

Χημική Κινητική

ΔΙΔΑΣΚΩΝ: ΣΟΥΦΛΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

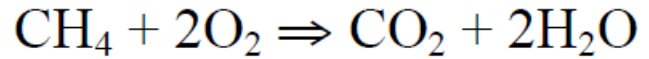


Χημική κινητική

- Μερικές χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν με πολύ γρήγορο ρυθμό ενώ άλλες με πολύ αργό.
- Ο **χρόνος είναι περιορισμένος** στις περισσότερες εφαρμογές και **η ισορροπία ΔΕΝ επιτυγχάνεται**
- Στο προηγούμενο κεφάλαιο συζητήθηκαν οι καταστάσεις ενός θερμοχημικού συστήματος και δείξαμε πως μπορεί να υπολογιστεί η τελική κατάσταση ενός μείγματος αφ' ότου επικρατήσει χημική ισορροπία.
- Εκείνο που δεν μπορούν να απαντήσουν οι υπολογισμοί ισοζυγίου **είναι με ποιόν τρόπο το μείγμα πηγαίνει από την μια αρχική στην τελική του κατάσταση και πόσο γρήγορα συμβαίνει αυτή η μεταβολή.**
- Η ακριβής **καταγραφή όλων των χημικών χρόνων** μπορεί να γίνει λαμβάνοντας υπόψη τη λεπτομερή περιγραφή **όλων** των διαδοχικών διαδρομών οξείδωσης του αρχικού μορίου καυσίμου στα τελικά προϊόντα.
- Αυτή η περιγραφή περιλαμβάνει τους ρυθμούς μετατροπής μεταξύ διαδοχικών διαδρομών που χαρακτηρίζονται από **«αληθινές» στοιχειώδεις αντιδράσεις**
- Η χημική κινητική (chemical kinetics) **μελετά ποσοτικά τους ρυθμούς εξέλιξης των στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων** και τους παράγοντες που επηρεάζουν αυτούς τους ρυθμούς.
- Η χημική κινητική αποτελεί ένα εξειδικευμένο κλάδο της Φυσικοχημείας

Χημική κινητική

Υπερβολικά απλοποιημένη καθολική
μονο-βηματική χημεία



είναι σωστή περιγραφή των αρχικών
και τελικών καταστάσεων
ισορροπίας της διαδικασίας καύσης

Ρεαλιστική πολύ-βηματική χημεία

H ₂ /air	9 species	20 reactions
CH ₄ /air without NO _x chemistry	35 species	200 reactions
CH ₄ /air with NO _x chemistry	50 species	300 reactions
iso-octane/air without NO _x chemistry	170 species	1,200 reactions

Μειωμένοι χημικοί “μηχανισμοί”

Για να έχει νόημα μια τέτοια μείωση, πρέπει να πληρούνται αρκετές προϋποθέσεις.

- 1) πρέπει να προσδιοριστούν **οι στόχοι των προσομοιώσεων**, έτσι ώστε να διασφαλίζεται η ικανότητα του μειωμένου μηχανισμού να προβλέπει φαινόμενα σχετικά με αυτούς τους στόχους.
- 2) **ο λεπτομερής μηχανισμός** από τον οποίο προέρχεται **ο μειωμένος μηχανισμός πρέπει να είναι αξιόπιστος**, καθώς ο μειωμένος μηχανισμός στην καλύτερη περίπτωση θα είναι τόσο καλός όσο ο λεπτομερής.
- 3) ένας μειωμένος μηχανισμός **δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί** για την προσομοίωση **ροών εκτός του πεδίου ισχύος** του μηχανισμού.

Χημική κινητική

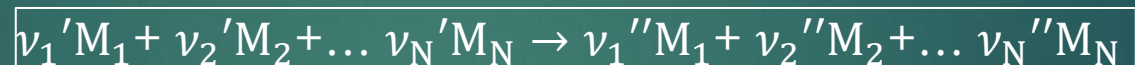
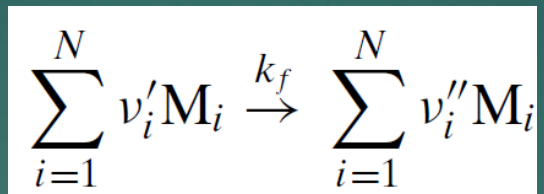
Οι διεργασίες της χημικής κινητικής παίζουν βασικό ρόλο σε πολλά θεμελιώδη φαινόμενα καύσης, όπως για παράδειγμα:

- Ανάφλεξη φλόγας
- Διάδοση φλόγας (μόνο προαναμεμιγμένες φλόγες)
- Απόσβεση φλόγας
- Εκπομπές ρύπων, όπως αιθάλη, NOx, CO και UHC
- Αλληλεπιδράσεις φλόγας με τη μηχανική ρευστών
- Αυτοανάφλεξη σε SIE
- Επιδράσεις πίεσης
- Όρια ευφλεκτότητας
- κ.λπ.

