

Mi az a reakciókinetika?

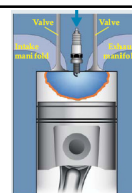
Turányi Tamás
turanyi@chem.elte.hu

ELTE Kémiai Intézet
Reakciókinetikai Laboratórium



2013. szeptember 11.

I. Kémiai és fizikai folyamatok egy autómotorban



1. Fizikai folyamatok

- a dugattyú összenyomja a gázelegyet, ami felmelegszik
($\Rightarrow$ kompresszióhő, termodinamika)
- forró gázok örvénylenek és keverednek ($\Rightarrow$ áramlásdinamika)
- hőfejlődés $\rightarrow$ a gázok felmelegednek ($\Rightarrow$ hőkapacitás, termodinamika)
- a szikragyújtás után lángfront terjed, kémiai reakciók játszódnak le,
itt fejlődik a hő nagy része! ($\Rightarrow$ ez már kémia)

2. Kémiai folyamatok

- a tüzelőanyag (szénhidrogén) és az oxidálószer (O_2) molekulái reagálnak
- több száz köztermék keletkezik
- ezek mind reagálnak egymással $\Rightarrow$ több ezer kémiai reakciólépés
- részletes reakciómechanizmus:
minden reakciólépéshez tartozik egy k sebességi együttható

minden pontban más a T hőmérséklet és a p nyomás
 $\Rightarrow$ minden k -hoz ismernünk kell azt a függvényt, ami megadja a
 sebességi együttható T és p függését: $k(T, p)$ függvény

II. Kémiai és fizikai folyamatok a troposzférában

1. Fizikai folyamatok

- a napsugárzás energiáját elnyeli a Föld felszíne és a légkör
- fúj a szél, meleg levegő áramlik felfelé, felhők keletkeznek és elosznak ($\Rightarrow$ meteorológia)
- kémiai reakciók játszódnak le a légkörbe jutó anyagok között ($\Rightarrow$ ez már kémia)



2. Kémiai folyamatok

- a levegőbe természetes és mesterséges úton szénhidrogének és egyéb vegyületek (pl. NOx) kerülnek.
- reakciók a levegő oxigénje és a többi vegyület között
- több tízezer közti termék keletkezik
- ezek mind reagálnak egymással $\Rightarrow$ sok tízezer kémiai reakciólépés a szerves szennyezőanyagok többségének élettartama néhány óra!
- részletes reakciómechanizmus: minden reakciólépéshez tartozik egy k sebességi együttható minden pontban más a T hőmérséklet és a p nyomás

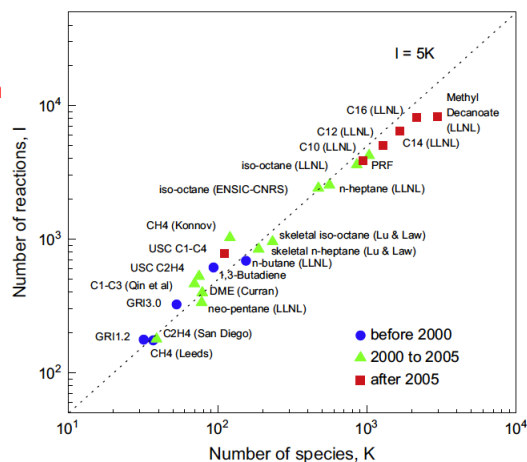
Részletes reakciómechanizmusok írják le a kémiai folyamatokat

