, amivel a NO visszaalakítható N_2 -né még az égetőberendezésen belül, vagy a füstgázban. Néhány ilyen módszer a következő:

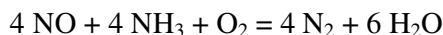
a) A kazán felső részében levő forró gázokba metánt kevernek, és a keletkező CH, CH_2 és CH_3 gyökök hatására a NO redukálódik. Ezt a NO-csökkentési eljárást szekvenciális vagy lépcsős tüzelésnek hívják.

b) NO átalakítása N_2 -né heterogén katalizátor felületén (pl. katalizátoros autókban).

c) NO redukálása úgy, hogy ammóniát adnak a füstgázhoz („Thermal De-NOx” folyamat). Ennek kulcslépései:



A folyamat bruttó egyenlete:



Az eltávolítandó NO-dal azonos mólarányban kell tehát az ammóniát adagolni kis oxigénfeleslegnél, és a folyamatban rendkívül környezetbarát módon csak N_2 és víz keletkezik.

Az utóbbi évtizedben csaknem minden égési berendezésnél (autómotorok, kazánok) elkezdtek alkalmazni a NO-kibocsátás csökkentésének valamilyen módját, emiatt ezeknek a berendezéseknek a működése most már sokkal kevésbé terheli a környezetet.

2.3.7. A légkör kémiája

E pont témája a légkör kémiája. Az itt leírtak többsége minden ember általános műveltségének része kell, hogy legyen, már csak azért is, mert hetente jelennek meg hírek az újságokban és az internetes portálokon az ózonlyukról és a városok levegőszennyezettségéről. Ezek a hírek csak a légkörkémiá alapvető folyamatainak ismeretében érthetők meg.

A Föld légköre több, jelentősen eltérő jellemző hőmérsékletű, nyomású és kémiai összetételű zónára osztható [69]. A Föld felszínétől 7–20 km magasságig tart a troposzféra. A réteg magassága a földrajzi szélességtől függ, a sarkok felett a legalacsonyabb, az egyenlítő felett a

legmagasabb. A troposzférában a hőmérséklet a magassággal csökken, mert a hő fő forrása a földfelszín által elnyelt napsugárzás. Magyarországon például a jellemző felszíni hőmérséklet tavasszal kb. 17 °C (290 K) és ez 15 km magasságig kb. –53 °C-ra (220 K) csökken. Mivel a troposzférában a meleg levegő van alul, a hideg levegő pedig felül, a troposzférát a gyors függőleges keveredés jellemzi.

A sztratoszféra a troposzféra tetejétől a Föld felszínétől számított kb. 50 km magasságig tart. A sztratoszférában a hő forrása az, hogy a sztratoszféra legfelsőbb rétegeiben az ózonmolekulák elnyelik a nap rövidebb hullámhosszú ultraibolya (UV) sugárzását, ezzel az ózonmolekulák rezgési-forgási energiaállapotai gerjesztődnek, és ez az energia végül a gáz hőenergiájává alakul. Ez a hőforrás növekszik a magasság növekedésével, hiszen a sztratoszféra magasabb rétegeiben az UV-sugárzás intenzitása nagyobb, mivel annak még csak kisebb része nyelődött el. A sztratoszférában emiatt a hőmérséklet növekszik a magassággal, jellemzően –53 °C-tól (220 K) –3 °C-ig (270 K).

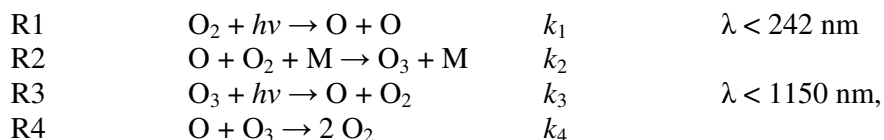
A Föld légkörének további, magasabban fekvő rétegei is vannak, amelyekkel itt most nem foglalkozunk, mert a mindennapi emberi életre a troposzféra és a sztratoszféra kémiai folyamatai vannak a legnagyobb hatással.

2.3.7.1. A sztratoszféra kémiája

A sztratoszféra kémiája viszonylag egyszerű, mert a bioszféra által a felszínen kibocsátott nagyobb szerves vegyületek nem tudnak feljutni jelentősebb mennyiségben a sztratoszférába. A sztratoszféra kémiáját emiatt a kis szerves vegyületek reakciói határozzák meg.