Φαινομενολογικοί και Φυσικοί Νόμοι των Ρυθμών Αντίδρασης

Νόμος Δράσης των μαζών (The Law of Mass Action)

Θεωρούμε μια γενική χημική αντίδραση που προχωρά προς τα προϊόντα:



k_f χαρακτηρίζει τον «προς τα εμπρός» ρυθμό αντίδρασης

Ο **ρυθμός μεταβολής της μοριακής συγκέντρωσης** του χημικού είδους i , c_i ($moles/cm^3$), είναι:

$$\hat{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt}$$

$$\frac{\hat{\omega}_i}{\nu_i'' - \nu_i'} = \frac{\hat{\omega}_j}{\nu_j'' - \nu_j'} = \omega$$

ω ($moles/cm^3 \cdot s$)

όπου ω είναι μια παράμετρος ρυθμού **ανεξάρτητη από τα είδη**, που ορίζεται ως ο **ρυθμός χημικής αντίδρασης**

Νόμος Δράσης των μαζών (The Law of Mass Action)

$$\frac{\hat{\omega}_i}{v_i'' - v_i'} = \frac{\hat{\omega}_j}{v_j'' - v_j'} = \omega$$
$$\hat{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt}$$

Ο νόμος δράσης των μαζών είναι ένας φαινομενολογικός νόμος που δηλώνει ότι:

$$\omega = k_f(T) \prod_{i=1}^N c_i^{v_i'}$$

Ο ρυθμός χημικής αντίδρασης ω είναι ανάλογος προς το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων

Ο συντελεστής αναλογικότητας k_f είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας, δηλαδή $k_f = k_f(T)$, και ορίζεται ως ο ειδικός ρυθμός αντίδρασης ή η **σταθερά ρυθμού αντίδρασης**.

Νόμος Δράσης των μαζών (The Law of Mass Action)

$$\omega = k_f \prod_{i=1}^N c_i^{v_i'}$$

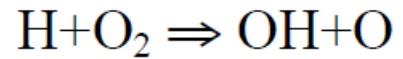
Ο νόμος της δράσης των μαζών είναι ένας φυσικά ορθός νόμος.

- Πρώτον, ο ρυθμός χημικής αντίδρασης (ω) είναι ανάλογος με τον **ρυθμό των μοριακών συγκρούσεων** που αντιπροσωπεύεται από το **γινόμενο των μοριακών συγκεντρώσεων**.
- Δεύτερον, εκτός από τον ρυθμό των μοριακών συγκρούσεων, **η ενέργεια των μοριακών συγκρούσεων** πρέπει επίσης να είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην αύξηση του ρυθμού μιας χημικής αντίδρασης.
- Η ενέργεια τέτοιων συγκρούσεων αυξάνεται με τη θερμοκρασία (μεγαλύτερη μοριακή κινητική ενέργεια) και το $k_f(T)$ εξηγεί αυτή την εξάρτηση.

Η κοινή πρακτική υποδηλώνει ότι η θερμοκρασία είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος στη χημεία.

Νόμος Δράσης των μαζών (The Law of Mass Action)

Ο νόμος δράσης των μαζών εφαρμόζεται μόνο σε στοιχειώδεις αντιδράσεις



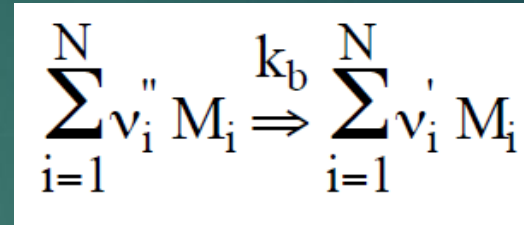
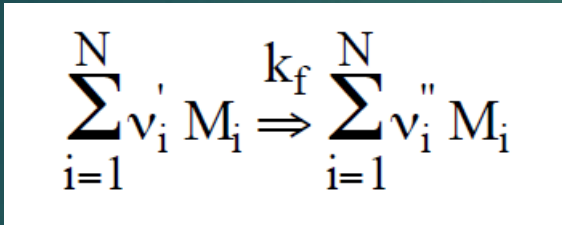
$$\omega = -\frac{d[\text{H}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{OH}]}{dt} = \frac{d[\text{O}]}{dt} \quad \text{and} \quad \omega = k_f [\text{H}] [\text{O}_2]$$

