

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

2.1 Εισαγωγή

Στο προηγούμενο κεφάλαιο συζητήθηκαν οι καταστάσεις ενός θερμοχημικού συστήματος και μέθοδοι υπολογισμού της τελικής κατάστασης ενός μίγματος αφ' ότου επικρατήσει χημική ισορροπία. Προυποτίθεται ότι οι ρυθμοί των χημικών αντιδράσεων είναι απειροστά γοργοί σε σχέση με τους ρυθμούς μεταφοράς ορμής, μάζας και θερμότητας. Εάν όμως δεν ισχύουν αυτές οι προουποθέσεις αυτό που δεν μπορούν να απαντήσουν οι υπολογισμοί ισοζυγίου, και που χρήζει απαντήσεως, είναι με ποίο τρόπο το μίγμα πηγαίνει από την αρχική στην τελική του κατάσταση και πόσο γρήγορα συμβαίνει αυτή η μεταβολή. Οι δε ρυθμοί διαφορετικών χημικών αντιδράσεων κυμαίνονται από πολύ γοργούς έως πολύ αργούς, εν γένει αυξάνουν καθώς η θερμοκρασία αυξάνει και ρυθμίζουν πολλά σημαντικά χαρακτηριστικά των φλογών όπως την παραγωγή ρύπων, την έναυση και την απόσβεση φλογών κλπ.

Η χημική κινητική (chemical kinetics) μελετά ποσοτικά αυτούς τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων και τους παράγοντες που τους επηρεάζουν. Επίσης ασχολείται και με την ερμηνεία των εμπειρικών νόμων της κινητικής σε σχέση με προτεινόμενους μηχανισμούς αντίδρασης (reaction mechanisms). Το αντικείμενο περιλαμβάνει και την πειραματική μελέτη των ρυθμών αντίδρασης αλλά και την ανάπτυξη θεωριών που εξηγούν τα πειραματικά αποτελέσματα και προσπαθούν να υπολογίσουν (predict) τα αποτελέσματα νέων κινητικών μηχανισμών.

Οι χημικές αντιδράσεις μπορεί να ταξινομηθούν σε τέσσερις διαφορετικούς τύπους:

- 1) αντιδράσεις αερίου φάσης
- 2) αντιδράσεις υγρής φάσης
- 3) αντιδράσεις στερεάς φάσης
- 4) ετερογενείς αντιδράσεις που εμφανίζονται στη διεπιφάνεια δύο ουσιών διαφορετικών φάσεων.

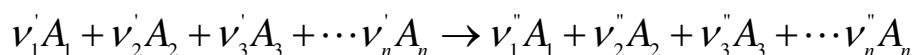
Σε σχέση με την ταχύτητα της αντίδρασης μπορούμε να διακρίνουμε δύο κατηγορίες:

- 1) εκρηκτικές και 2) μη εκρηκτικές χημικές αντιδράσεις.

2.2 Νόμοι των χημικών αντιδράσεων

Οι ρυθμοί των χημικών αντιδράσεων εξαρτώνται από τις πιο σημαντικές συνθήκες του συστήματος όπως: (1) συγκέντρωση αντιδρωσών ουσιών, (2) θερμοκρασία, (3) πίεση, (4) παρουσία ενός καταλύτη ή ενός αναστολέα (inhibitor) και (5) επίδραση ακτινοβολίας και (6) τύρβη.

Μια χημική αντίδραση ενός βήματος μπορεί να γραφεί γενικά:



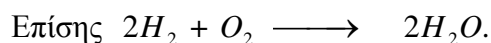
όπου A_i =συστατικό i και ν_i' , ν_i'' οι στοιχειομετρικοί συντελεστές αντιδρώντων και προϊόντων
Σε γενικευμένη και σύντομη γραφή μπορεί να γραφεί

$$\sum_{i=1}^N \nu_i' M_i \rightarrow k_f \rightarrow \sum_{i=1}^N \nu_i'' M_i \quad (2.1)$$

όπου ν_i' , ν_i'' είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδρώντων και των προϊόντων, M_i είναι η κάθε χημική ουσία και N ο ολικός αριθμός των ουσιών. Εάν μία ουσία M_i δεν εμφανίζεται στα αντιδρώντα το αντίστοιχο ν_i' τίθεται ίσο με μηδέν και αντιστοίχως για τα προϊόντα. Π.χ. για την ακόλουθη αντίδραση



Εδώ $N = 2$ και $M_1 = H$, $M_2 = H_2$, $\nu_1' = 3$, $\nu_1'' = 0$, $\nu_2' = 0$, $\nu_2'' = 1$.



Εδώ $N=3$ και $M_1 = H_2$, $M_2 = O_2$, $\nu_1' = 2$, $\nu_1'' = 0$, $\nu_2' = 1$, $\nu_2'' = 0$, $\nu_3' = 0$, $\nu_3'' = 2$.

Τα ν_i δεν είναι απαραίτητα ακέραιοι. Για τη ανωτέρω αντίδραση ο ρυθμός μεταβολής της μοριακής συγκέντρωσης A_i βάσει του φαινομενολογικού νόμου Δράσης των μαζών είναι

$$\frac{d[A_i]}{dt} = (\nu_i'' - \nu_i') \cdot \omega = (\nu_i'' - \nu_i') k_f \prod_{j=1}^n [A_j]^{\nu_j'} \quad (2.2)$$

$$\text{όπου} \quad \prod_{j=1}^n [A_j]^{\nu_j'} = [A_1]^{\nu_1'} \cdot [A_2]^{\nu_2'} \cdot [A_3]^{\nu_3'} \cdot \dots \cdot [A_n]^{\nu_n'} \quad (2.3)$$

$$\text{η συνολική τάξη της αντίδρασης είναι} \quad \sum_{j=1}^n \nu_j' \quad (2.4)$$

Το ω (moles/m^3s ή kg/m^3s) είναι ανεξάρτητο των συστατικών και ορίζεται σαν το ρυθμό της αντίδρασης. Ο φαινομενολογικός νόμος της Δράσης των Μαζών λέει λοιπόν ότι το ω είναι ανάλογο του γινομένου των συγκεντρώσεων:

$$\omega = k_f \prod_{i=1}^N C_{M_i}^{v_i'} = k_f \prod_{i=1}^N A_{M_i}^{v_i'} \quad (2.5)$$

και η σταθερά αναλογίας $k_f(T)$ λέγεται ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης (specific reaction rate constant) και εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία. Θα συζητηθεί παρακάτω. Συστατικά όπως τα H, O, OH, HO₂ καλούνται ριζικά και λόγω των ασύζευκτων ηλεκτρονίων είναι πολύ ενεργά και διαρκούν μικρό χρονικό διάστημα.

