

# Capítulo 5

## Reacciones en Cadena

# Reacciones en cadena

- Los intermediarios se regeneran o producen otros intermediarios que también son activos. Constan de 3 etapas:

- Iniciación



- Propagación



- Terminación



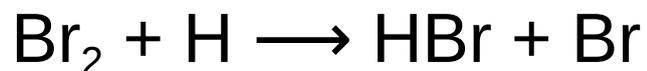
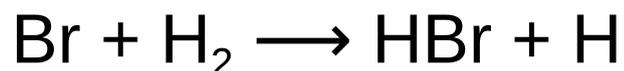
# Reacciones en cadena

- Por ejemplo para  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HBr}$ :

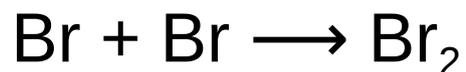
- Iniciación



- Propagación

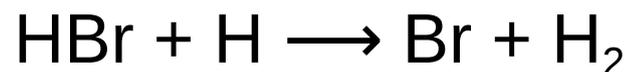


- Terminación



# Reacciones en cadena

- En algunos casos también puede haber un paso de:
  - Inhibición

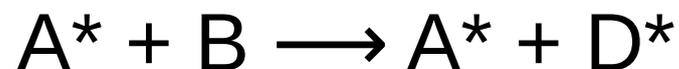


# Reacciones en cadena ramificadas, explosiones.

- Iniciación



- Ramificación



- Propagación



En las etapas de ramificación y propagación se generan mas intermediarios activos de los que se producen, lo que acelera la reacción.

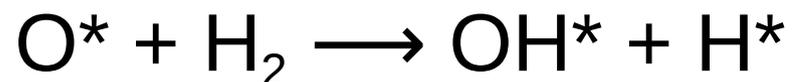
# Reacciones en cadena ramificadas, explosiones.

Por ejemplo:

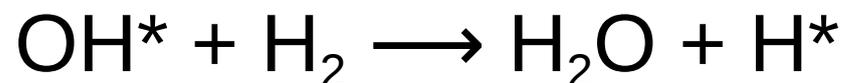
- Iniciación



- Ramificación



- Propagación



# Determinación de la velocidad

En general:



$$v_i = \frac{-d[A]}{dt} = nk_i[A]$$



$$v_p = \frac{d[C]}{dt} = k_p[A^*][B]$$



$$v_t = 2k_t[A^*]^2$$

# Determinación de la velocidad

Utilizando la aproximación del estado estacionario.

$$nk_i[A] + k_p[A^*][B] = k_p[A^*][B] + 2k_t[A^*]^2$$

$$[A^*] = \left( \frac{nk_i[A]}{2k_t} \right)^{1/2}$$

$$v_p = \frac{d[C]}{dt} = k_p \left( \frac{nk_i}{2k_t} \right)^{1/2} [A]^{1/2} [B]$$

# Determinación de la velocidad

Para saber que tan eficiente es una reacción en cadena es útil definir la *longitud de la cadena*

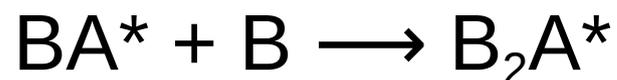
$$\text{Longitud de la cadena} = \frac{v_p}{v_i}$$

# Reacciones de transferencia de cadena

- Iniciación



- Propagación



...