Οι ποσότητες εντός αγκύλων αντιπροσωπεύουν τις μοριακές συγκεντρώσεις των αντίστοιχων ειδών.

$$\frac{\overset{\wedge}{\omega_i}}{\underset{\nu_i - \nu_i'}{}} = \frac{\overset{\wedge}{\omega_j}}{\underset{\nu_j - \nu_j'}{}} \equiv \omega \quad \overset{\wedge}{\omega_i} = \frac{dc_i}{dt} \quad \omega = k_f \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i'}$$

Αμφίδρομες αντιδράσεις (Reversible Reactions)

Με κάθε «προς τα εμπρός» αντίδραση (**forward reaction**) σχετίζεται και μια αντίστοιχη «προς τα πίσω» αντίδραση (**backward reaction**).



ο καθαρός ρυθμός αντίδρασης είναι:

$$\omega = k_f \left(\prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i'} \right) - k_b \left(\prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i''} \right)$$

$$\omega = k_f \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i'}$$

Αμφίδρομες αντιδράσεις (Reversible Reactions)

Στην περίπτωση μιας αμφίδρομης αντίδρασης, είναι ευτύχημα ότι πρέπει να προσδιοριστεί μόνο ένας από τους δύο συγκεκριμένους ρυθμούς αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει επειδή **σε ισορροπία σε δεδομένη θερμοκρασία, ο καθαρός ρυθμός αντίδρασης είναι μηδέν** και ως αποτέλεσμα:

$$k_f \left(\prod_{i=1}^N c_i^{v_i'} \right) = k_b \left(\prod_{i=1}^N c_i^{v_i''} \right)$$

$$\frac{k_f}{k_b} = \prod_{i=1}^N c_i^{(v_i'' - v_i')} = K_c$$

όπου K_c είναι η σταθερά ισορροπίας για τη συγκέντρωση

$$\omega = k_f \left(\prod_{i=1}^N c_i^{v_i'} \right) - k_b \left(\prod_{i=1}^N c_i^{v_i''} \right)$$

Η ίδια εξίσωση υποδηλώνει ότι, δεδομένου ότι οι K_c μπορούν να προσδιοριστούν, μόνο ο προσδιορισμός των k_f απαιτείται από τη χημική κινητική.

$$\omega = k_f \left(\prod_{i=1}^N c_i^{v_i'} - K_c^{-1} \prod_{i=1}^N c_i^{v_i''} \right)$$

υπάρχει **σύνδεση μεταξύ της θερμοδυναμικής** (δηλαδή, διεργασίες ισορροπίας) **και της χημικής κινητικής** (δηλαδή, διεργασίες εκτός ισορροπίας).

$$K_c(T) = \prod_i c_i^{(v_i'' - v_i')} = \prod_i \left(\frac{p_i}{R^0 T} \right)^{(v_i'' - v_i')} = \frac{\prod_i p_i^{(v_i'' - v_i')}}{\prod_i (R_u T)^{(v_i'' - v_i')}} = \frac{K_p(T)}{(R_u T)^{\sum_i (v_i'' - v_i')}} = \frac{K_p(T)}{(R_u T)^{\Delta \nu}}$$

Πολυβηματικές αντιδράσεις (Multistep Reactions)

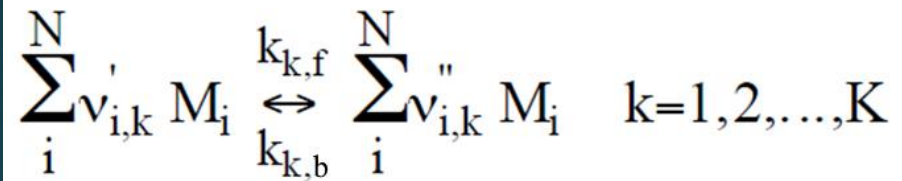
Στη συντριπτική πλειονότητα των διεργασιών καύσης, τα αρχικά αντιδρώντα δεν συμμετέχουν σε κάποια αντίδραση μεταξύ τους.