[Gordon M. B. Dobson](#) angol kutató 1924-ben az Oxfordi Egyetemen javasolt egy módszert a légkör teljes ózommennyiségének mérésére. Talált egy olyan UV-hullámhosszat (305 nm) a Nap spektrumában, ahol a légköri ózon erősen elnyeli az UV-fényt és egy ahhoz közeli másik hullámhosszat is (325 nm), ahol az ózon fényelnyelése elhanyagolható. A két hullámhosszon mért földfelszíni fényerősség különbségéből, ismervé az ózon elnyelését a két hullámhosszon, kiszámítható a légköri ózon teljes mennyisége. Ennek a hagyományos mértékegysége a Dobson-egység (DU); 100 DU megfelel annak, ha a vizsgált levegőoszlopban 1 mm vastagságban tiszta ózon lenne 0 °C hőmérsékleten és 1 atm nyomáson. A Föld légkörének átlagos ózommennyisége 300 DU körül van, tehát a légkör összes ózontartalma 0 °C-on és 1 atm-án a Föld felszínét kb. 3 mm vastagságban borítaná be. Ha egy adott időpontban e két hullámhosszon méri a napfény elnyelését, akkor az észlelés pontjából a Nap irányába eső légoszlopban határozható meg az ózon mennyisége. Ha több órán keresztül, változó napsugárbeesési szög mellett végzik a méréseket, akkor kiszámítható az ózonkoncentráció változása a magassággal. Dobson mérései szerint (amit később ballonos mérésekkel is igazoltak) a légköri ózon döntő része a sztratoszférában, 15-30 km magasságban helyezkedik el úgy, hogy egy köztes magasságnál maximuma van.

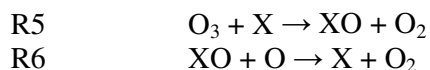
[Sydney Chapman](#) angol geofizikus 1930-ban javasolta azt a reakciómechanizmust, ami alapvető magyarázatot adott az ózonprofil észlelt maximumára a sztratoszférában:



A Nap ultraibolya sugárzásának hatására (az egyenletben $h\nu$ a sugárzás fotonját jelöli) az oxigénmolekula két oxigénatomra bomlik. A magassággal az ultraibolya sugárzás erőssége növekszik, emiatt az R1 fotokémiai reakció sebessége is növekszik. Nagy magasságban az R2

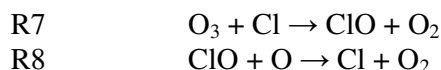
reakció sebessége viszont kicsi, mert az O_2 és M koncentrációja is kicsi. Itt M tetszőleges légköri részecskét (molekula, gyök, atom) jelöl, emiatt M koncentrációja a nyomással arányos. Egy köztes magasságban az O -atom koncentrációja nagy (mert az $R1$ reakció gyors), valamint O_2 és M koncentrációja is nagy, tehát az $R2$ reakció sok ózont termel. A sztratoszféra alján hiába nagy $[M]$, az $R2$ reakció sebessége kicsi, mert az O -atom koncentráció kicsi. Az $R1$ reakció ugyanis itt lassú, mert a nagyenergiájú ultraibolya sugárzás nagyrészt már a magasabb rétegekben elnyelődött. Mindezek következtében az ózonkoncentrációnak maximuma van köztes magasságban. Az ózonkoncentráció a nap folyamán közel állandó minden magasságban, mert nappal a keletkezési és fogyási reakciók egymással egyensúlyban vannak, míg éjszaka, napfény hiányában ózon nem keletkezik és nem is bomlik el.

Amikor meghatározták a fenti Chapman-mechanizmusban szereplő reakciók sebességi együtthatóit kiderült, hogy a mechanizmus alapján számított ózonmaximum a valódi, mért ózonmaximumnál mintegy kétszer nagyobb. Ennek az az oka, hogy az ózont az alábbi, korábban nem ismert katalitikus reakciók is bontják:



E két reakció eredője $O + O_3 \rightarrow 2 O_2$, tehát a katalitikus reakciók hatása olyan, mintha az $R4$ reakció sebességi együtthatója sokkal nagyobb lenne. A fenti X -szel jelölt anyag lehet OH gyök, NO molekula, H -, Cl - vagy Br -atom. Az ózon keletkezésének és lebomlásának vizsgálatában elért eredményekért 1995-ben [Paul J. Crutzen](#), [Mario J. Molina](#) és [F. Sherwood Rowland](#) kémiai Nobel-díjat kapott.

A legfontosabb ózonbontó anyag a klóratom. A Cl -atomok a következő katalitikus reakciókban bontják az ózont:



A halogénezett szénhidrogének közé tartozó kloro-fluoro-karbonok (az úgynevezett CFC-vegyületek) korábban nagy mennyiségben jutottak a légkörbe. Ezeket az anyagokat ugyanis széles körben alkalmazták, többek között mint hűtőszekrények és légkondicionálók hűtőközegét, aeroszolos palackok hajtógázaként és tűzoltószerként. Ezek a vegyületek a troposzférában nem reagálnak el, viszont emiatt jelentős mennyiségük feljutott a sztratoszférába is, ahol a rövid hullámhosszú ($\lambda < 230$ nm) ultraibolya sugárzás hatására elbomlanak, és klóratomok keletkeznek belőlük. Az $R7$ és $R8$ reakciók egy láncreakció láncfolytató lépései. Sztratoszférikus körülményeknél a klóratomot fogyasztó (lánczáró) lépések sebessége kicsi, emiatt a kinetikai lánc hossz nagyon nagy. Ennek megfelelően egy klóratom akár százezer ózonmolekulát is elbonthat, mielőtt kevésbé reaktív vegyületté alakulna.