- Terminación

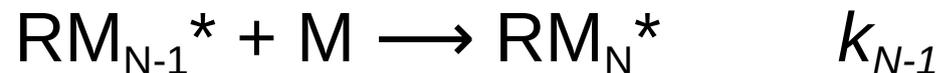


# Polimerización por radicales libres

- Iniciación



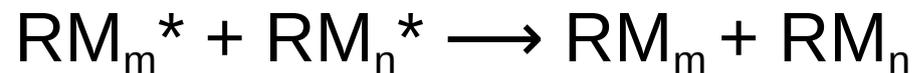
- Propagación



- Terminación



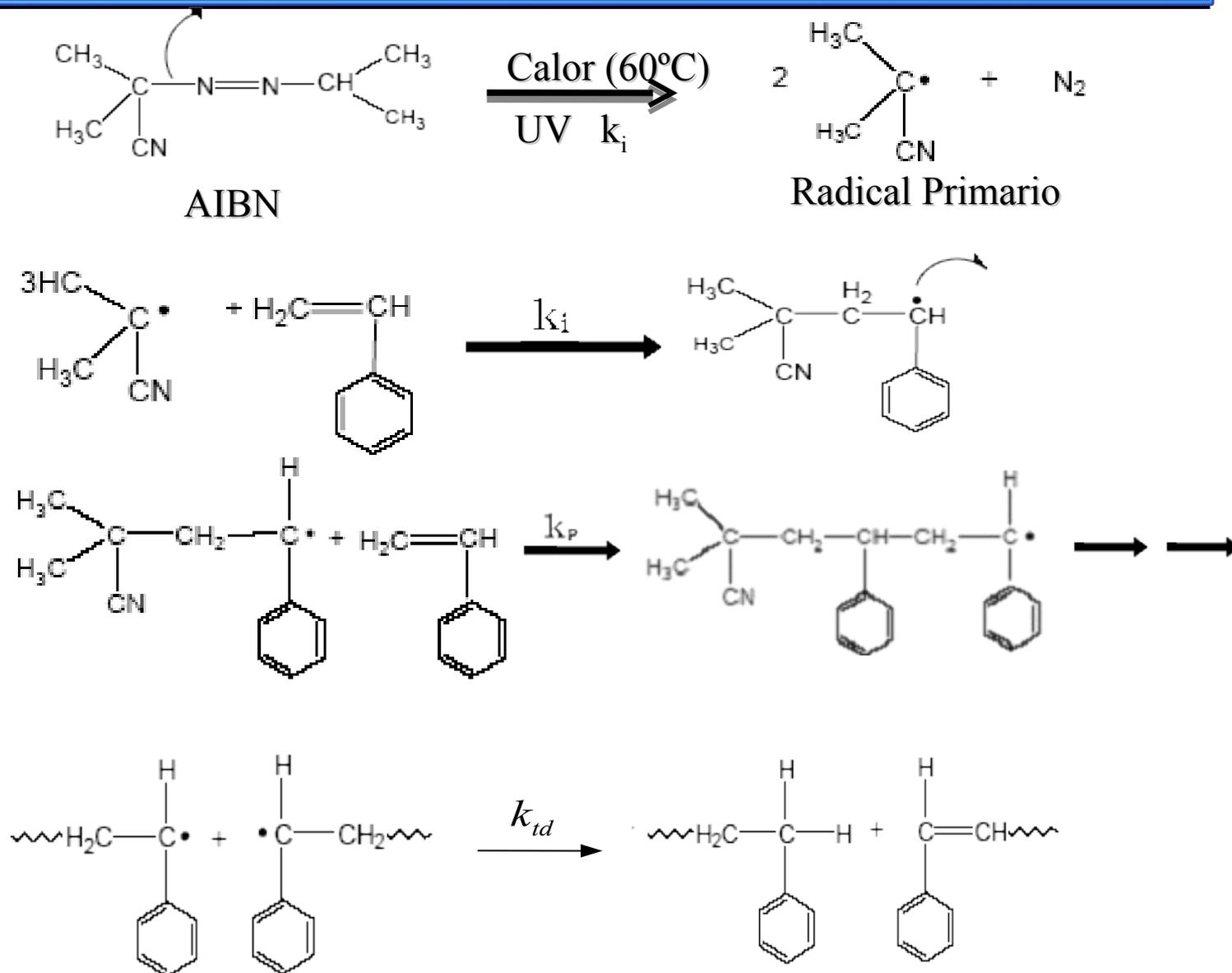
Combinación



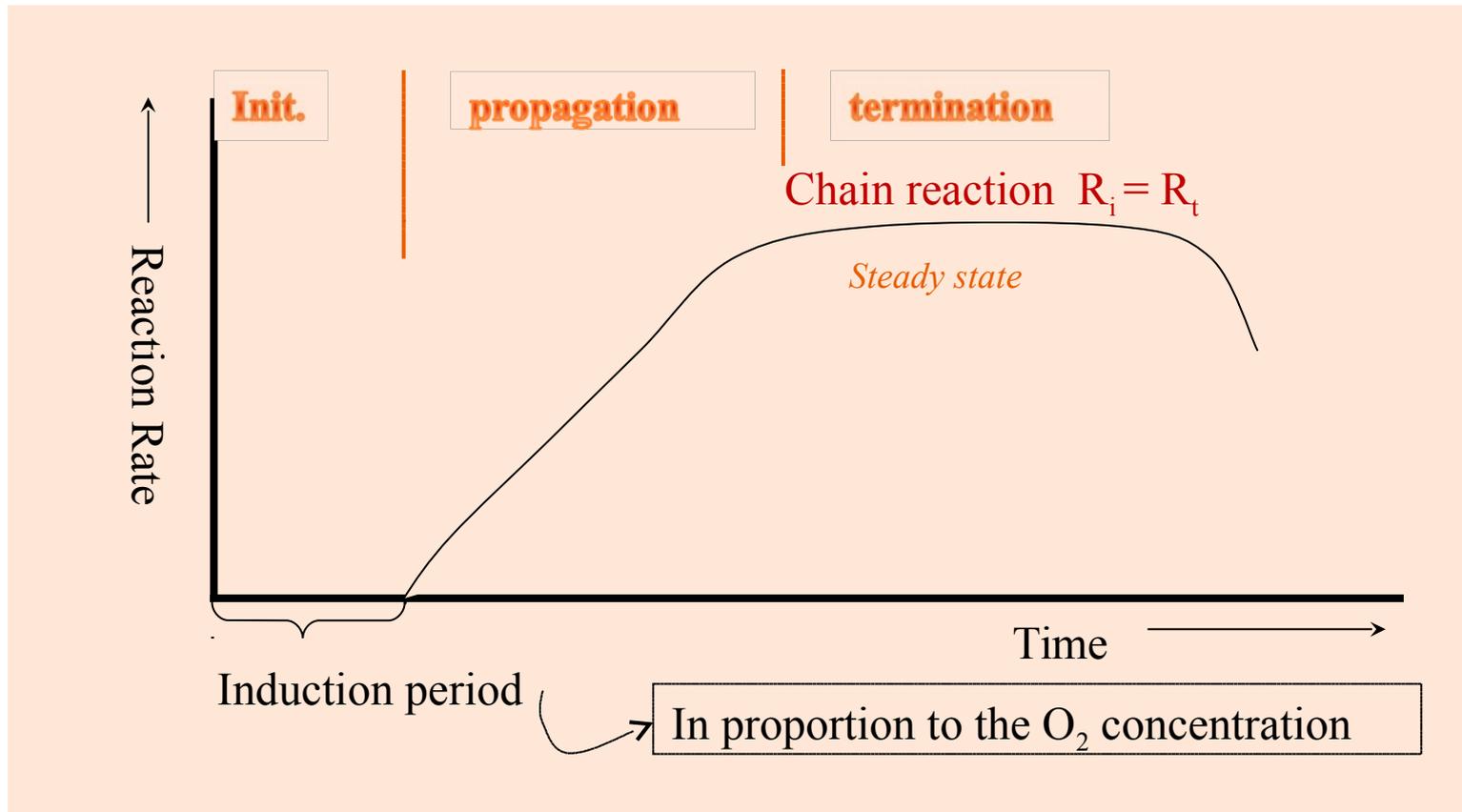
Desproporción



# Polimerización por radicales libres



# Polimerización por radicales libres



# Polimerización por radicales libres

- Suponiendo que todas las  $k_p$  son iguales. Todos los radicales libres reaccionan igual de rápido.
- Suponemos que el tamaño del radical no afecta la velocidad de terminación. Solo cuando  $m = n$  la velocidad será la mitad  
 $k_{t,mn} = 2k_{t,nn}$ .

# Polimerización por radicales libres

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_a [R^*][M] + k_p [RM^*][M] + k_p [RM_2^*][M] + \dots$$

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_p [M] \sum_{n=0}^N [RM_n^*] \equiv k_p [M] [R_{tot}^*]$$