Στην πραγματικότητα, η πλήρης οξείδωση του CH_4 στα τελικά προϊόντα ισορροπίας περιλαμβάνει μεγάλο αριθμό ενδιάμεσων ειδών και συναφών κινητικών βημάτων (βλ. Πίνακα 5.4 S.R. Turns).



Πολυβηματικές αντιδράσεις (Multistep Reactions)

Ας υποθέσουμε ότι στην αλληλουχία οξείδωσης που περιλαμβάνει έναν αριθμό ενδιάμεσων εμπλέκονται **K στοιχειώδεις αντιδράσεις**:



k αντιδράσεις
K συστατικά

Ο γενικευμένος νόμος της δράσης των μαζών για μια αντίδραση k γίνεται:

$$\omega_k = k_{k,f} \left(\prod_{i=1}^N c_i^{\nu_{i,k}'} \right) - k_{k,b} \left(\prod_{i=1}^N c_i^{\nu_{i,k}''} \right) \quad k=1,2,\dots,K$$

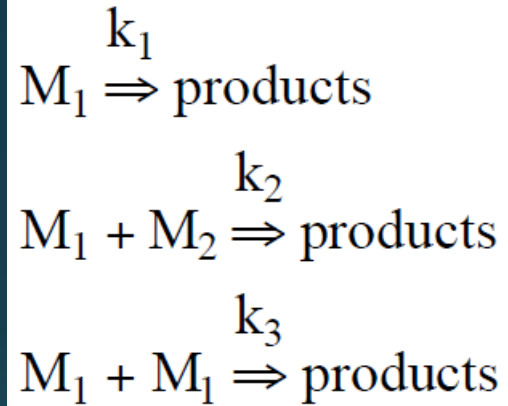
Ποιος είναι ο ρυθμός κατανάλωσης ή παραγωγής του συστατικού i

$$\hat{\omega}_i = \sum_{k=1}^K (\nu_{i,k}'' - \nu_{i,k}') \omega_k$$

$$\sum_{i=1}^N \nu_i' M_i \xrightarrow{k_f} \sum_{i=1}^N \nu_i'' M_i \quad \frac{\hat{\omega}_i}{\nu_i'' - \nu_i'} = \frac{\hat{\omega}_j}{\nu_j'' - \nu_j'} \equiv \omega \quad \hat{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt} \quad \omega = k_f \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i'}$$

Ανταγωνιστικές αντιδράσεις (Competing Reactions)

Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα **ανταγωνιστικού σχήματος αντιδράσεων (competing reaction scheme)** είναι:



Ο ρυθμός κατανάλωσης του M_1 δίνεται επομένως από τον τύπο:

$$\dot{\omega}_1 = -\frac{d[M_1]}{dt} = k_1[M_1] + k_2[M_1][M_2] + 2k_3[M_1]^2$$

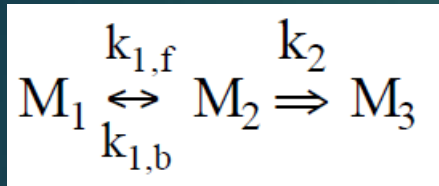
Αυτό το σχήμα υποδεικνύει ότι υπάρχουν διαφορετικά κανάλια διαθέσιμα για την κατανάλωση M_1 . Σε πραγματικούς μηχανισμούς, η σημασία καθενός από αυτά τα βήματα εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και τις συγκεντρώσεις των ειδών.

Οι ανταγωνιστικοί μηχανισμοί είναι πολύ σημαντικοί στην καύση και αποτελούν ένα σημαντικό ζήτημα, καθώς τα αποτελέσματα που λαμβάνονται σε ένα δεδομένο σύνολο συνθηκών (συνήθως σε χαμηλές πιέσεις) **ΔΕΝ μπορούν να προεκταθούν σε σημαντικά διαφορετικές συνθήκες** (για παράδειγμα υψηλές πιέσεις), καθώς ενδέχεται να ενεργοποιηθούν άλλα κανάλια.