2.3 Ο Νόμος του Arrhenious

Η ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης $k(T)$ μας δίνει την εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από την θερμοκρασία. Για ένα θεμελιώδες βήμα αντίδρασης (elementary reaction step) ο νόμος του Arrhenious λέει ότι

$$k_f = AT^b \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (2.6)$$

όπου R_u είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων, η E_a καλείται ενέργεια ενεργοποίησης και το AT^b είναι ο παράγων συχνότητας (μοριακών συγκρούσεων), όπου A είναι μια σταθερά και το b μεταβάλλεται από 0 ως 1. Επειδή η θερμοκρασία και η εξάρτηση του AT^b είναι πολύ ασθενέστερη από αυτήν της εκθετικής συνάρτησης $\exp(-E_a/R_u T)$ το b συχνά θεωρείται 0 και το A καλείται αυτό παράγων συχνότητας. Επίσης, επειδή $R_u = 1987 \text{ cal/moleK}$, μερικές φορές χρησιμοποιούμε μια καινούργια παράμετρο, $T_a = E_a/R_u$, την θερμοκρασία ενεργοποίησης. Η ευαισθησία μιας αντίδρασης στις θερμοκρασιακές μεταβολές εξαρτάται κρίσιμα από την E_a η οποία παριστά την ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να έχουν τα συγκρουόμενα μόρια για να είναι η αντίδραση δυνατή. Το μέγεθος της E_a μετράται μέσω του αριθμού Arrhenious.

$$Ar = \frac{E_a}{R_u T_{\max}} = \frac{T_a}{T_{\max}} \quad (2.7)$$

όπου T_{\max} είναι μια μέγιστη θερμοκρασία αναφοράς μέσα στο πεδίο ροής π.χ. η θερμοκρασία της φλόγας. Το E_a παίρνει τιμή γύρω στα 20 με 60 kcal/mole για μη καταλυτικές αντιδράσεις και το T_{\max} είναι συνήθως μεταξύ 500 και 3000 K, συνεπώς το Ar είναι μεταξύ 4 και 60. Στο σχήμα 1 φαίνεται το κανονικοποιημένο διάγραμμα του $\exp[Ar(1-T/T_{\max})]$ ως προς T/T_{\max} έτσι ώστε ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης να επιτυγχάνεται στη μέγιστη θερμοκρασία. Είναι εμφανές ότι για μικρά Ar ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται βαθμιαία και ομαλά από $T=0$ στο $T_a = T_{\max}$. Όμως για μεγάλα Ar ο ρυθμός αντίδρασης καταστέλλεται μέχρι το T να φτάσει το T_{\max} ή $T/T_{\max} = 1$ όπου και αυξάνει πολύ γοργά. Επιπλέον το σχήμα

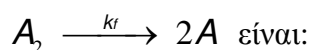
$$2 \text{ δείχνει τη μεταβολή του ρυθμού αντίδρασης για ένα απλό βήμα } \left(\frac{dC_M}{dt} = -BC_M e^{-\frac{E_a}{R_u T}} \right)$$

συναρτήσει του χρόνου. Το σχήμα δείχνει ότι μια αντίδραση με μεγάλο E_a περιορίζεται είτε σε μικρό χρονικό διάστημα (έκρηξη) είτε σε μικρό χώρο (λεπτή ζώνη φλόγας).

Επίσης θα πρέπει να παρατηρηθεί ότι τα κινητικά δεδομένα συνήθως παρίστανται σε διαγράμματα της μορφής $\ln k$ συναρτήσει του T^{-1} , όπου για μικρά θερμοκρασιακά διαστήματα είναι ευθείες γραμμές, σχήμα 3. Στοιχεία για την ενέργεια ενεργοποίησης για διάφορα καύσιμα δίδονται στο Πίνακα 2.1.

2.4 Χημικές αντιδράσεις ενός βήματος και διαφόρων τάξεων.

Ο νόμος του ρυθμού αντίδρασης για μια στοιχειώδη αντίδραση πρώτης τάξης



$$\frac{dC_A}{dt} = 2k_f C_{A_2} = -2 \frac{dC_{A_2}}{dt}$$

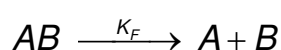
Χωρίζοντας τις μεταβλητές και ολοκληρώνοντας έχουμε για χρόνο από 0 ως t :

$$\ln \left(\frac{C_{A_2,0}}{C_{A_2,t}} \right) = k_f t$$

Το ίδιο ισχύει και για την αντίδραση



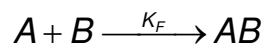
Άλλο παράδειγμα πρώτης τάξης αντίδρασης είναι η διάσπαση του μορίου AB



$$\text{με} \quad \frac{dC_{AB}}{dt} = -k_f C_{AB}$$

Ως επί το πλείστον οι αντιδράσεις είναι διμοριακές προερχόμενες από δυαδικές κρούσεις. Σε πολύπλοκες διεργασίες η κινητική δεύτερης τάξης είναι ένδειξη ότι μια από τις διμοριακές διεργασίες συνιστά το αργό ή αυτό το βήμα που καθορίζει τον ρυθμό.

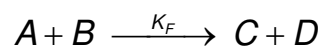
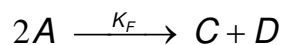
Για διμοριακές αντιδράσεις δεύτερης τάξης όπως



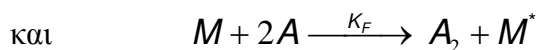
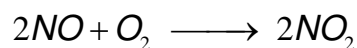
ο ρυθμός δίδεται :

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_{AB}}{dt} = -k_f C_A C_B$$

Άλλα παραδείγματα αντιδράσεων δεύτερης τάξης είναι



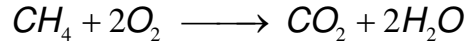
Παραδείγματα αντιδράσεων τρίτης τάξης είναι



όπου το M καλείται τρίτο σώμα και προκαλεί την αντίδραση $2A \longrightarrow A_2$. Το M^* είναι μια ανώτερη κατάσταση ενεργοποίησης του M.