Aplicado la aprox. del estado estacionario para  $R_{tot}^*$  y que solo una fracción (f) de los iniciadores chocara con los monómeros

$$\frac{d[R_{tot}^*]}{dt} = 2fk_i[I] - 2k_t[R_{tot}^*]^2$$

# Polimerización por radicales libres

$$[R_{tot}^*] = \left( \frac{fk_i}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2}$$

$$\frac{-d[M]}{dt} = k_p [M] [R_{tot}^*]$$

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

: Como es la forma integr

# Polimerización por radicales libres

Grado de polimerización, número de monómeros en el polímero si la reacción termina por combinación.

$$GP = \frac{-d[M]}{d[P_{tot}]} = \frac{-d[M]/dt}{d[P_{tot}]/dt}$$

$$\frac{d[P_{tot}]}{dt} = 2 k_t [R_{tot}^*]^2 = 2 f k_i [I]$$

$$GP = \frac{k_p [M]}{2 (f k_i k_t)^{1/2} [I]^{1/2}}$$

# Determinación de la velocidad en explosiones.

Iniciación  $A \longrightarrow A^*$

Ramificación

y Propagación  $A^* + B \longrightarrow C + nA^*$

Terminación  $A^* \longrightarrow \text{Destrucción}$

Si la reacción procede suavemente se puede utilizar aproximación del estado estacionario.