A hetvenes években Molina és Rowland voltak az elsők, akik felhívták a figyelmet arra, hogy az emberi tevékenység következtében egyre nagyobb mennyiségben kerülnek a légkörbe olyan anyagok, amelyek elősegíthetik a katalitikus ózonbontást, és az emiatt csökkenő sztratoszférikus ózommennyiség egyre kevésbé szűri ki a Nap káros ultraibolya sugárzását. A legnagyobb károkat okozó anyagoknak a CFC-vegyületeket és a többféle emberi forrásból is származó dinitrogén-oxidot jelölték meg.

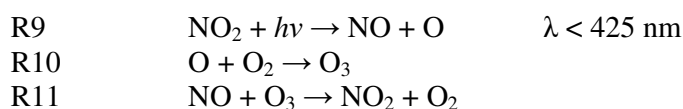
[Joseph Charles Farman](#) angol kutató és munkatársai az antarktisi brit kutatóállomáson éveken keresztül rendszeresen mérték az ózon légköri mennyiségét a Dobson-féle módszerrel. 1985-ben egy cikket jelentettek [70] meg arról, hogy az antarktisi tavasz kezdetén minden

évben jelentősen lecsökken a légkör ózontartalma. Ezt a jelenséget ózonlyuknak nevezték el. Az ózonlyuk kialakulását nem lehetett a fenti homogén katalitikus ózombontással megmagyarázni. Az 1990-es években született csak meg a részletes magyarázat [71], miszerint az Antarktisz feletti ózonlyuk kialakulásában szerepet játszanak a sztratoszférikus, salétromsavtrihidrát-kristályokat tartalmazó felhők. Az ózonlyuk-jelenség magyarázatához figyelembe kellett venni nitrogén- és klórvegyületeknek a salétromsavtrihidrát-kristályok felületén lejátszódó heterogén reakcióit és a sztratoszféra gázfázisú reakcióit is. Mindkét reakciótípusban a fotokémiai és termikus reakciók is fontosnak bizonyultak.

Az ózonlyuk-jelenség felfedezése felgyorsította a CFC-vegyületek gyártásának és felhasználásának nemzetközi korlátozását. A korlátozás legfontosabb lépése az 1987-es Montreáli Jegyzőkönyv volt, amit több hasonló, egyre szigorúbb nemzetközi megállapodás követett. Ezek hatására az 1990-es évek közepétől megfigyelhető a CFC-vegyületek koncentrációjának csökkenése a sztratoszférában. Mivel e vegyületek élettartama nagyon hosszú (akár több száz év) a sztratoszférában, a koncentrációjuk csökkenése is lassú, de várhatóan 2080-ra a globális ózonszint visszatér az 1950-es évekbeli értékekre.

2.3.7.2. A troposzféra kémiája

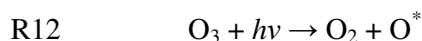
A troposzféra kémiájában a következő reakciók játszanak kulcsszerepet:



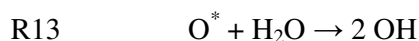
A fenti reakciók következtében egyensúlyi troposzférikus ózonkoncentráció alakulhat ki. Az O_3 termelésének sebességmeghatározó lépése (l. a 2.5.2. pontot) az R9 reakció. Ha az ózon keletkezési és fogyási sebessége egymással egyenlő, akkor az R9 és R11 reakciólépések sebessége azonos, tehát $k_9[\text{NO}_2] = k_{11}[\text{NO}][\text{O}_3]$. Ezekből következik, hogy az egyensúlyi ózonkoncentrációt az alábbi egyenlettel számíthatjuk:

$$[\text{O}_3] = \frac{k_9}{k_{11}} \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} \quad (2.27)$$

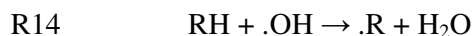
Az ózon egy kis hányada a napfény hatására elbomlik, és szingulett gerjesztett oxigénatom keletkezik, amit $\text{O}(^1\text{D})$ -vel vagy O^* -al szokás jelölni:

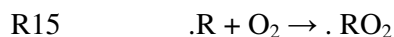


A szingulett oxigén reagál a troposzférában nagy mennyiségben jelen levő vízgőzzel és OH-gyök keletkezik:

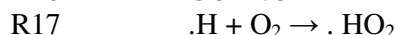
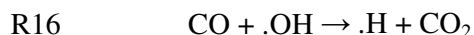


Az OH-gyök a legfontosabb anyagfajta a troposzférában; a troposzféra tisztítójának is nevezik. Az OH-gyök minden szerves anyaggal gyorsan reagál, és hidrogénatom-elvonási reakcióban a megfelelő szerves gyök keletkezik. Például, ha RH egy alkánt jelöl, akkor .R alkilgyök keletkezik, amely a levegő O_2 molekulájával alkilperoxi-gyöket képez:

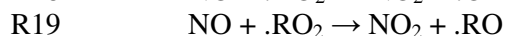
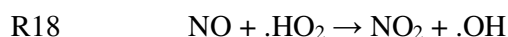




Ha az OH-gyök szén-monoxiddal reagál, akkor $\cdot\text{HO}_2$ hidroperoxi-gyök keletkezik:



A hidroperoxi-gyök és a szerves peroxigyökök képesek oxidálni a troposzféra NO molekuláit:

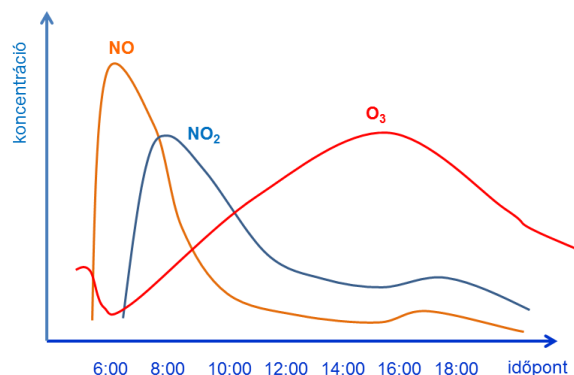


A keletkező $\cdot\text{RO}$ alkoxi-gyök szintén nagyon reakcióképes, és emiatt a szerves anyagok a légkörben több lépésen keresztül végül szén-dioxiddá és vízzé alakulnak. Ezek a szerves anyagok lehetnek természetes eredetűek (ilyen például a növények fotoszintézisének termékeként nagy mennyiségben keletkező izoprén), míg más részük emberi eredetű (autók kipufogógáza, kőolajipar, biomassza égetés). A légkörbe kerülő illékony szerves anyagok (angolul: volatile organic compounds, VOC) 85-90%-a természetes, 10-15%-a emberi eredetű. A légkörbe kerülő NO mintegy 70%-a emberi eredetű.

Az R18 és R19 reakciók egy gyors útját jelentik a $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ átalakulásnak. Ezek a reakciók lecsökkentik a $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ arányt és ezzel megnövelik az O_3 koncentrációját (l. a (2.27) egyenletet az egyensúlyi ózonkoncentráció számítására). Ez a hatás azonban a lassú szerves reakciók miatt nem azonnal, hanem kis késleltetéssel jelentkezik.

A 2.31. ábra bemutatja, hogyan változik a NO, NO_2 és O_3 koncentrációja a nap folyamán egy városból kiinduló légcellában. A reggeli gépjárműforgalom sok NO-t juttat a levegőbe, aminek hatására hirtelen nagyon magas lesz a NO koncentrációja. Az R11 reakció következtében azonban a NO koncentráció gyorsan csökken és kis késéssel megjelenik egy csúcs a NO_2 koncentrációjában. Ahogyan erősödik a napsütés, növekszik az OH-gyökök koncentrációja (R12–R13 reakciók) és megindul a CO és a szerves anyagok oxidációja (R14–R19 reakciók). Ennek eredményeképpen kora délutánig az ózon koncentrációja növekszik, majd a napsugárzás erősségének (és így az R9 reakció sebességének) csökkenésével az ózonkoncentráció csökkenni kezd. E hatások eredőjeként tehát maximuma lesz az ózon koncentrációjának.

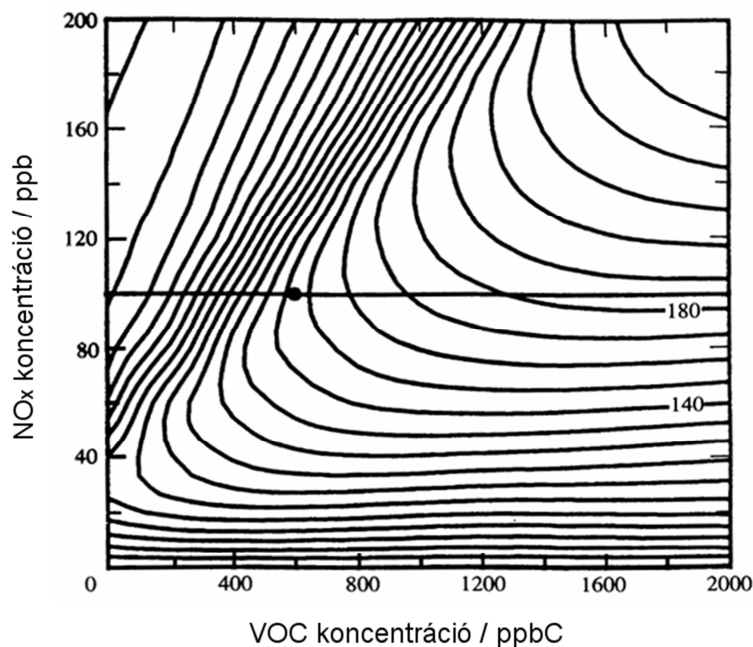
A levegőbe közvetlenül kibocsátott szennyezőanyagokat elsődleges szennyezőanyagoknak, míg a légkörben kémiai reakciókkal ezekből keletkező anyagokat másodlagos szennyezőanyagoknak nevezik. A 2.31. ábra NO és NO_2 koncentrációgörbéjén látható a délutáni csúcsforgalom hatása is.