2.5 Κλιμακωτές αντιδράσεις ή αντιδράσεις πολλαπλών βημάτων (multistep reactions)

Σπάνια συναντούμε αντιδράσεις στις οποίες βλέπουμε τα αρχικά αντιδρώντα να αλληλεπιδρούν σε ένα βήμα σε μοριακό επίπεδο και να παράγουν προϊόντα όπως υπονοεί η εξίσωση (2.1). Ένα τέτοιο στοιχειώδες βήμα (elementary step) αντίδρασης όπως η (2.1), για το οποίο η θεωρητική ανάλυση μέσω της κινητικής θεωρίας των αερίων, μας παρέχει εκφράσεις για το ρυθμό αντίδρασης και για την ειδική σταθερά k, λέγεται και θεμελιώδες βήμα (fundamental step). Εν γένει στη πράξη η αναπαράσταση για παράδειγμα της οξείδωσης του μεθανίου ως



είναι μια υπεραπλούστευση εφόσον στη πραγματικότητα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός ενδιάμεσων στοιχειωδών βημάτων (σχήμα 2.4) με τη δημιουργία ενδιάμεσων συστατικών πριν καταλήξουμε στην τελική παραγωγή των CO_2 και H_2O . Επιπλέον θα πρέπει να σημειώσουμε ότι κάθε πρόσθιας φοράς αντίδραση σχετίζεται και με μια αντίστροφης φοράς αντίδραση (forward and reversible reactions) της γενικής μορφής



Το σύνολο των αμφίδρομων αντιδράσεων εκφράζεται γενικά ως

$$\sum_{i=1}^N v_i' M_i \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \sum_{i=1}^N v_i'' M_i \quad (2.10)$$

$$\text{με} \quad w = \frac{w_i''}{(v_i'' - v_i')} = k_f \prod_i C_{M_i}^{v_i'} - k_b \prod_i C_{M_i}^{v_i''} \quad (2.11)$$

Συνήθως η αντίστροφη αντίδραση συμβαίνει με πολύ αργότερο ρυθμό από ότι η πρόσθια αντίδραση δηλαδή $k_f \gg k_b$. Επιπλέον σε πολλές περιπτώσεις τα προϊόντα συνεχώς απάγονται από την περιοχή της αντίδρασης έτσι ώστε $C_{products} = 0$. Τότε προσεγγίζουμε την (2.11) ως

$$w = k_f \prod_i C_{M_i}^{v_i'} \quad (2.12)$$

Μια τέτοια αντίδραση καλείται αναντιστρεπτή.

Η γενική έκφραση μίας κλιμακωτής αντίδρασης με R ενδιάμεσα βήματα είναι (π.χ.Κυο, 1986):

$$\sum_i^N v_{i,r}' M_i \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \sum_i^N v_{i,r}'' M_i \quad r = 1, 2, \dots, R \quad (2.13)$$

και τότε ο γενικοποιήμενος νόμος Δράσης των Μαζών γράφεται

$$\omega_r = k_{r,f} \prod_i^N C_{M_i}^{v'_{i,r}} - k_{r,b} \prod_i^N C_{M_i}^{v''_{i,r}} \quad r = 1, 2, \dots, R \quad (2.14)$$

έτσι ώστε

$$\omega_i'' = \sum_i^R (v''_{i,x} - v'_{i,x}) \omega_r \quad (2.15)$$

Για να υπολογίσουμε ένα τόσο πολύπλοκο σύστημα χημικών αντιδράσεων πρέπει να γνωρίζουμε ακριβώς τα χημικά συστατικά που συμμετέχουν, τα βήματα των χημικών αντιδράσεων και τους πρόσθιους και αντίστροφους ρυθμούς αντίδρασης ($k_{f,b}$). Φυσικά εάν τα R θεμελιώδη (στοιχειώδη) βήματα είναι γνωστά μαζί με τις σταθερές αντιδράσεις τότε οι ρυθμοί παραγωγή και καταστροφής των διαφόρων συστατικών μπορούν να υπολογιστούν ακριβώς. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως αυτά τα δυο στοιχεία δεν είναι γνωστά. Εδώ θα πρέπει να υπενθυμίσουμε ότι ακόμα και αν γνωρίζουμε αυτά τα στοιχεία ακριβώς μεγάλος αριθμός συμμετεχόντων συστατικών και οι πολύ μεγάλες διαφορές στους χρόνους αντίδρασης μεταξύ των διαφόρων στοιχειωδών βημάτων θα έκαναν την επίλυση φοβέρα δύσκολη (stiffness problem). Κατά συνέπεια διάφορες προσεγγιστικές τεχνικές μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την διευκόλυνση της επίλυσης τέτοιων προβλημάτων. Αυτές συζητώνται κατωτέρω.

2.5.1 Προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης (steady-state)

Κατά την πορεία ενός πολύπλοκου σχήματος χημικών αντιδράσεων καθώς λαμβάνει χώρα η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα παράγεται ένας μεγάλος αριθμός ενδιάμεσων συστατικών. Αυτά τα ενδιάμεσα συστατικά που πολλές φορές καλούνται και φορείς της αλυσίδας (chain carriers) παίζουν κρίσιμο ρόλο στην εξέλιξη της αντίδρασης διότι παρέχουν το σύνδεσμο μεταξύ των ανεξάρτητων αντιδράσεων. Πολλές φορές μπορούμε να υποθέσουμε ότι η παραγωγή και κατανάλωση των ενδιάμεσων συμβαίνει με γοργούς αλλά και ίσους μεταξύ τους ρυθμούς έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις τους να μπορεί να θεωρηθούν ότι παραμένουν σταθερές. Έτσι εάν i είναι ένα ενδιάμεσο συστατικό και εκφράσουμε το ρυθμό αντίδρασης του, εξ (2.15), ως

$$\omega_i'' = \frac{dC_{M_i}}{dt} = \omega_i''^{(+)} - \omega_i''^{(-)} \quad (2.16)$$

όπου τα +, - παριστάνουν όλες τις παραγωγές και καταναλώσεις τότε η προσέγγιση της σταθερής ή μόνιμης κατάστασης υποθέτει ότι

$$\frac{dC_{M_i}}{dt} = 0 \quad (2.17)$$

Έτσι ώστε :

$$\omega_i''^{(+)} = \omega_i''^{(-)} \quad (2.18)$$

Αυτή η προσέγγιση μετατρέπει την λύση μιας διαφορικής εξίσωσης (2.16) στη λύση μιας αλγεβρικής εξίσωσης (2.18). Η προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης είναι ακριβής για συστατικά που συμμετέχουν σε αλυσωτές αντιδράσεις με μικρούς βαθμούς διακλαδώσεων που θα συζητηθούν παρακάτω.

