

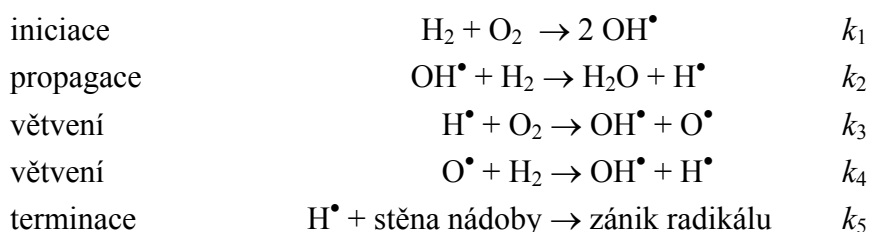
Kromě jednoduchých fotochemických reakcí existuje řada pochodů řetězové povahy. V každém případě vyžaduje použití světla jako aktivátoru nákladnou a dosti složitou aparaturu i značnou spotřebu energie. Proto se aplikace tohoto procesu omezuje pouze na určité typy dějů,

- ↳ u nichž nelze jiného prostředku použít
- ↳ jejichž produkty jsou cenné a opravňují použití této drahé energie (vitamín D)
- ↳ jejichž výtěžek je tak vysoký, že kompenzuje náklady na světelnou energii

4.2.3 ROZVĚTVENÉ ŘETĚZOVÉ REAKCE

Rozvětvené řetězové reakce se vyznačují tím, že v každém elementárním ději vzniká více radikálů než do něj vstoupilo. Reakční rychlost zde neustává konstantní, nýbrž neustále roste a aproximace ustáleného stavu zde neplatí.

U *reakcí s řetězem nepřetržitě rozvětveným* dochází k větvení řetězu v každém cyklu. Významným představitelem těchto reakcí jsou *exploze*. Typickým představitelem explozivní směsi je reakce vodíku s kyslíkem, jejíž stechiometrie je sice jednoduchá, ale její mechanismus není dodnes vyčerpávajícím způsobem popsán a objasněn. Byl navržen např. tento mechanismus:



Pokud je rychlost větvení vyšší než rychlost terminace, vzrůstá počet radikálů exponenciálně s časem a průběh reakce se stává explozivním. Exploze reakční směsi může obecně nastat ze dvou důvodů:

- probíhá-li exotermní reakce v uzavřeném, tepelně izolovaném prostoru, nemůže se uvolňované teplo odvádět do okolí a teplota reakční směsi stoupá. Protože reakční rychlost s teplotou exponenciálně vzrůstá, roste i rychlost uvolňování tepla a reakční rychlost roste prakticky neomezeně (*termální exploze*);
- v jiných případech jsou tepelné jevy méně důležité a exploze je pak způsobena průběhem reakce s nepřetržitě rozvětveným řetězcem

Rozvětvené reakce jsou charakteristické tím, že k explozivnímu průběhu dochází v určitém tlakovém rozmezí. Tlakové meze oddělující explozivní průběh od pomalého bývají dvě



horní, které se dosáhne, když destruktivní srážky nosičů řetězu v objemové fázi probíhají stejně rychle jako větvení řetězu. Nezávisí pochopitelně na velikosti a tvaru nádoby a na povaze povrchu jejích stěn



dolní - je-li tlak snížen na hodnotu, při které nosiče řetězu zanikají na stěnách nádoby stejnou rychlostí jakou v objemové fázi zanikají, mizí explozivní průběh reakce. Dolní mez výbušnosti závisí tedy na rozměrech reakční nádoby a povaze povrchu jejích stěn

Při tlacích nižších než dolní a vyšších než horní mez probíhá reakce pomalu.