

Cinética Química

Capitulo 4

4.1 Introdução

- Processos de combustão que não atingem equilíbrio químico
 - Formação de poluentes
 - Ignição e extinção local e global da chama

Problema: Fluidodinâmica  Cinética Química

4.2 Reação Global X Elementar

- Reação Global (modelo “caixa preta”)



$$\frac{d}{dt}[X_F] = -k_G(T)[X_f]^n[X_{O_x}]^m \quad (73)$$

$$[\] \Rightarrow \text{Kmol}/\text{m}^3$$

n, m \Rightarrow ajuste da curva experimental

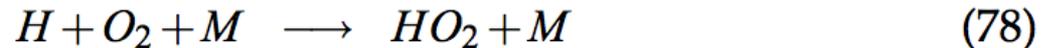
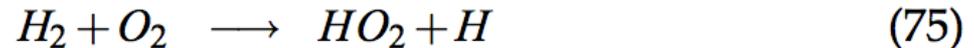
- É improvável a moléculas de O_x colidirem simultaneamente com 1 molécula de combustível, quebrar ligações e construir as novas que formam os produtos.

ex: global



Reações Elementares

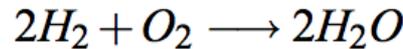
Reações elementares:



Espécies intermediárias ou radicais:

HO_2, H, OH, O , (Elétrons desbalanceados)

Competição entre Reações Elementares

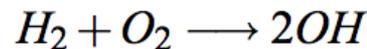


- Quebra 4 lig.
- Forma 4 lig.



- Quebra 1 lig.
- Forma 1 lig.

HO_2 "ganha" de OH pois:



- Quebra 2 lig.
- Forma 2 lig.

H de eq.(75) reage com O_2 eq.(76) e forma dois novos radicais OH e O , OH reage com H_2 e forma o produto H_2O

Reações Elementares

- Descrição completa do Sistema H₂-O₂ contém mais de 20 reações

4.3 Taxa de Reação Elementar

- Reações Bimoleculares
duas moléculas colidem, reagem e formam duas moléculas diferentes.



A taxa na qual a reação se processa é proporcional às concentrações dos reagentes:

$$\frac{d}{dt}[A] = -k_{bimolec}[A][B] \quad (80)$$

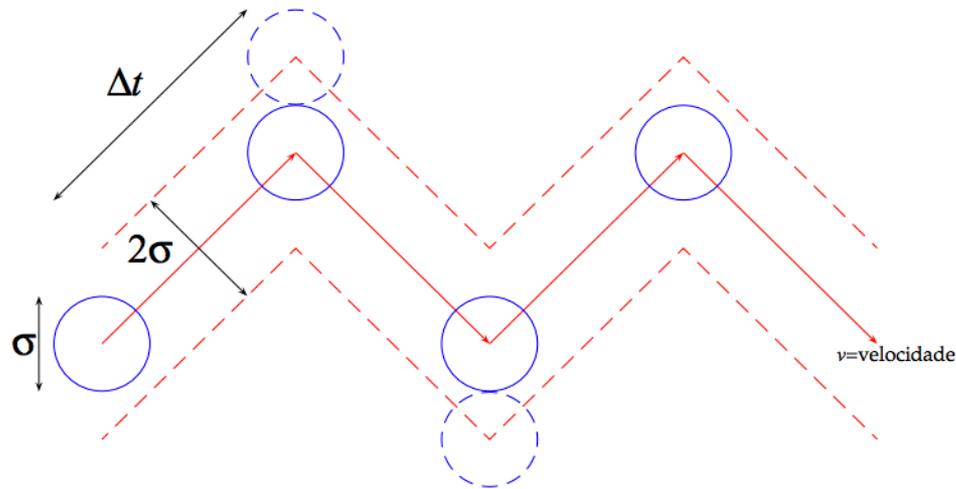
↓
definido a partir da teoria
das colisões moleculares
 $\left[\frac{m^3}{Kmol \cdot s} \right]$

- Segunda Ordem Global:

$$[A]^m \cdot [B]^n = [A]^1 [B]^1$$

$$m + n = 2$$

Taxa de reação e colisões moleculares



- Volume "Raspado":

$$v \frac{\pi}{4} (2\sigma)^2 \Delta t = v\pi\sigma^2 \Delta t$$

- Densidade de moléculas distribuídas randomicamente:

$$\frac{n}{V_{tot}}$$

Colisões Moleculares

- Número de colisões da molécula em movimento, por unidade de tempo:

$$Z \equiv \frac{\text{colisões}}{\text{tempo}} = \frac{n}{V_{tot}} \cdot \frac{v\pi\sigma^2\Delta t}{\Delta t} = \frac{n}{V_{tot}}v\pi\sigma^2 \quad (81)$$