2.31. ábra A NO, NO₂ és O₃ koncentrációk jellemző változása a nap folyamán egy városból induló légcellában. Az ózon maximumának jellemző nagysága 60-120 ppb

Tételezzük fel, hogy egy városban gyenge, 10 km/h sebességű szél fúj. Ekkor a reggeli csúcsforgalomban (7:00) a levegőbe kerülő NO és szénhidrogén szennyezőkből a kémiai reakciók hatására 9 órával később és 90 kilométerrel távolabb, mintegy délután 16:00-ra keletkezik az ózonkoncentráció maximuma. A városi elsődleges légszennyezés tehát gyakran a várostól szélirányban nagyobb távolságban okoz nagy másodlagos szennyezőanyag koncentrációkat. Forgalmas városokban általában nincsen nagy ózonkoncentráció maximum, mert a gépjárművek NO kibocsátása a keletkező O₃ nagy részét eltávolítja.

A 2.32. ábra a délutáni ózonkoncentráció maximumának értékét (ppb) mutatja, mint a légcellában a reggeli NO_x koncentráció ($[NO_x] = [NO] + [NO_2]$) és a reggeli illékony szerves anyag (VOC) koncentráció függvényét. A VOC koncentrációja ppbC-ben, tehát egymilliárd részecskére eső szénatom-számban van megadva. A ppbC értéket úgy kapjuk meg, ha a ppb-ben megadott szerves anyag koncentrációt megszorozzuk a szerves molekulák átlagos szénatom-számával. Az ózonképződés akkor a legnagyobb, ha a reggeli $[NO_x]:[VOC]$ arány nagyjából 1:10. Ha a reggeli légcellában sok a VOC és kevés a NO_x (jobb alsó sarok), akkor úgynevezett NO_x-korlátos állapot van, tehát ekkor az NO_x koncentrációja szab határt a keletkező ózon koncentrációjának. Ilyenkor a VOC kibocsátás akármilyen változtatása teljesen hatástalan, míg az NO_x kibocsátás növelése délutáni ózonkoncentráció növekedést okoz. Ha reggel sok az NO_x és kevés a VOC a levegőben (bal felső sarok), akkor úgynevezett VOC-korlátos állapotról beszélünk, tehát az O₃ délutáni koncentrációját a reggeli VOC-koncentráció szabja meg. Ekkor a VOC kibocsátás növelése jelentős O₃ koncentráció növekedést okozhat, ugyanakkor az NO_x kibocsátás kis korlátozása még növeli is a bajt (tehát a délutáni ózonkoncentrációt). Ez a példa is mutatja, hogy a környezetvédelmi intézkedéseket természettudományos alapon kell megtervezni. Ha a természettudományi ismereteket nem használják fel, akkor a jól hangzó és esetleg komoly gazdasági hatásokkal járó környezetvédelmi intézkedés hatástalan, vagy akár még káros is lehet.



2.32. ábra Az ózonkoncentráció délutáni maximumának értéke (ppb), mint a reggeli NO_x koncentráció és a reggeli illékony szerves anyag (VOC) koncentráció függvénye. A vízszintes vonal azt mutatja, hogy változatlan reggeli NO_x koncentráció mellett növekvő reggeli VOC koncentráció esetén előbb növekszik a délutáni maximális ózonkoncentráció, majd csökkenni kezd

2.4. Elektrokémiai reakciók

2.4.1. Elektródfolyamatok kinetikája

Az elektrokémia elkerülhetetlen része mindennapi életünknek. Gondoljunk csak a szárazselelemmel működő elemlámpára, a gombalemmel működő karórára, az újratölthető Li-ion akkumulátorral működő mobiltelefonra vagy a gépkocsik ólomakkumulátorral történő indítására. A GPS-eket kiszolgáló műholdak is „némák” lennének az ún. napelemek nélkül. Az emberiség egyre növekvő energiaigényének forradalmi megoldását többek között az ún. tüzelőanyag-celláktól várjuk. Terjedőben vannak a szerves és szervetlen elektrokémiai szintézisek mind laboratóriumi, mind ipari méretekben. Alapvető elméleti és gyakorlati jelentőségű és fontosságú tehát az elektrokémiai folyamatok sebességét befolyásoló tényezők minél részletesebb megismerése.

A legtöbb elektrokémiai jelenség lényege az elektród (legtöbbször fém) és az ionokat tartalmazó oldat (legtöbbször elektrolit) határán, az ún. *elektromos kettősrétegben* lejátszódó összetett folyamat, amit röviden *elektródfolyamatnak* nevezünk. Ebben a fejezetben azokkal az elvekkkel és módszerekkel ismerkedünk meg, amelyekkel jellemezni tudjuk az oxidálható és redukálható – összefoglaló néven *elektroaktív* – részecskék elektronleadásának és elektronfelvételének sebességét, azaz az *elektródfolyamatok kinetikáját*.