$$k_i[A] + nk_p[A^*][B] = k_p[A^*][B] + k_t[A^*]$$

# Determinación de la velocidad en explosiones.

Iniciación  $A \longrightarrow A^*$

Ramificación

y Propagación  $A^* + B \longrightarrow C + nA^*$

Terminación  $A^* \longrightarrow \text{Destrucción}$

$k_t$  incluye dos tipos de destrucción contra las paredes  $k_r$  y contra otras moléculas  $k_g$

$A^* \longrightarrow \text{Destrucción} \quad k_r$

$A^* + M + M \longrightarrow \text{Destrucción} \quad k_g$

# Determinación de la velocidad en explosiones.

Si la reacción procede suavemente se puede utilizar la aproximación del estado estacionario.

$$k_i[A] + nk_p[A^*][B] = k_p[A^*][B] + k_t[A^*]$$

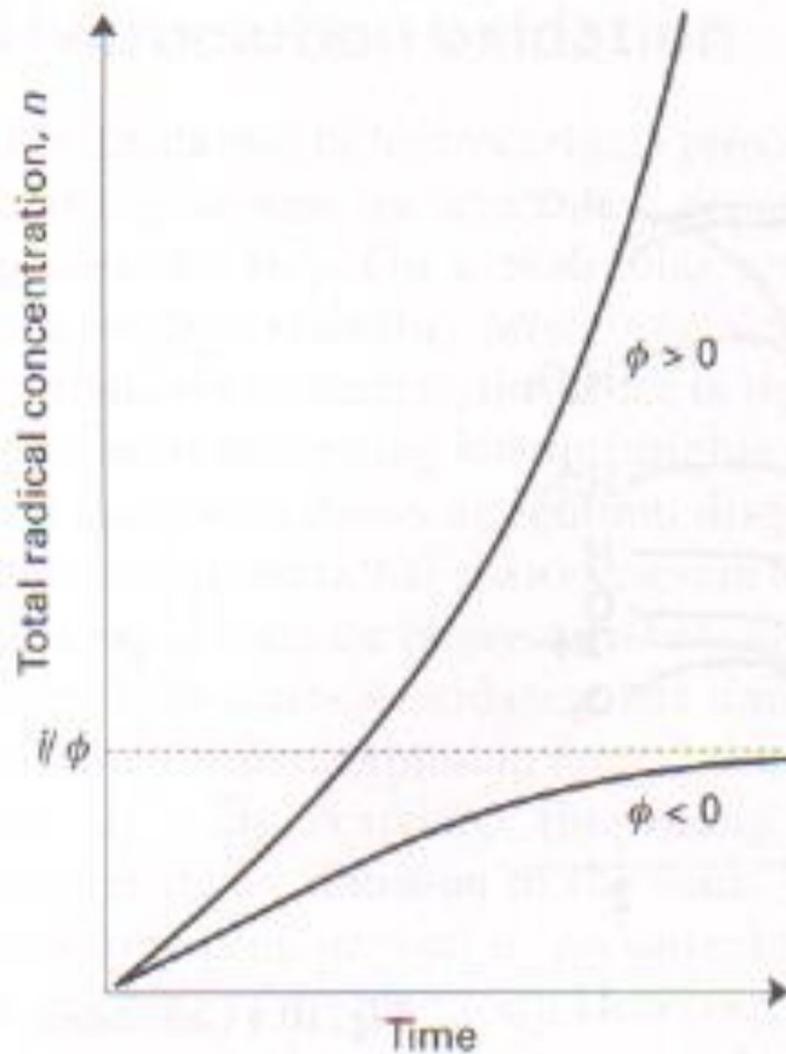
$$[A^*] = \frac{k_i[A]}{k_t + k_p[B](1-n)}$$