$$\sum_{i=1}^N \nu_i' M_i \xrightarrow{k_f} \sum_{i=1}^N \nu_i'' M_i \quad \frac{\dot{\omega}_i}{\nu_i'' - \nu_i'} = \frac{\dot{\omega}_j}{\nu_j'' - \nu_j'} \equiv \omega \quad \dot{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt} \quad \omega = k_f \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i'}$$

Διαδοχικές αντιδράσεις (Consecutive Reactions)

Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα **διαδοχικού σχήματος αντιδράσεων (consecutive reaction scheme)** είναι:

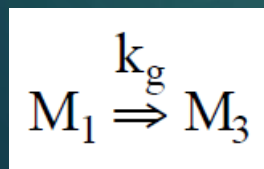


Ο ρυθμός κατανάλωσης των M_1 , M_2 και M_3 δίνεται επομένως από τον τύπο:

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1]}{dt} &= -k_{1,f}[M_1] + k_{1,b}[M_2] \\ \frac{d[M_2]}{dt} &= k_{1,f}[M_1] - k_{1,b}[M_2] - k_2[M_2] \\ \frac{d[M_3]}{dt} &= k_2[M_2] \end{aligned}$$

Καταναλώνεται
Παράγεται

Αυτός ο μηχανισμός μπορεί επίσης να θεωρηθεί ως μια λεπτομερής αναπαράσταση μιας «γενικής» αντίδρασης ("global" reaction) του τύπου:



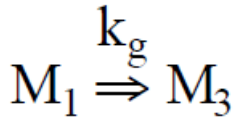
$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k_g[M_1]$$

$$\sum_{i=1}^N \nu_i' M_i \xrightarrow{k_f} \sum_{i=1}^N \nu_i'' M_i \quad \frac{\omega_i}{\nu_i'' - \nu_i'} = \frac{\omega_j}{\nu_j'' - \nu_j'} \equiv \omega \quad \omega_i = \frac{dc_i}{dt} \quad \omega = k_f \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i'}$$

Διαδοχικές αντιδράσεις (Consecutive Reactions)

με το M_2 να είναι ένα ενδιάμεσο είδος και με συνολικό ρυθμό αντίδρασης:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = -k_g[M_1]$$



Σε αυτήν την εξίσωση, το k_g είναι ένας **«τεχνητός» συνολικός ειδικός ρυθμός αντίδρασης**, ο οποίος συνήθως καθορίζεται από την «προσαρμογή» μιας σειράς ιδιοτήτων. Η εγκυρότητά του, ωστόσο, είναι περιορισμένη, καθώς τέτοιες προσαρμογές δεν μπορούν να περιγράψουν ένα ευρύ φάσμα φαινομένων καύσης.

Προσέγγιση μέσω συνολικών ή ημι-συνολικών αντιδράσεων (Global and Semi-Global Descriptions of Reaction Mechanisms)

Μία **συνολική αντίδραση**, για παράδειγμα, είναι:



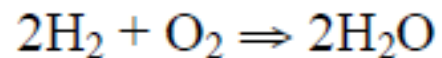
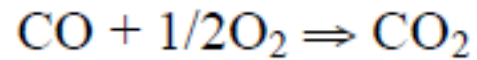
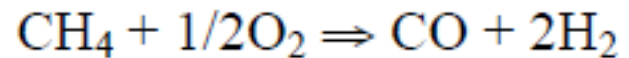
$$\omega = k_f \prod_i c_i^{n_i'}$$

Στην παραπάνω έκφραση για τον ρυθμό αντίδρασης, οι k_f και n_i' προσδιορίζονται εμπειρικά με την προσαρμογή σε έναν αριθμό ιδιοτήτων της φλόγας. Σημειώνεται ότι το n_i' δεν είναι απαραίτητο να είναι ακέραιος ή ακόμη και θετικός (!) αριθμός.

Προσέγγιση μέσω συνολικών ή ημι-συνολικών αντιδράσεων (Global and Semi-Global Descriptions of Reaction Mechanisms)

Η περιγραφή **ημι-συνολικών αντιδράσεων** περιλαμβάνουν λίγα βήματα, ώστε να παρέχουν μεγαλύτερη ευελιξία στην πρόβλεψη ενός ευρύτερου φάσματος φαινομένων της φλόγας. Προφανώς, όσο περισσότερες είναι οι παράμετροι, τόσο περισσότερα φαινόμενα μπορούν να προσαρμοστούν.