$t_{1/2}, \tau_{1/2}$:	felezési idő
$\exp(x)$:	e^x , az exponenciális függvény
τ_i :	az i -edik anyagfajta élettartama
λ_i :	mátrix i -edik sajátértéke
Re, Im:	rendre komplex szám valós és képzetes része
S :	merevségi hányados
QSSA:	Quasi Steady-State Approximation, kvázistacionárius közelítés

2.10. Irodalom

- [1] G. Alexits and I. Fenyő, *Matematika vegyészek számára*, Budapest: Tankönyvkiadó, 1966.
- [2] J. B. Zeldovics, *Ismerkedés a felsőbb matematikával és fizikai alkalmazásaival. Kezdők számára*, Budapest: Gondolat, 1981.
- [3] P. W. Atkins, *Fizikai kémia I-III*, Budapest: NTK, 2002.
- [4] A. Schubert, *Homogén reakciók kinetikája*, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1976.
- [5] K. Denbigh, *Chemical Reactor Theory - An Introduction*, Cambridge: Cambridge University Press, 1966.
- [6] G. Gavalas, *Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems*, Berlin: Springer-Verlag, 1968.
- [7] J. Tóth and P. Simon, *Differenciálegyenletek - Bevezetés az elméletbe és az alkalmazásokba*, Budapest: Typotex, 2005.
- [8] O. Kis and M. Kovács, *Numerikus módszerek*, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1973.
- [9] P. Henrici, *Numerikus analízis*, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1985.
- [10] G. Bazsa and M. Beck, "Autokatalízis-autoinhibíció, sajátkatalízis-sajátinhibíció: a reakciótermékek és a reaktánsok specifikus kinetikai hatásai," *Kémiai közlemények*, vol. 36, pp. 167-183, 1971.
- [11] G. Bazsa, „Autokatalízis,” in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 144-165.
- [12] J. H. Merkin, D. J. Needham and S. K. Scott, "Oscillatory chemical reactions in closed vessels," *Proc. R. Soc. London*, vol. 406, pp. 299-323, 1986.
- [13] P. Gray and S. K. Scott, "A new model for oscillatory behaviour in closed systems: the Autocatalator," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 90, pp. 985-996, 1986.
- [14] P. Gray, "Instabilities and oscillations in chemical reactions in closed and open systems," *Proc. R. Soc. London A*, vol. 415, pp. 1-34, 1988.
- [15] P. Gray, S. R. Kay and S. K. Scott, "Oscillations of an exothermic reaction in a closed system I. Approximate (exponential) representation of Arrhenius temperature-dependence," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 416, pp. 321-341, 1988.
- [16] S. R. Kay and S. K. Scott, "Oscillations of simple exothermic reactions in a closed system. II. Exact Arrhenius kinetics," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 416, pp. 343-359, 1988.
- [17] H. Farkas, L. Györgyi, G. Póta és J. Tóth, „Az egzotikus kinetikai rendszerek matematikájának alapjai,” in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 13-116.
- [18] W. Hirsch és S. Smale, *Differential Equations, Dynamical Systems and Linear Algebra*, Academic Press, 1974.