Si  $n = 1$  regreso al caso general si  $n \gg 1$

$$k_r + k_g[M]^2 + k_p[B](1-n) \rightarrow 0$$

$[A^*]$  tiende a infinito produciendo una explosión

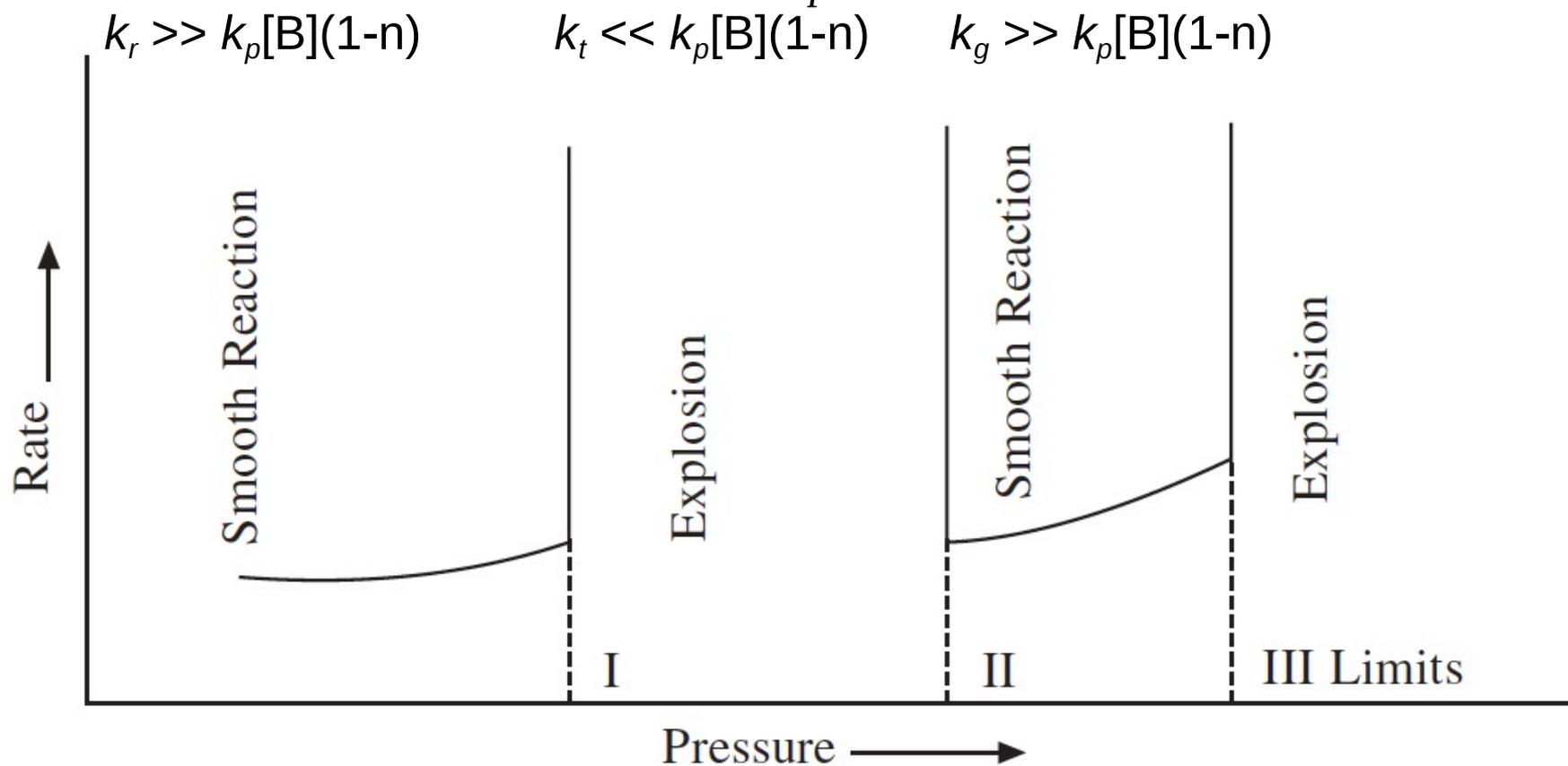
# Determinación de la velocidad en explosiones.



**Fig. 10.2** Growth of chain-carrier concentration,  $n$ , for different values of the net-branching coefficient,  $\nu$ .

# Determinación de la velocidad en explosiones.

$$n_{expl} = 1 + \frac{k_r + k_g [M]^2}{k_p [B]}$$





**Table 10.1** Basic reaction mechanism for the H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> reaction

Reaction	Reaction Type	$A/\text{cm}^3 \text{ molecule s}^{-1} \text{ }^a$	$E/\text{kJ mol}^{-1} \text{ }^a$
(1) $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	Initiation	$2.8 \times 10^{-11}$	200
(2) $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	Propagation	$4.2 \times 10^{-11}$	22
(3) $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	Branching	$3.8 \times 10^{-10}$	70
(4) $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$		$4.8 \times 10^{-11}$	42
(5) $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	Termination	$5.8 \times 10^{-30} T^{-1}$	$b$
(6–8) $\text{H}, \text{O}, \text{OH}, \rightarrow \text{wall}$		$c$	$c$
(9) $\text{HO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}_2$	Restore the chain at high temperature	$1.0 \times 10^{-12}$	77
(10) $2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$		$7.0 \times 10^{-10} \text{ }^d$	50
(11) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$		$1.0 \times 10^{-7} \text{ }^d$	1110