Στην περίπτωση της καύσης του μεθανίου σε οξυγόνο, ένα ημι-συνολικό σχήμα αντίδρασης θα μπορούσε να είναι:

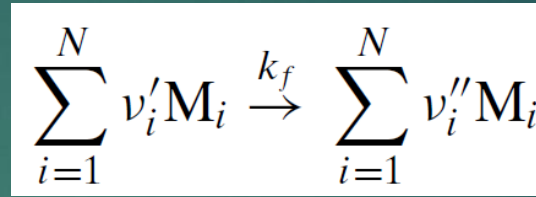


Το σχήμα αυτό προβλέπει τη βασική ιδιότητα της καύσης των υδρογονανθράκων, ότι **τα άτομα άνθρακα και υδρογόνου που περιέχονται στο μόριο του καυσίμου θα μετατραπούν πρώτα σε CO και H₂, πριν οξειδωθούν σε CO₂ και H₂O αντίστοιχα**. Επιπλέον, για κάθε βήμα διατυπώνεται μία έκφραση ρυθμού αντίδρασης, στην οποία οι κινητικές παράμετροι προσδιορίζονται και πάλι εμπειρικά.

Τάξη χημικής αντίδρασης

Η **μοριακότητα** μιας αντίδρασης σε σχέση με ένα είδος i ορίζεται ως ο αριθμός των μορίων ή ατόμων (στην περίπτωση των ατομικών ριζών) που εμπλέκονται στην αντίδραση και ισούται με τον στοιχειομετρικό συντελεστή ν_i' . Η συνολική μοριακότητα μιας αντίδρασης, ν , είναι:

$$\nu = \sum_{i=1}^N \nu_i'$$



Η **τάξη** μιας αντίδρασης σε σχέση με ένα είδος i , n_i' , είναι ένας (πραγματικός) αριθμός που υποδεικνύει την επίδραση (ή την εξάρτηση ή την ευαισθησία) της συγκέντρωσης του είδους i στον ρυθμό της αντίδρασης.

Ουσιαστικά, αυτός είναι ο εκθέτης στον Νόμο της Δράσης των Μαζών.

$$\omega = k_f \prod_i^N c_i^{n_i'}$$

Η συνολική τάξη αντίδρασης μιας αντίδρασης, n , είναι:

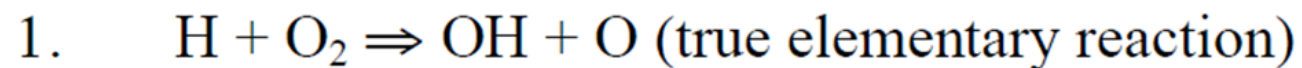
$$n = \sum_{i=1}^N n_i'$$

Για τις πραγματικά στοιχειώδεις αντιδράσεις ισχύει ότι $n_i' = \nu_i'$. Για τις συνολικές ή ημι-συνολικές περιγραφές αντιδράσεων αυτό δεν συμβαίνει, και απαιτείται προσοχή στον ορισμό της τάξης της αντίδρασης.

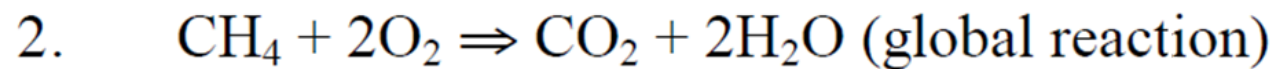
Τάξη χημικής αντίδρασης

Παραδείγματα

$$n = \sum_{i=1}^N n_i'$$



$$\nu = 2 \text{ and } n = 2$$



$$\nu = 3 \text{ and } n \neq 3 \text{ as } n_{\text{CH}_4}' \neq 1 \text{ and } n_{\text{O}_2}' \neq 2$$

$$\sum_{i=1}^N \nu_i' M_i \xrightarrow{k_f} \sum_{i=1}^N \nu_i'' M_i \quad \frac{\hat{\omega}_i}{\nu_i'' - \nu_i'} = \frac{\hat{\omega}_j}{\nu_j'' - \nu_j'} \equiv \omega \quad \hat{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt} \quad \omega = k_f \prod_{i=1}^N c_i^{\nu_i'}$$

Νόμος Arrhenius

Ο ειδικός ρυθμός αντίδρασης $k(T)$ έχει αποδειχθεί ότι εξαρτάται από τη θερμοκρασία ως εξής:

$$k(T) = A(T) \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right)$$

$$\ln k(T) = \ln A(T) - \frac{E_a}{R_u T}$$

R_u : παγκόσμια σταθερά αερίων ίση με 8.314 kJ/(kmol-K)