- [19] M. Orbán és G. Rábai, „Az oszcilláló kémiai rendszerek áttekintése,” in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 206-260.
- [20] E. Körös és M. Varga, „A bromátoszillátorok,” in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 166-205.
- [21] R. J. Field and R. M. Noyes, "Oscillations in chemical systems. Part 4. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction," *J. Chem. Phys.*, vol. 60, pp. 1877-84, 1974.
- [22] G. Vilmos, „Nemlineáris kémiai dinamika,” [Online]. Available: <http://www.kfki.hu/chemonet/hun/eloado/gaspar/kemdin.html>.
- [23] A. J. Lotka, *Elements of Physical Biology*, Baltimore: Williams and Williams, 1925.
- [24] V. Volterra, *Leçons sur la théorie mathématique de la lutte pour la vie*, Paris: Gauthier-Villars, 1931.
- [25] A. Horváth, G. Póta and G. Stedman, "Bistability in the nitric acid-hydroxylamine CSTR system," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 26, pp. 991-996, 1994.
- [26] I. Hanazaki and G. Rábai, "Origin of chemical instability in the bromate-sulfite flow system," *J. Chem. Phys.*, vol. 105, pp. 9912-9920, 1996.
- [27] P. Gray and S. K. Scott, "Autocatalytic reactions in the isothermal, continuous stirred tank reactor," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 39, pp. 1087-1097, 1984.
- [28] L. F. Razón and R. A. Schmitz, "Multiplicities and instabilities in chemically reacting systems," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 42, pp. 1005-1047, 1987.
- [29] Z. Noszticzius és M. Wittmann, „Nemlineáris jelenségek kísérletes vizsgálata,” in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 261-276.
- [30] N. N. Szmirmov and A. I. Volzsinszkij, *Kémiai reaktorok számítása*, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1980.
- [31] L. D. Schmidt, *The Engineering of Chemical Reactions*, 2nd Ed., New York, Oxford: Oxford University Press, 2005.
- [32] G. Póta, *Kémiai hullámok és térbeli szerkezetek reakció-diffúzió rendszerekben*, Debrecen: Egyetemi jegyzet, 1996.
- [33] J. D. Murray, *Mathematical Biology*, 2nd ed., Springer-Verlag, 1993.
- [34] F. Fazekas, *Műszaki matematikai gyakorlatok - Vektoranalízis*, Budapest: Tankönyvkiadó, 1967.
- [35] M. T. Beck and Z. B. Várad, „One- two- and three-dimensional spatially periodic chemical reactions,” *Nature Phys. Sci.*, vol. 235, pp. 15-16, 1972.
- [36] K. Showalter and J. J. Tyson, "Luther's 1906 Discovery and Analysis of Chemical Waves," *J. Chem. Educ.*, vol. 64, pp. 742-744, 1987.
- [37] G. Póta, I. Lengyel and G. Bazsa, "Travelling waves in the acidic nitrate ferroin reaction," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, vol. 85, pp. 3871-3877, 1989.
- [38] G. Póta, I. Lengyel and G. Bazsa, "Traveling waves in the acidic nitrate-iron(II) system: analytical description of the wave velocity," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, pp. 4379-4381, 1991.
- [39] E. Jones, G. Póta and G. Stedman, "Autocatalytic waves in the nitric acid-hydroxylamine system: analytical description of the wave velocity," *Catalysis Letters*, vol. 24, pp. 211-214, 1994.
- [40] A. Komlósi, G. Póta and G. Stedman, "Autocatalytic waves in the nitric acid-formaldehyde system," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 27, pp. 911-917, 1995.

- [41] I. R. Epstein and J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*, Oxford: Oxford University Press, 1999.
- [42] R. J. Field and R. M. Noyes, "Oscillations in Chemical Systems V. A Quantitative Model of the Spatial Inhomogeneities in the Belousov Reaction," *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 96, p. 2001, 1974.
- [43] C. Vidal and P. Hanusse, "Non-equilibrium behaviour in isothermal liquid chemical systems," *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 5, pp. 1-55, 1986.
- [44] G. Bazsa, I. Nagypál and I. R. Epstein, "Gravity-Induced Anisotropies in Chemical Waves," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, pp. 3635-3640, 1986.
- [45] F. C. Frank, "On spontaneous asymmetric synthesis," *Biochim. et Biophys. Acta*, vol. 11, pp. 459-463, 1953.
- [46] I. Gutman, D. Todorovic and M. Vukovic, "A variant of the Frank chiral amplification model," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 216, pp. 447-452, 1993.
- [47] I. Országh and M. Beck, "Kémiai erősítés," *Magyar Kémiai Folyóirat*, vol. 86, pp. 248-252, 1980.
- [48] K. Soai, T. Shibata, H. Morioka and K. Choji, "Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule," *Nature*, vol. 378, pp. 767-768, 1995.
- [49] D. Blackmond, "Mechanistic study of the Soai reaction informed by kinetic analysis," *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 17, pp. 584-589, 2006.
- [50] D. Gillespie, "Stochastic simulation of chemical kinetics," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, pp. 35-55, 2007.
- [51] J. Tóth és P. Érdi, „A sztochasztikus kinetikai modellek nélkülözhetetlensége,” in Bazsa Gy. (szerk.), *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 117-143.
- [52] É. Dóka and G. Lente, "Mechanism-based Chemical Understanding of Chiral Symmetry Breaking in the Soai Reaction. A Combined Probabilistic and Deterministic Description of Chemical Reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 17878-17881, 2011.
- [53] L. Balázs, *A kémia története I-II.*, Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó, 2002.
- [54] A. Van Maaren, D. S. Thung and L. R. H. De Goey, "Measurement of flame temperature and adiabatic burning velocity of methane/air mixtures," *Combustion Science and Technology*, Vol. 96, pp. 327-344, 1994.
- [55] J. Warnatz, U. Maas and R. W. Dibble, *Combustion. Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation*, 4th edition, Springer, 2006.
- [56] S. Turns, *An introduction to combustion: Concepts and applications*, 3d Ed., McGraw-Hill, 2011.
- [57] I. Glassman and R. A. Yetter, *Combustion*, 4th Edition, Academic Press, 2008.
- [58] M. J. Pilling, *Reakciókinetika*, Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó, 1997.
- [59] T. Turányi, T. Nagy, I. G. Zsély et al. "Determination of rate parameters based on both direct and indirect measurements," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 44, pp. 284-302, 2012.
- [60] R. X. Fernandes, K. Luther, J. Troe et al. "Experimental and modelling study of the recombination reaction $H + O_2 (+M) \rightarrow HO_2 (+M)$ between 300 and 900 K, 1.5 and 950 bar, and in the bath gases $M = He, Ar$ and N_2 ," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, pp. 4313-4321, 2008.
- [61] M. Ó Conaire, H. J. Curran, J. M. Simmie et al. "A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 36, pp. 603-622, 2004.
- [62] A. A. Konnov, "Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion," *Combust. Flame*, vol. 152, pp. 507-528, 2008.