2.5.2 Προσέγγιση της μερικής ισορροπίας (partial equilibrium)

Αυτή η προσέγγιση υποθέτει ότι οι πρόσθιοι και οι αντίστροφοι ρυθμοί μιας αντίδρασης r είναι πολύ μεγαλύτεροι από τον καθαρό ρυθμό αντίδρασης ω_r

ώστε να μπορούμε να υποθέσουμε ότι $\omega_r = 0$ στην εξίσωση (2.14) και να λάβουμε:

$$k_{r,f} \prod_i^N C_{M_i}^{v_{i,r}'} = k_{r,b} \prod_i^N C_{M_i}^{v_{i,r}''} \quad (2.19)$$

Εδώ πρέπει να ξεχωρίσουμε ότι το ω_r είναι μικρό μόνο σε σχέση με τους πρόσθιους και τους αντίστροφους ρυθμούς αντίδρασης στην εξ.(2.14). Δεν είναι κατ' ανάγκη μικρό όταν με το ω_i'' στην εξ.(2.15).

Συνεπώς ενώ η εξίσωση (2.19) λαμβάνεται θέτοντας $\omega_r = 0$ αυτό δεν σημαίνει ότι το ω_r είναι μικρό και ότι μπορούμε έτσι να πούμε πως $\omega_r = 0$ στην εξ.(2.15).

Η εφαρμογή της προσέγγισης αυτής είναι η ακόλουθη. Εάν π.χ. η προσέγγιση εφαρμοσθεί σε μια αντίδραση $r = 1$ τότε ξεχωρίζουμε ένα συστατικό $i = 1$ και λύνουμε για C_{M_1} , $i \neq 1$ χρησιμοποιώντας την εξ.(2.19). Επιπλέον μπορούμε να εκφράσουμε το ω_i'' στην εξ.(2.15) ως:

$$\omega_i'' = \frac{dC_{M1}}{dt} = \sum_{r=2}^R \omega_{i,r}'' + (v_{i,1}'' - v_{i,1}')\omega_1 \quad i=1, 2, \dots, N \quad (2.20)$$

η οποία γίνεται για $i=1$

$$\omega_1'' = \frac{dC_{M1}}{dt} = \sum_{r=2}^R \omega_{1,r}'' + (v_{1,1}'' - v_{1,1}')\omega_1 \quad (2.21)$$

Απαλείφοντας το ω_1 μεταξύ των εξ. (2.20) και (2.21) έχουμε το αποτέλεσμα:

$$\frac{dC_{Mi}}{dt} = \sum_{r=2}^R \omega_{i,r}'' + \frac{(v_{i,1}'' - v_{i,1}')}{(v_{1,1}'' - v_{1,1}')}\left[\frac{dC_{M1}}{dt} - \sum_{r=2}^R \omega_{1,r}''\right] \quad i = 2, \dots, N \quad (2.22)$$

εφ' όσον το C_{M1} είναι γνωστό συναρτήσει του $C_{Mi}, i \neq 1$ έχουμε λοιπόν ελαττώσει τον αριθμό των εξισώσεων πρώτης τάξης που χρειάζεται να επιλυθούν από N σε $N-1$.

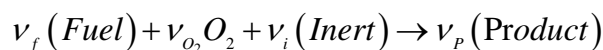
2.5.3 Προσέγγιση μέσω συνολικών ή ημισυνολικών (global or semiglobal) αντιδράσεων.

Οι παραπάνω δυο προσεγγίσεις παρέχουν μια συστηματική μέθοδο ελάττωσης ενός πλήρους κινητικού μηχανισμού σε έναν απλούστερο. Το τελικό αποτέλεσμα εξαρτάται από τις κινητικές σταθερές των αρχικών στοιχειωδών βημάτων. Μια τελείως διαφορετική προσέγγιση απλούστευσης είναι να αναπαραστήσουμε ένα λεπτομερές κινητικό σχήμα μέσω λίγων, αποδεκτών άνευ αποδείξεως, αντιδράσεων στις οποίες να συμμετέχουν σημαντικά συστατικά. Οι κινητικές σταθερές αυτών των λίγων βημάτων προσδιορίζονται εμπειρικά. Η απλούστατη έκφραση αυτής της προσέγγισης είναι η συνολική αντίδραση ενός βήματος. Σ' αυτή συμμετέχουν μόνο τα αρχικά αντιδρώντα και τα τελικά προϊόντα όπως υπονοεί η εξ (2.1), αλλά με τον ρυθμό αντίδρασης να δίδεται από:

$$\omega = k_f \prod_i^N C_{M_i}^{n_i'} \quad (2.23)$$

για την πρόσθια φοράς αντίδραση. Εδώ τα k_f και n_i' προσδιορίζονται εμπειρικά και το n_i' μπορεί να μην είναι ακέραιος και θετικός.

Π.χ. για τις εφαρμογές του μηχανικού στη πράξη χρησιμοποιείται μια συνολική έκφραση για την αντίδραση



και επίσης χρησιμοποιούνται εμπειρικοί συσχετισμοί για τον ρυθμό της αντίδρασης

$$\frac{d[Fuel]}{dt} = -A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot [Fuel]^n [O_2]^m [Inert]^l$$

Εμφανώς μόνο λίγα κινητικά σχήματα εκφράζονται κάπως επαρκώς μέσω ενός βήματος (global). Συνήθως πολύπλοκα κινητικά σχήματα προσεγγίζονται ικανοποιητικά μέσω δυο, τριών και τεσσάρων βημάτων. Τέτοια σχήματα λέγονται ημι-συνολικά (semi-global).

2.6 Τύποι κλιμακωτών χημικών αντιδράσεων

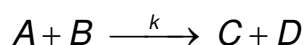
Υπάρχουν διάφοροι τύποι κλιμακωτών αντιδράσεων όπως οι αμφίδρομες (reversible), οι αντίρροπες (opposing), οι διαδοχικές (consecutive), οι ανταγωνιστικές (competitive) και οι αλυσιδωτές (chain). Παρακάτω θα μελετήσουμε κάθε μια από αυτές εν συντομία. Οι αμφίδρομες αντιδράσεις έχουν συζητηθεί ανωτέρω.