E_a : **ενέργεια ενεργοποίησης** σε kJ/mol

$A(T)$: **προεκθετικός παράγοντας** και η εξάρτησή του από τη θερμοκρασία δίνεται από: $A(T) = B T^\alpha$

Το B ονομάζεται **συντελεστής συχνότητας συγκρούσεων** και το α ο εκθέτης θερμοκρασίας με $0 \leq \alpha \leq 1$
Έτσι, ο νόμος του Arrhenius μπορεί επίσης να εκφραστεί ως:

$$k(T) = B T^\alpha \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right)$$

Αυτός είναι ο νόμος του Arrhenius και η εφαρμογή του σε στοιχειώδεις αντιδράσεις έχει αποδειχθεί τόσο θεωρητικά όσο και πειραματικά. Είναι ενδιαφέρον ότι οι global αντιδράσεις ακολουθούν επίσης την εκθετική συμπεριφορά αυτού του νόμου.

Νόμος Arrhenius

$$k(T) = B T^{\alpha} \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right)$$

Είναι προφανές ότι η εξάρτηση του συγκεκριμένου ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία **κυριαρχείται** από τον εκθετικό όρο $\exp(-E_a/R_u T)$, ο οποίος ονομάζεται παράγοντας Arrhenius. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία μέσω του προεκθετικού όρου $A(T)$ δεν είναι τόσο ισχυρή (δηλαδή, στην καλύτερη περίπτωση, γραμμική).

Από τον νόμο Arrhenius, προκύπτει μια χαρακτηριστική κλίμακα θερμοκρασίας που ονομάζεται **Θερμοκρασία Arrhenius**, T_a , και δίνεται από τον τύπο:

$$T_a \equiv \frac{E_a}{R_u}$$

Δεδομένου ότι για πρακτικά καύσιμα: **$40.000 \leq E_a \leq 160.000$ (J/mole)** τότε **$5.000 \leq T_a \leq 20.000$ (K)**

Επιπλέον, για θερμοκρασίες T στην περιοχή ενδιαφέροντος **$300 \leq T \leq 2.000$ (K)** ο παράγοντας Arrhenius υποθέτει μικρές τιμές, δηλαδή **$\exp(-E_a/R_u T) = \exp(-T_a/T) \ll 1$** , ειδικά για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Αυτό υποδεικνύει τη σημασία των υψηλών θερμοκρασιών στην πρόοδο χημικών αντιδράσεων υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης, όπως συναντώνται συχνά στην καύση.

Νόμος Arrherius

$$k(T) = AT^b \exp(-E_A / R_u T),$$

Οι τρεις συντελεστές (A , b , E_a) εξαρτώνται μόνο από την φύση της αντίδρασης
Και δεν μεταβάλλονται συναρτήσει της συγκέντρωσης ή της θερμοκρασίας.