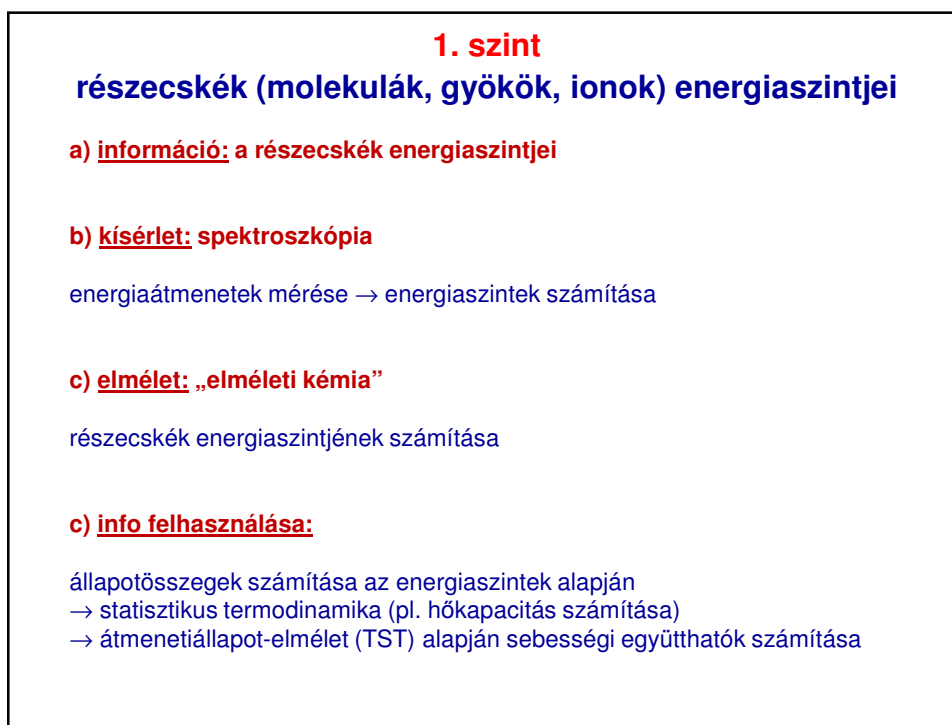
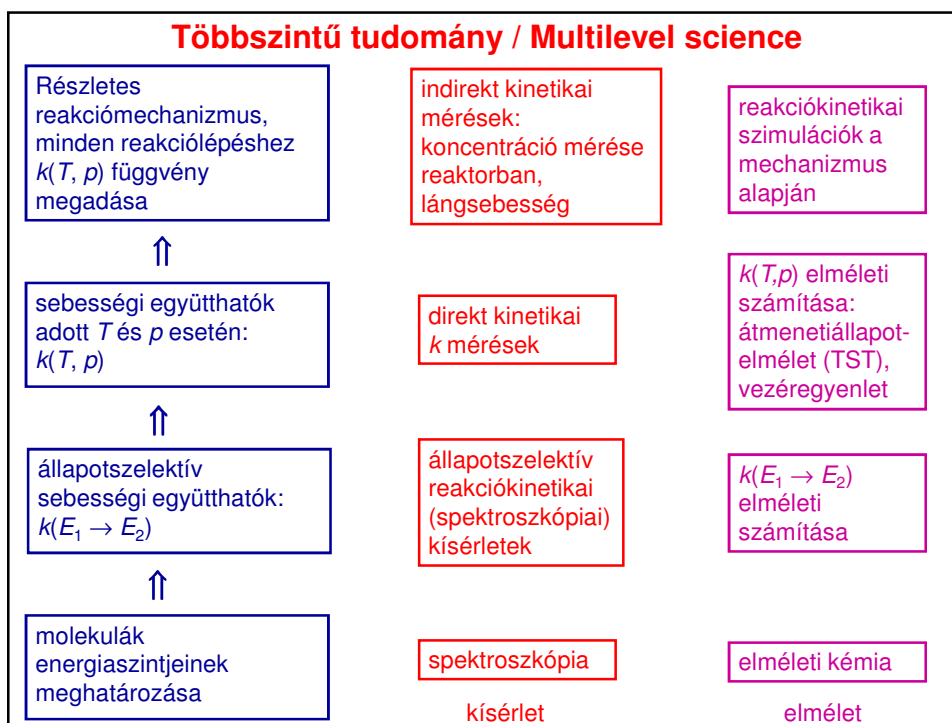
Lehetnek nagyok:

akár több száz anyagfajta közötti több ezer reakciólépés (de lehet több ezer anyagfajta közötti több tízezer reakciólépés is)

A kémia:

- milyen anyagfajták vannak jelen
- milyen reakciók játszódnak le az anyagfajták között
- mi az egyes reakciólépések sebessége adott (T , p) esetén





2. szint**állapotszelektív sebességi együtthatók**

a) információ: $k(E_1 \rightarrow E_2)$

b) kísérlet: spektroszkópiai módszerekkel
állapotszelektív sebességi együtthatók mérése

$k(E_1 \rightarrow E_2)$ kísérleti meghatározása

reakciókinetika

c) elmélet: állapotszelektív sebességi együtthatók számítása

reakciókinetika

d) info felhasználása:

ezeket a sebességi együtthatókat közvetlenül általában nem használják fel
 $k(T, p)$ számítása belőlük

óriási nyereség, hogy két állapotjelző meghatározza az összes részecske állapotát!

3. szint**sebességi együttható adott T, p esetén**

a) információ: - k értéke táblázatosan hőmérséklet és nyomás szerint
- erre a táblázatra illesztett $k(T, p)$ függvény

b) kísérlet: „direkt” reakciókinetikai mérések:

egyetlen reakciólépés játszódik csak le a reaktorban és a
sebességi együtthatót megméri egy sorozat T és p értéknél
a mérési eredményekre $k(T, p)$ függvényt illesztnek
(pl. Arrhenius kifejezés, Lindemann-képlet stb.)

reakciókinetika

c) elmélet: sebességi együttható számítása adott T, p értékhez

átmenetiállapot-elmélet (TST), vezéregyenlet (master equation) leírás alapján
sebességi együttható számítása, $k(T, p)$ függvény illesztése

reakciókinetika

c) info felhasználása:

$k(T, p)$ részletes reakciómechanizmusokban

4. szint részletes reakciómechanizmus

- a) információ:
- reakciólépések listája (kémiai egyenletek)
 - minden reakciólépéshez $k(T, p)$ függvény

b) kísérlet: „indirekt” reakciókinetikai mérések:

- reaktorokban koncentrációmérések
- valamilyen reakciósebességtől függő mennyiség mérése (pl. lángsebesség)
- reakciómechanizmus kidolgozása/fejlesztése ezek alapján



c) elmélet: számítógépes szimulációk részletes reakciómechanizmussal

adott kísérleti körülményeknél:
 reakciómechanizmus → kinetikai diff. egyenletrendszer →
 kezdeti érték probléma numerikus megoldása



c) info felhasználása:

a való világ leírása



Részletes reakciómechanizmusok

(Majdnem) minden kémiai reakció sok reakciólépésen keresztül zajlik le: köztitermékek keletkeznek és tovább reagálnak.

A kémiai folyamatok részletes reakciómechanizmusokkal írhatók le.

- **Égések, robbanások modellezése**
 - erőművek, kazánok, motorok
 - hatásfok optimalizálása
 - szennyezőanyag-kibocsátás csökkentése
- **Légkörkémiiai folyamatok modellezése**
 - légszennyezés előrejelzése
 - kibocsátási korlátok megállapítása
- **Vegyí üzemek, gyártási folyamatok modellezése**
 - hatásfok és környezetvédelem optimalizálása
- **Biokémiai kinetikai folyamatok modellezése**
 - Metabolizmus hálózatok
 - Molekuláris jelterjedés
 - Sejtciklus modellezése
 - gyógyszerfejlesztés új alapokon

Részletes reakciómechanizmusok: sok reakciólépés és sok paraméter

hidrogén égése	30 reakciólépés
földgáz égése	300 reakciólépés
benzin égése	3000 reakciólépés
Diesel-olaj égése	15000 reakciólépés

Egy vázlatos 11-lépéses hidrogén égési mechanizmus:

1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{HO}_2$	$k_1(T, p)$
2	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$k_2(T, p)$
3	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$	$k_3(T, p)$
4	$\cdot\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$	$k_4(T, p)$
5	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$	$k_5(T, p)$
6	$\cdot\text{H} \rightarrow \text{fal}$	$k_6(T, p)$
7	$\cdot\text{O} \rightarrow \text{fal}$	$k_7(T, p)$
8	$\cdot\text{OH} \rightarrow \text{fal}$	$k_8(T, p)$
9	$\cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_9(T, p)$
10	$2 \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{10}(T, p)$
11	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	$k_{11}(T, p)$