2.6.1 Οι διαδοχικές και ανταγωνιστικές αντιδράσεις

Μια διαδοχική αντίδραση είναι μια εν σειρά αντίδραση π.χ.



όπου παράγεται ένα ασταθές ενδιάμεσο Κατά την συνολική αντίδραση



οι ρυθμοί αντίδρασης είναι:

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = k_1 C_A C_B = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt}$$

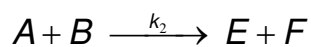
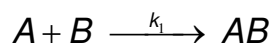
και

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = -k_2 C_{AB} = -\frac{dC_C}{dt} = -\frac{dC_D}{dt}$$

Ο καθαρός ρυθμός μεταβολής του C_{AB} είναι :

$$\left(\frac{dC_{AB}}{dt}\right)_{net} = k_1 C_A C_B - k_2 C_{AB}$$

Μια ανταγωνιστική αντίδραση εμφανίζεται όταν δυο ή περισσότερες ομάδες προϊόντων παράγονται από την ίδια ομάδα αντιδρώντων. Έχουμε :



Είναι δε :

$$\frac{dC_A}{dt} - k_1 C_A C_B$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2 C_A C_B$$

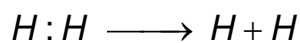
Ο καθαρός ρυθμός απορρόφησης του συστατικού A είναι :

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_2) C_A C_B$$

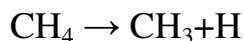
2.6.2 Αλυσιδωτές αντιδράσεις

Οι αλυσιδωτές αντιδράσεις είναι ο πλέον κοινός τύπος χημικών αντιδράσεων. Αποτελούνται από μια σειρά διαδοχικών, ανταγωνιστικών, αντίστροφων και αντίρροπων αντιδράσεων. Εμφανίζονται σε όλες τις διεργασίες καύσης.

Σε μια διεργασία αντίδρασης τα πλέον ενεργά συστατικά είναι τα ελεύθερα ριζικά (free radicals). Τα ριζικά χαρακτηρίζονται από τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Τα άτομα υδρογόνου είναι ριζικά



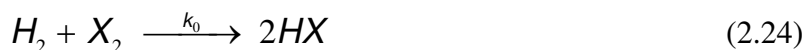
Εάν ένα άτομο H ληφθεί από ένα μόριο CH_4 δημιουργούνται δύο ριζικά CH_3 , H



Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις λέγονται εναρκτήριοις της αλυσίδας (chain-initiating) ή διακόπτουσες την αλυσίδα (chain-terminating) ανάλογα με το αν παράγουν ή καταστρέφουν ριζικά. Επίσης οι στοιχειώδεις αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: φέρουσας αλυσίδας (chain-carrying) ή αλλιώς διαδίδουσες την αλυσίδα (chain-propagating) ή ευθείας αλυσίδας (straight-chain) και στις διακλαδούμενης αλυσίδας (chain-branching) ανάλογα με το εάν ο λόγος των ριζικών των προϊόντων είναι ίσος προς 1 ή μεγαλύτερος του 1.

2.6.2.1 Αντιδράσεις ευθείας αλυσίδας (Το σύστημα υδρογόνου-αλογόνου).

Ένα κλασσικό παράδειγμα αντίδρασης ευθείας αλυσίδας είναι η αντίδραση H_2 με ένα εκ των αλογόνων X_2 (όπου $X = Br, I, F, Cl$) που έχει την εξής "απευθείας" διαδρομή



και ο ρυθμός παραγωγής του HX είναι :

$$\frac{dC_{HX}}{dt} = 2k_0 C_{H_2} C_x \quad (2.25)$$

Η πραγματική διαδρομή της ανωτέρω εξίσωσης έχει ευρεθεί ότι γίνεται μέσω πέντε κύριων βημάτων:



όπου M μπορεί να είναι ένα τρίτο σώμα (μόριο) ή μια πηγή/απαγωγή ενέργειας που καθιστά την αντίδραση ενεργητικά δυνατή. Το M μπορεί να είναι ένα από τα H, X, H_2, X_2 ή HX . Μέσω της εναρκτήριας αντίδρασης (2.26) η διάσταση ενός μορίου αλογόνου οδηγεί σε δυο άτομα (ριζικά) αλογόνου. Η διάσταση μπορεί να προκληθεί είτε από την σύγκρουση μορίων με το M ή, όπως π.χ. για το χλώριο μέσω μιας πηγής φωτός οπότε το M γράφεται $h\nu$. Μόλις σχηματισθεί κάποιο X η παραγωγή HX συντηρείται από τις αντιδράσεις (2.27) έως (2.29) με την βοήθεια των ενδιάμεσων H και X που λέγονται και φορείς της αλυσίδας. Η αντίδραση (2.30) είναι η διακόπτουσα την αλυσίδα όπου ένα τρίτο σώμα, που μπορεί να είναι είτε ένα άλλο αέριο μόριο ή ένα τοίχωμα απορροφά την ενέργεια της διάσπασης από τα δύο άτομα X και τα αναγκάζει να επανασυντεθούν.

Οι ρυθμοί μεταβολής των συγκεντρώσεων των πέντε συστατικών δίδονται από :

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = -k_2 C_x C_{H_2} + k_4 C_H C_{HX} \quad (2.31)$$

$$\frac{dC_{x_2}}{dt} = -k_1 C_{x_2} C_M - k_3 C_H C_{x_2} + k_5 C_x^2 C_M \quad (2.32)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = k_2 C_x C_{H_2} - k_3 C_H C_{x_2} - k_4 C_H C_{HX} \quad (2.33)$$

$$\frac{dC_x}{dt} = 2k_1 C_{x_2} C_M - k_2 C_x C_{H_2} + k_3 C_H C_{x_2} + k_4 C_H C_{HX} - 2k_5 C_x^2 C_M \quad (2.34)$$

$$\frac{dC_{HX}}{dt} = k_2 C_x C_{H_2} + k_3 C_H C_{x_2} - k_4 C_H C_{HX} \quad (2.35)$$

Εφαρμόζοντας την προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης θέτοντας:

$$\frac{dC_H}{dt} = 0 \quad \text{και} \quad \frac{dC_x}{dt} = 0 \quad (2.36)$$

στις εξ. (2.33) και (2.34) και λύνοντας ως προς C_H και C_x και αντικαθιστώντας τα μέσα στην εξ. (2.35) έχουμε:

$$\frac{dC_{HX}}{dt} = \frac{2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} C_{H_2} (C_{x_2})^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{k_4}{k_3} \right) \frac{C_{HX}}{C_{x_2}}} \quad (2.37)$$

Σύγκριση των (2.37) και (2.25) καταδεικνύει πόσο διαφορετικές οι δύο διαδρομές είναι.