- [63] Z. Hong, D. F. Davidson and R. K. Hanson, "An improved H₂/O₂ mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements," *Combust. Flame*, vol. 158, pp. 633-644, 2011.
- [64] M. P. Burke, M. Chaos, Y. Ju et al. "Comprehensive H₂/O₂ kinetic model for high-pressure combustion," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 44, pp. 444-474, 2012.
- [65] J. Zádor, C. A. Taatjes and R. X. Fernandes, "Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, pp. 371-421, 2011.
- [66] H. K. Ciezki and G. Adomeit, "Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions," *Combust. Flame*, vol. 93, pp. 421-433, 1993.
- [67] I. G. Zsély, J. Zádor and T. Turányi, "Uncertainty analysis of NO production during methane combustion," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 40, pp. 754-768, 2008.
- [68] C. P. Fenimore, "Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 13, pp. 373-380, 1971.
- [69] E. Mészáros, *Levegőkémia*, Veszprém: Egyetemi Kiadó, 1997.
- [70] J. C. Farman, B. G. Gardiner and J. D. Shanklin, "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction," *Nature*, vol. 315, pp. 207-210, 1985.
- [71] L. Haszpra, "Az ózonlyuk jelenség," *Légkör*, vol. 56, pp. 111-115, 2012.
- [72] R. Vidal and A. C. West, „A. C. Copper electropolishing in concentrated phosphoric-acid .1. experimental findings,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 2682-2689, 1995.
R. Vidal and A. C. West, „Copper Electropolishing In Concentrated Phosphoric-Acid . 2. Theoretical Interpretation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 2689-2694, 1995.
- [73] M. Schell and F. N. Albahadily, „Mixed-Mode Oscillations In An Electrochemical System .2. A Periodic Chaotic Sequence,” *J. Chem. Phys.*, vol. 90, pp. 822-828, 1989.
- [74] J. L. Hudson and T. T. Tsotsis, „Electrochemical Reaction Dynamics - A Review,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, pp. 1493-1572, 1994.
- [75] M. T. M. Koper, „Oscillation and complex dynamical bifurcation in electrochemical systems,” in *Adv. Chem. Phys.* vol. 92, I. Prigogine and S.A. Rice, Eds. New York: Wiley, 1996, pp. 161-298.
- [76] A. J. Bard, and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, New York: Wiley, 1980.
- [77] I. Z. Kiss, V. Gáspár, L. Nyikos et al. „Controlling Electrochemical Chaos in the Copper-Phosphoric Acid System,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, pp. 8668-8674, 1997.
- [78] M. G. Lee and J. Jorne, „On the kinetic mechanism of zinc electrodeposition in the region of negative polarization resistance,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, pp. 2841-2844, 1992.
- [79] I. Kiss, T. Nagy and V. Gáspár, „Dynamical instabilities in electrochemical processes,” *Handbook of Solid State Electrochemistry*, vol. 2, V. V. Kharton, Ed. Wiley VCH, 2011, pp. 125-178.
- [80] T. Turányi, *Reakciómechanizmusok vizsgálata*, Budapest: Akadémiai Kiadó, 2010.
- [81] T. Turányi, A. S. Tomlin and M. Pilling, "On the error of the quasi-steady-state approximation," *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 163-172, 1993.
- [82] S. Lam and D. Goussis, "Understanding complex chemical kinetics with computational singular perturbation," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 22, pp. 931-941, 1988.
- [83] U. Maas and S. Pope, "Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space," *Combust. Flame*, vol. 88, pp. 239-264, 1992.
- [84] S. Pope, "Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation," *Combust. Theory Modell.*, vol. 1, pp. 41-63, 1997.
- [85] A. Saltelli, S. Tarantola, F. Campolongo et al. *Sensitivity analysis in practice. A guide to assessing scientific models*, Wiley, 2004.

- [86] R. Cukier, H. Levine and K. Shuler, "Nonlinear sensitivity analysis of multiparameter model systems," *J. Phys. Chem.*, vol. 81, pp. 2365-2366, 1977.
- [87] I. Sobol', "Sensitivity estimates for nonlinear mathematical models," *Mat. Model.*, vol. 2, pp. 112-118, 1990.
- [88] G. Póta, G. Bazsa and M.T. Beck, „Study of Pseudo-Waves in Periodic Reactions” *Acta Chim. Hung.*, vol. 110, p. 277, 1982.