$k(T, p)$

hőmérsékletfüggés megadása: 3-paraméteres Arrhenius-egyenlet
nyomásfüggés megadása: további akár 7 paraméter

További paraméterek anyagoként: termodinamikai adatok, diffúzió, viszkozitás

Hidrogén égése

"A hidrogén oxidációja a legalaposabban tanulmányozott oxidációs folyamat, melynek mechanizmusa részleteiben is ismertnek mondható."

A.B. Nalbandjan – V.V. Vojevodszkij
A hidrogén oxidációjának és égésének mechanizmusa
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1953
eredeti: Izd. Akad. Nauk., Moszkva, Leningrád, 1949

Néhány évente új reakciómechanizmus:

Ó Conaire *et al.* (Galway, 2004)
Konnov (Lund, 2008)
Hong *et al.* (Stanford, 2011)
Burke *et al.* (Princeton, 2012)

Miért fontos?

"A jövő üzemanyaga" ("hidrogéngazdaság")
ma is használt üzemanyag (hordozórakéták)
ipari biztonság (H_2 fejlődés nukleáris erőműben, Fukushima)
szénhidrogének égésének központi reakciói

1	$H_2 + O_2 \rightarrow \cdot H + \cdot HO_2$	láncindítás
2	$\cdot OH + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O$	láncfolytatás
3	$\cdot H + O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot O$	láncelágazás
4	$\cdot O + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$	láncelágazás
5	$\cdot H + O_2 + M \rightarrow \cdot HO_2 + M$	láncvégződés*
6	$\cdot H \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
7	$\cdot O \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
8	$\cdot OH \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
9	$\cdot HO_2 + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O_2$	láncindítás*
10	$2 \cdot HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	láncvégződés
11	$H_2O_2 \rightarrow 2 \cdot OH$	láncindítás

1. robbanási határ alatt:

6.-7.-8. lineáris lánczáró lépések eltávolítják a láncvivőket

→ nincs robbanás

1	$H_2 + O_2 \rightarrow \cdot H + \cdot HO_2$	láncindítás
2	$\cdot OH + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O$	láncfolytatás
3	$\cdot H + O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot O$	láncelágazás
4	$\cdot O + H_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot H$	láncelágazás
5	$\cdot H + O_2 + M \rightarrow \cdot HO_2 + M$	láncvégződés*
6	$\cdot H \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
7	$\cdot O \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
8	$\cdot OH \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
9	$\cdot HO_2 + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O_2$	láncindítás*
10	$2 \cdot HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	láncvégződés
11	$H_2O_2 \rightarrow 2 \cdot OH$	láncindítás

1. és 2. robbanási határok között:

2.-3.-4. láncelágazási lépések

3	$H + O_2 \rightarrow \cdot OH + \cdot O$
2	$\cdot OH + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O$
4	$\cdot O + H_2 \rightarrow \cdot H + \cdot OH$
2	$\cdot OH + H_2 \rightarrow \cdot H + H_2O$
+	
$\cdot H + O_2 + 3 H_2 \rightarrow 3 \cdot H + 2 H_2O$	

→ robbanás

1	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{HO}_2$	láncindítás
2	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	láncfolytatás
3	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$	láncelágazás
4	$\cdot\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$	láncelágazás
5	$\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$	láncvégződés*
6	$\cdot\text{H} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
7	$\cdot\text{O} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
8	$\cdot\text{OH} \rightarrow \text{fal}$	láncvégződés
9	$\cdot\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	láncindítás*
10	$2 \cdot\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	láncvégződés
11	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$	láncindítás

2. és 3. robbanási határok között:

5 $\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$ láncvégződés*

→ nincs robbanás

1. és 3. határ közötti

robbanás / nincs robbanás kulcsa:
a HO₂ reakciórendszer

650 K hőmérsékleten

kb. 40 torr alatt $\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ → **láncreakció**

kb. 40 torr felett $\cdot\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot\text{HO}_2 + \text{M}$ → **NINCS** láncreakció

$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{HO}_2^*$

kis nyomás: $\cdot\text{HO}_2^* \rightarrow \cdot\text{H} + \text{O}_2$ vagy $\cdot\text{HO}_2^* \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{O}$ → **láncreakció**

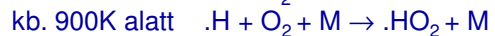
nagy nyomás: $\cdot\text{HO}_2^* \rightarrow \cdot\text{HO}_2$ (stabilizálódik) → **NINCS** láncreakció

Hidrogén-levegő láng

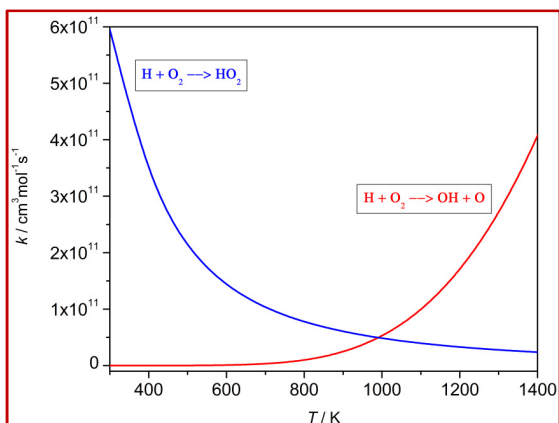
1 bar nyomáson:



→ **láncreakció**



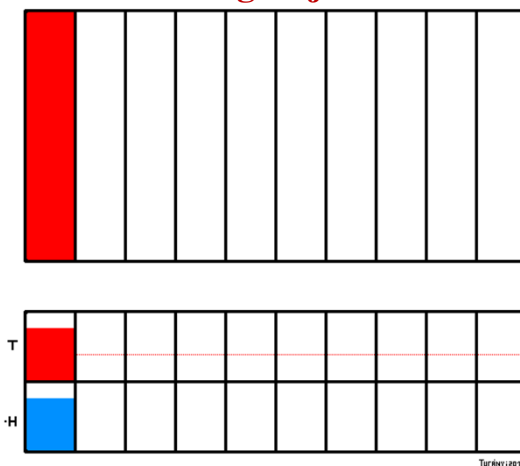
→ **NINCS** láncreakció



hideg gázba H érkezik: $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ → **NINCS** robbanás

forró gázba H érkezik: $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ → **robbanás**

láng terjedése



hideg gázba H érkezik: $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$ → **NINCS** robbanás
 forró gázba H érkezik: $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ → **robbanás**

Metanol égése levegőben

Recept: 2 dm³ ásványvizes palackban levegő + 2 cm³ metanol

HOGYAN LEHETNE GYORSÍTANI A LÁNGTERJEDÉST?

a) a legtöbb kémiai reakció (nem mindegyik!)

magasabb hőmérsékleten gyorsabb

magasabb hőmérséklet → gyorsabb lángterjedés

b) használjunk tiszta oxigént levegő helyett:

- az O₂ koncentrációja 5x nagyobb tiszta oxigénben mint levegőben
(a nyomás ugyanakkora 1 atm)

→ nagyobb reaktáns koncentráció → gyorsabb égési reakció

- a fejlődő hőnek nem kell a levegő nitrogénjét felmelegítenie

→ az égés során gyorsabban növekszik a hőmérséklet,
gyorsabb égési reakció

Metanol égése tiszta oxigénnel

Recept: 1,5 dm³ ásványvizes palackban tiszta oxigén + 2 cm³ metanol

Kérdés: Ez mekkora metanol – oxigén ekvivalenciaaránynak felel meg?

A hőmérséklet 20 °C = 293,15 K, a nyomás 1 atm.