2.6.2.2 Διακλαδούμενες αντιδράσεις ή εκρήξεις (explosions)

Πολύ γρήγορες αυτοσυντηρούμενες χημικές αντιδράσεις των οποίων οι ρυθμοί αντίδρασης είναι φοβερά υψηλοί λέγονται εκρήξεις. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι η αντίδραση $H_2 - O_2$:



Σ' αυτή την διαδοχή αντιδράσεων τα άτομα H, O και το ριζικό OH είναι οι φορείς της αλυσίδας. Στις εξ. (2.38) και (2.40) ένας φορέας στα αντιδρώντα δημιουργεί δυο φορείς της αλυσίδας και για αυτό λέγονται διακλαδούμενες αντιδράσεις.

Οι εκρήξεις ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: τις εκρήξεις διακλαδούμενης αλυσίδας όπου ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται απεριόριστα λόγω της διακλάδωσης και τις θερμικές εκρήξεις όπου υπάρχει μια εκθετική αύξηση στον ρυθμό αντίδρασης που προέρχεται από εξώθερμες χημικές αντιδράσεις, θέρμανση των αντιδρώντων και μια αύξηση του μεγέθους των ειδικών σταθερών ρυθμού αντίδρασης.

Η γενική συμπεριφορά ενός εκρηκτικού μίγματος συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας μπορεί να περιγραφεί ως εξής:



R είναι ένα ριζικό, $a' > 1$ είναι ο πολλαπλασιαστικός παράγων της διακλάδωσης, το P είναι κάποιο σταθερό προϊόν και το M είναι μόριο ενώ το M^* είναι ενεργοποιημένο μόριο που υφίσταται διάσπαση. Η παραγωγή του R δίδεται από:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_M + (a' - 1)k_2 C_R C_M - k_3 C_R C_M - k_4 C_R - k_5 C_R \quad (2.46)$$

Εφαρμόζοντας την προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης $\frac{dC_R}{dt} = 0$ μπορούμε να λύσουμε για το C_R .

$$C_R = \frac{k_1 C_M}{k_3 C_M + k_4 + k_5 - (a' - 1)k_2 C_M} \quad (2.47)$$

Συνεπώς η συνθήκη για να έχουμε διακλαδούμενη έκρηξη έχει σχέση με το εάν ο παρονομαστής στην εξ.(2.47) είναι ίσος ή μικρότερος του μηδενός συνιστώντας ότι πρέπει:

$$a' > a'_{critical} \quad (2.48)$$

όπου:

$$a_{cr} = 1 + \frac{k_3 C_M + k_4 + k_5}{k_2 C_m} \quad (2.49)$$

Η ανωτέρω εξίσωση δείχνει ότι η έκρηξη είναι δυνατή για μικρά a_{cr} δηλαδή για μεγάλα k_2 και/ή μικρά k_3 και k_4 . Επιπλέον επειδή

$$a_{cr} = (1 + p_1) + \frac{p_2}{C_M} \quad \text{και} \quad C_M - \text{πίεσης} \quad (2.50)$$

όπου p_1 και p_2 είναι συναρτήσεις των K_i βλέπουμε ότι :

$$a_{cr} \rightarrow 1 + \frac{K_4}{K_2 C_M} \rightarrow \infty \quad \text{όταν} \quad p \rightarrow 0$$

(2.51)

$$a_{cr} \rightarrow 1 + \frac{k_3 C_M}{k_2} \rightarrow \infty \quad \text{όταν} \quad p \rightarrow \infty$$

που δείχνει ότι η έκρηξη δεν είναι δυνατή σε πολύ χαμηλές η πολύ υψηλές πιέσεις. Καθώς $p \rightarrow 0$ η πυκνότης του αερίου ελαττώνεται και ο αλυσιδωτός κύκλος γίνεται αναποτελεσματικός μια και απαιτεί σύγκρουση μορίων για την διατήρηση του. Η αντίδραση διακοπής στο τοίχο (2.44) εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση του φορέα και γίνεται πιο αποτελεσματική. Το καθαρό αποτέλεσμα είναι να αναχαιτίζεται η έκρηξη. Παρόμοια καθώς $p \rightarrow \infty$ η αύξηση της πυκνότητας ευνοεί την αντίδραση (2.43) και όχι την (2.42) με αποτέλεσμα πάλι την αναστολή της έκρηξης.

Η αντίδραση διακλάδωσης (2.42) είναι ενδοθερμική και χαρακτηρίζεται από μεγάλη E_a . Το αντίθετο συμβαίνει με τις αντιδράσεις (2.44) και (2.45). Δεδομένου ότι μεγάλο E_a σχετίζεται με ευαισθησία στη θερμοκρασία και συνεπώς με αύξηση της θερμοκρασίας, το a_{cr} ελαττώνεται και το αέριο γίνεται περισσότερο εκρηκτικό. Αυτή η συμπεριφορά παρίσταται στους κατώτερους και μέσους κλάδους του διαγράμματος του σχήματος 2.5. Εδώ παρίστανται τα όρια εκρηκτικότητας ενός μίγματος $H_2 - O_2$ σε σφαιρικό δοχείο και η καμπύλη τύπου ανεστραμμένου S είναι τυπική των περισσότερων μιγμάτων. Ο μηχανισμός της ανάφλεξης αλυσιδωτής αντίδρασης-έκρηξης που συζητήθηκε ανωτέρω είναι διαφορετικός από το μηχανισμό της διεργασίας της θερμικής ανάφλεξης-έκρηξης που θα συζητηθεί αργότερα.

Εις τα παραπάνω περιγραφέντα η απαίτηση για ανάφλεξη είναι η παρουσία μερικών φορέων αλυσίδας που πολλαπλασιάζονται μέσω των αλυσιδωτών βημάτων. Για την θερμική ανάφλεξη μια κρίσιμη μάζα του αντιδρώντος μίγματος πρέπει να θερμανθεί σε μια αρκετά υψηλή θερμοκρασία έτσι ώστε ο ρυθμός παραγωγής χημικής ενέργειας να υπερβεί τον αριθμό απαγωγής θερμότητας, μέσω διαφόρων μηχανισμών μεταφοράς. Η καθαρή θερμότητα που συσσωρεύεται ενισχύει τον ρυθμό αντίδρασης.