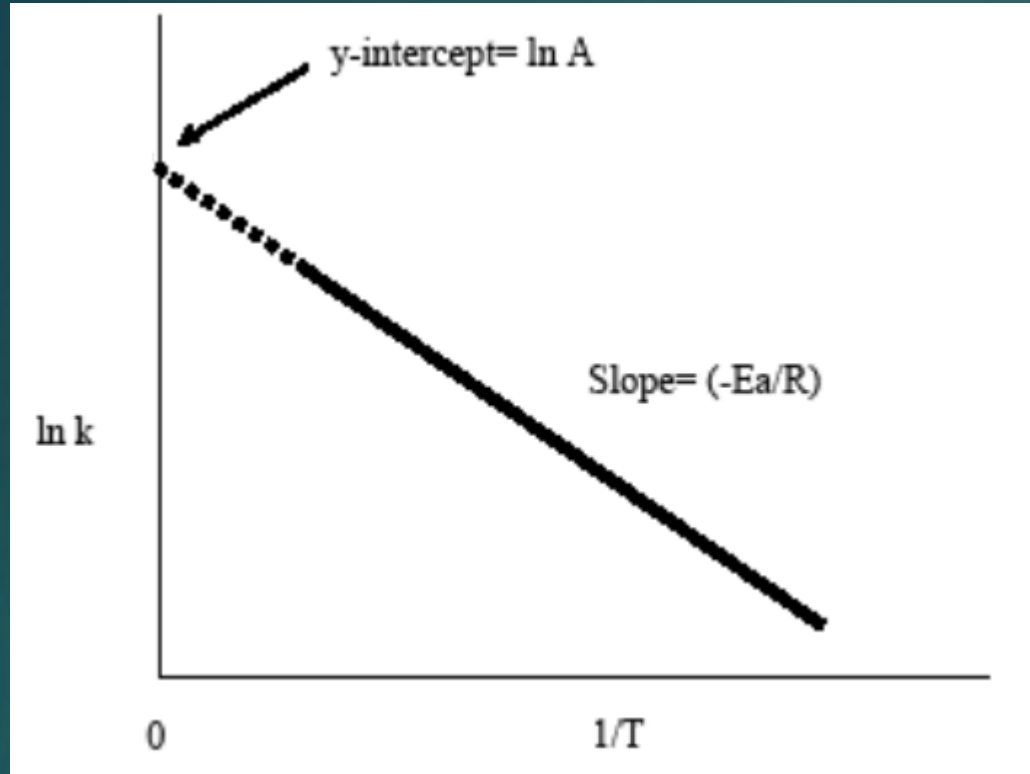
$$A(T) = B T^\alpha$$

Οι τιμές τους προσδιορίζονται είτε μέσω πειραματικών μετρήσεων είτε μέσω θεωρητικών υπολογισμών.

Τιμές των τριών συντελεστών Arrhenius διατίθενται σε πίνακες.

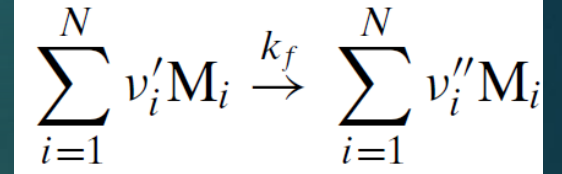
Table 4.1 Recommended rate coefficients for H ₂ –O ₂ reactions from Ref. [4]				
Reaction	A ((cm ³ /gmol) ⁿ⁻¹ /s) ^a	b	E_A (kJ/gmol)	Temperature Range (K)
H + O ₂ → OH + O	1.2 · 10 ¹⁷	−0.91	69.1	300–2500
OH + O → O ₂ + H	1.8 · 10 ¹³	0	0	300–2500
O + H ₂ → OH + H	1.5 · 10 ⁷	2.0	31.6	300–2500
OH + H ₂ → H ₂ O + H	1.5 · 10 ⁸	1.6	13.8	300–2500
H + H ₂ O → OH + H ₂	4.6 · 10 ⁸	1.6	77.7	300–2500
O + H ₂ O → OH + OH	1.5 · 10 ¹⁰	1.14	72.2	300–2500
H + H + M → H ₂ + M				
M = Ar (low P)	6.4 · 10 ¹⁷	−1.0	0	300–5000
M = H ₂ (low P)	0.7 · 10 ¹⁶	−0.6	0	100–5000
H ₂ + M → H + H + M				
M = Ar (low P)	2.2 · 10 ¹⁴	0	402	2500–8000
M = H ₂ (low P)	8.8 · 10 ¹⁴	0	402	2500–8000
H + OH + M → H ₂ O + M				
M = H ₂ O (low P)	1.4 · 10 ²³	−2.0	0	1000–3000
H ₂ O + M → H + OH + M				
M = H ₂ O (low P)	1.6 · 10 ¹⁷	0	478	2000–5000
O + O + M → O ₂ + M				
M = Ar (low P)	1.0 · 10 ¹⁷	−1.0	0	300–5000
O ₂ + M → O + O + M				
M = Ar (low P)	1.2 · 10 ¹⁴	0	451	2000–10,000

Διάγραμμα Arrhenius



$$y = sx + c$$

$$\ln k(T) = -\frac{E_a}{R_u} \frac{1}{T} + \ln A(T)$$



$$\hat{\omega}_i = \frac{dc_i}{dt}$$

$$\frac{\hat{\omega}_i}{\nu''_i - \nu'_i} = \frac{\hat{\omega}_j}{\nu''_j - \nu'_j} = \omega$$

$$\omega = k_f(T) \prod_{i=1}^N c_i^{\nu'_i}$$

$$k(T) = A(T) \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right)$$

$$\ln k(T) = \ln A(T) - \frac{E_a}{R_u T}$$