Válasz: A reakcióegyenlet $\text{CH}_3\text{OH} + 1,5 \text{ O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

$V = 1,5 \text{ dm}^3 \text{ O}_2 = 0,0015 \text{ m}^3 \text{ O}_2$

$pV = nRT$

$n = pV / RT = 101325 \text{ Pa} \times 0,0015 \text{ m}^3 / (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293,15 \text{ K})$

$n = 0,06236 \text{ mól}$

metanol moláris tömege: 32,04 g mol⁻¹

metanol sűrűsége 20 °C-on: 0,7917 g cm⁻³

2 cm³ metanol = 1,583 g metanol = 0,04942 mól metanol

sztoichiometrikus ekvivalenciaarányál

1 mól metanolra 1,5 mól O₂ jut. Ekkor $\varphi = 1$ lenne.

Itt $\varphi = (0,04942/0,06236)/(1/1,5) = 1,19 \Rightarrow$ közel sztoichiometrikus!

Metanol égése tiszta oxigénnel 2.

NÉZZÜK MEG A FILMET!

http://www.youtube.com/channel/UC-u_GGkDiRGiYIv6EWJUew

Metanol égése tiszta oxigénnel 3.



Látható, hogy sok elégetlen metanol maradt!
Ez hogyan lehetséges?
Rosszul számoltunk?

Metanol égése tiszta oxigénnel 4.

Recept: 1,5 dm³ ásványvizes palackban tiszta oxigén + 2 cm³ metanol

Kérdés: Ez mekkora metanol – oxigén ekvivalenciaarányának felel meg?
A hőmérséklet 20 °C = 293,15 K, a nyomás 1 atm.

ÚJRASZÁMOLÁS:

A reakcióegyenlet $\text{CH}_3\text{OH} + 1,5 \text{ O}_2 = \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$

Az oxigén mennyisége $n = 0,06236$ mól

A metanol gőznyomása 20 °C-on: 96,9 torr = 0,1275 atm = 12919 Pa

1,5 dm³ palackban a metanol mennyisége:

20 °C-on: $n = 0,007951$ mól

20 °C-on: csak 16,1% van a gázelegyben! ($\varphi = 0,19$ a gázelegyben)

„amikor 40 °C volt a teremben, a palack a kezemben felrobban!” (Róka András)

A metanol gőznyomása 40 °C-on: 264,6 torr = 0,3482 atm = 35277 Pa

1,5 dm³ palackban a metanol mennyisége 40 °C-on: $n = 0,02171$ mól

40 °C-on: 43,9 % van a gázelegyben ($\varphi = 0,52$ a gázelegyben) „gyors reakció”

TDK és szaklabor témák

1. Reakciókinetikai számítógépes szimulációk

Részletes reakciómechanizmusok felhasználásával
égések szimulációja. Reakciómechanizmusok tesztelése
mások által mért kísérleti adatokkal:
lángsebesség, gyulladási idő, reaktorban mért koncentrációk

2. Részletes reakciómechanizmusok fejlesztése

Részletes reakciómechanizmusok továbbfejlesztése
alkoholok (metanol, etanol) és
szénhidrogének (metán, etán) égésének leírására.
Nitrogénoxidok keletkezése lángokban.

Reakciómechanizmusok vizsgálata és egyszerűsítése.
Melyek a fontos anyagok és a fontos reakcióutak?
mennyire megbízhatók a számított eredmények?

Specik

Specik: két egymást követő szombaton 8:00-16:00

A lángok kémiája és fizikája

minden tanév **tavaszi** félévében
főleg 1. és 2. éves Kémia BSc-sek
égéskémia és gázkinetikai mérési módszerek
erősen mesés
http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/oktatas/langok_speci.html

Reakciómechanizmusok vizsgálata

minden tanév **ősz**i félévében
főleg Vegyész MSc-sek és Doktori Iskolások
dinamikai modellek vizsgálata, mechanizmusredukció
sok matek (bár inkább kvalitatív/verbális matek)
kellenek hozzá biztos matek alapok
http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/oktatas/reakciomech_speci.html



expozíció: 0,2 mp



expozíció: 2,5 mp

Köszönöm a figyelmet !