2.6.2.3 Αναγαιτιστές ή αναστολείς φλόγας (flame inhibitors)

Οι αναστολείς φλόγας χρησιμοποιούνται σαν πυροσβεστικά μέσα (extinguishing agents). Οι πιο αποτελεσματικοί είναι τα αλογονομένα συστατικά που αναστέλλουν την καύση μέσω κατάλυσης της επανασύνθεσης ατόμων υδρογόνου σε σχετικά ανενεργά μόρια. Αυτό ελαττώνει την ποσότητα των ριζικών και χαμηλώνει το συνολικό ρυθμό της διακλαδούμενης αλυσίδας. Εάν X είναι ένα αλογόνο ο μηχανισμός αναστολής μπορεί να γράφει :

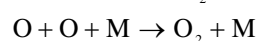
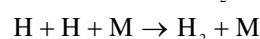
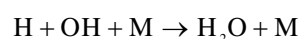
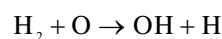
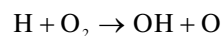
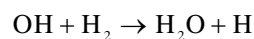
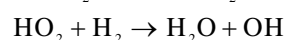
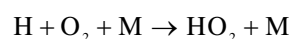
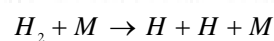


Το αλογόνο μπορεί αρχικά να ευρίσκεται σε μορφή οξέως (π.χ. HI, HBr, HCl) ή αλογονάνθρακα (π.χ. CH_3Br). Μερικά αλογόνα μπορούν επίσης να βρεθούν σε ενώσεις με ένα άτομο C π.χ. CF_3Br . Διάσπαση των αλογόνων από τα άτομα φορείς (C ή H) είναι πολύ ευκολότερη από ότι διάσπαση ατόμων H από άτομα C. Το ιώδιο είναι ο πιο αποτελεσματικός αναστολέας λόγω της χαμηλής ενέργειας δεσμού $CH_3 - I$.

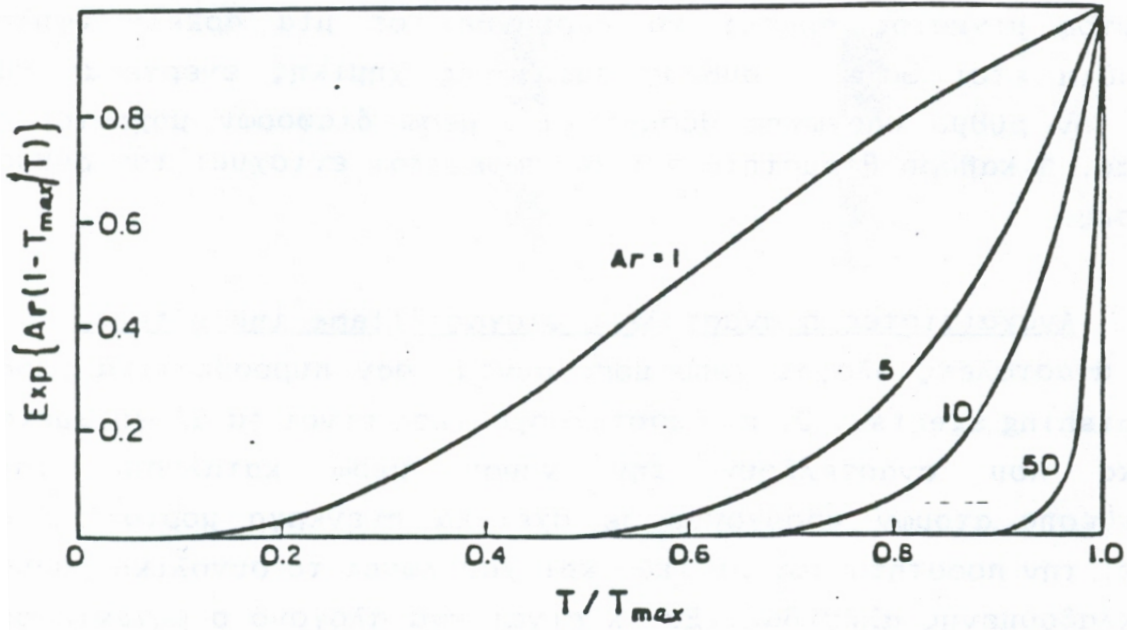
Πίνακας 2.1 Στοιχεία για τις παραμέτρους των ειδικών σταθερών ρυθμού αντίδρασης για το χημικοκινητικό σύστημα H₂-O₂

Reaction	A $((\text{cm}^3/\text{gmol})^{n-1}/\text{s})^a$	b	E_A (kJ/gmol)	Temperature Range (K)
H + O ₂ → OH + O	$1.2 \cdot 10^{17}$	-0.91	69.1	300–2,500
OH + O → O ₂ + H	$1.8 \cdot 10^{13}$	0	0	300–2,500
O + H ₂ → OH + H	$1.5 \cdot 10^7$	2.0	31.6	300–2,500
OH + H ₂ → H ₂ O + H	$1.5 \cdot 10^8$	1.6	13.8	300–2,500
H + H ₂ O → OH + H ₂	$4.6 \cdot 10^8$	1.6	77.7	300–2,500
O + H ₂ O → OH + OH	$1.5 \cdot 10^{10}$	1.14	72.2	300–2,500
H + H + M → H ₂ + M				
M = Ar (low P)	$6.4 \cdot 10^{17}$	-1.0	0	300–5,000
M = H ₂ (low P)	$0.7 \cdot 10^{16}$	-0.6	0	100–5,000
H ₂ + M → H + H + M				
M = Ar (low P)	$2.2 \cdot 10^{14}$	0	402	2,500–8,000
M = H ₂ (low P)	$8.8 \cdot 10^{14}$	0	402	2,500–8,000
H + OH + M → H ₂ O + M				
M = H ₂ O (low P)	$1.4 \cdot 10^{23}$	-2.0	0	1,000–3,000
H ₂ O + M → H + OH + M				
M = H ₂ O (low P)	$1.6 \cdot 10^{17}$	0	478	2,000–5,000
O + O + M → O ₂ + M				
M = Ar (low P)	$1.0 \cdot 10^{17}$	-1.0	0	300–5,000
O ₂ + M → O + O + M				
M = Ar (low P)	$1.2 \cdot 10^{14}$	0	451	2,000–10,000

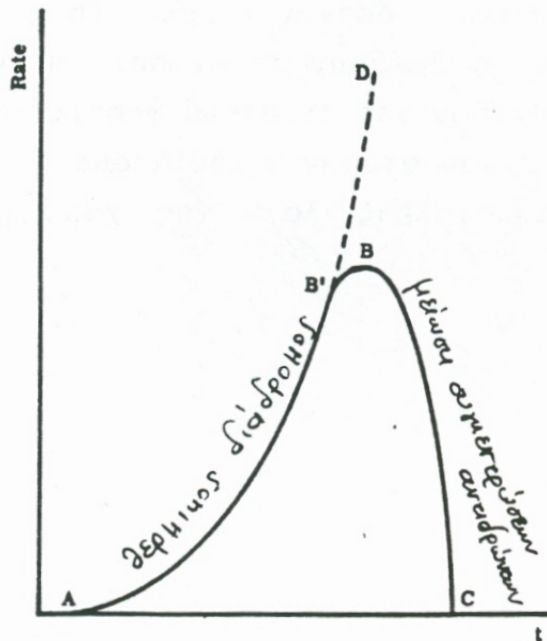
^a n is the reaction order.



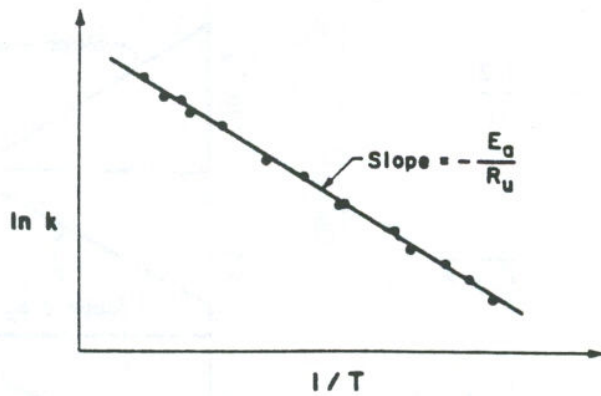
(M is any species present that acts as a collision partner)



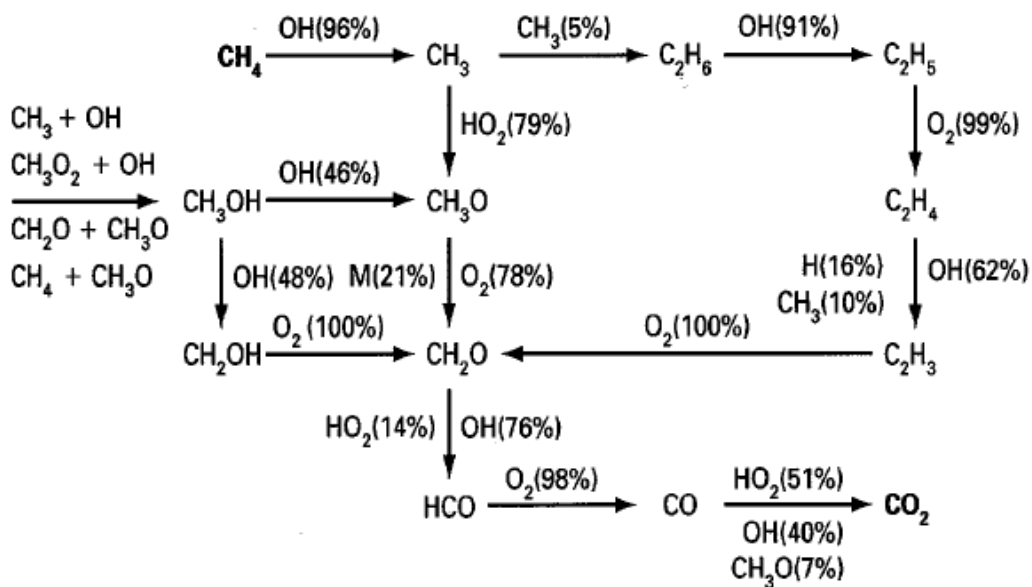
Σχημα 2.1 Εξάρτηση της ευαισθησίας και του ρυθμού μιας αντίδρασης από το E_a και την θερμοκρασία



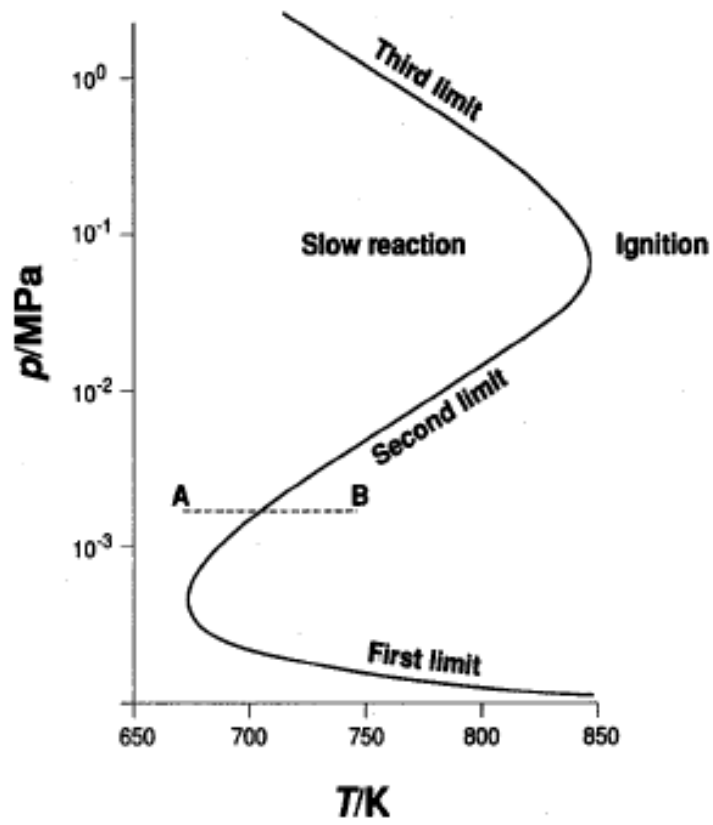
Σχημα 2.2 Μεταβολή του ρυθμού μιας αντίδρασης με τον χρόνο



Σχημα 2.3 Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ειδικής σταθεράς από την θερμοκρασία



Σχήμα 2.4 Ενδιάμεσα στοιχειώδη βήματα στην οξείδωση του μεθανίου



Σχήμα 2.5 Διάγραμμα εκρηκτικότητας μιγμάτων