- Da teoria cinética dos gases:

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_A} \right)^{1/2} \quad (82)$$

(k_B = constante de Boltzmann)

Frequência de colisões:

$$Z_c = \sqrt{2} \left(\frac{n}{V} \right) \pi\sigma^2 \bar{v} \quad (83)$$

Colisões Moleculares

- Para moléculas diferentes A e B

$$2\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B$$
$$Z_c = \sqrt{2} \left(\frac{n_B}{V} \right) \pi \sigma_{AB}^2 \bar{v}_A \quad (84)$$

Freqüência de colisão de uma única molécula A com todas as moléculas B

Colisões Moleculares

- Número total de colisões por unidade de tempo e volume, ou seja Eq. 84 x (n_A/V) :

$$\frac{Z_{AB}}{V} = \left(\frac{n_A}{V}\right) \left(\frac{n_B}{V}\right) \pi \sigma_{AB}^2 (\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2} \quad (85)$$

$$\frac{Z_{AB}}{V} = \left(\frac{n_A}{V}\right) \left(\frac{n_B}{V}\right) \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu}\right)^{1/2} \quad (14a)$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Colisões Moleculares

- Para relacionar a frequência total de colisões com a expressão da taxa de reação (Eq. 80), faz-se

$$-\frac{d}{dt}[A] = \left(\frac{\text{N}^\circ \text{ de colisões A e B}}{\text{unidade tempo e vol.}} \right) (\text{Prob. colisões efetivas}) \left(\frac{Kmol_A}{\text{N}^\circ \text{ molecular de A}} \right)$$
$$-\frac{d}{dt}[A] = \left(\frac{Z_{AB}}{V} \right) P N_{AV}^{-1} \quad (86)$$

$N_{AV} = N^\circ$ Avogrado
P = Probabilidade de colisões efetivas

$$P = \begin{cases} \rightarrow \text{Energia de ativação } E_a \\ \rightarrow \text{Steric factor } p \text{ (fator geométrico da molécula)} \end{cases}$$

Colisões Moleculares

- Então com $n_A/V = [A]/N_{AV}$ e $n_B/V = [B]/N_{AV}$ a Eq. 86 torna-se

$$-\frac{d}{dt}[A] = PN_{AV}^{+1}\sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{E_a}{R_u T} \right] [A][B] \quad (87)$$

- Comparando-se com a Eq. 80 tem-se:

$$k(T) = PN_{AV}\sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{E_a}{R_u T} \right] \quad (88)$$

Colisões Moleculares X Arrhenius

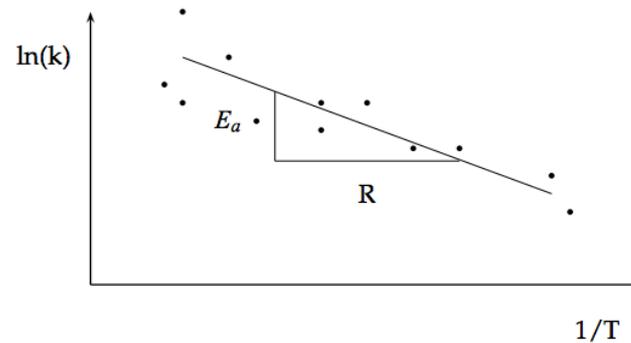
Teoria das colisões não é suficiente para determinar E_a e P
Então, usa-se a expressão empírica de ARRHENIUS:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (89)$$

A = Fator pré-exponencial

Ajuste com dados experimentais:

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



Outras Reações Elementares

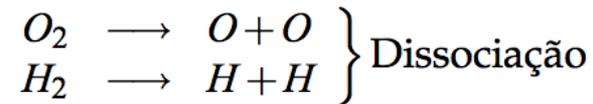
- Unimolecular



ou



ex:



Taxas

- A alta pressão:

$$\frac{d}{dt}[A] = -k_{uni}[A] \quad (92)$$

1a. ordem

- A baixa pressão:

$$\frac{d}{dt}[A] = -k[A][M] \quad (93)$$

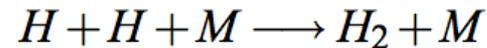
Outras Reações Elementares

- Termolecular



3a. ordem

ex:



Recombinação

M absorve a energia e evita a dissociação de H_2

4.4 Taxas de Reações Elementares

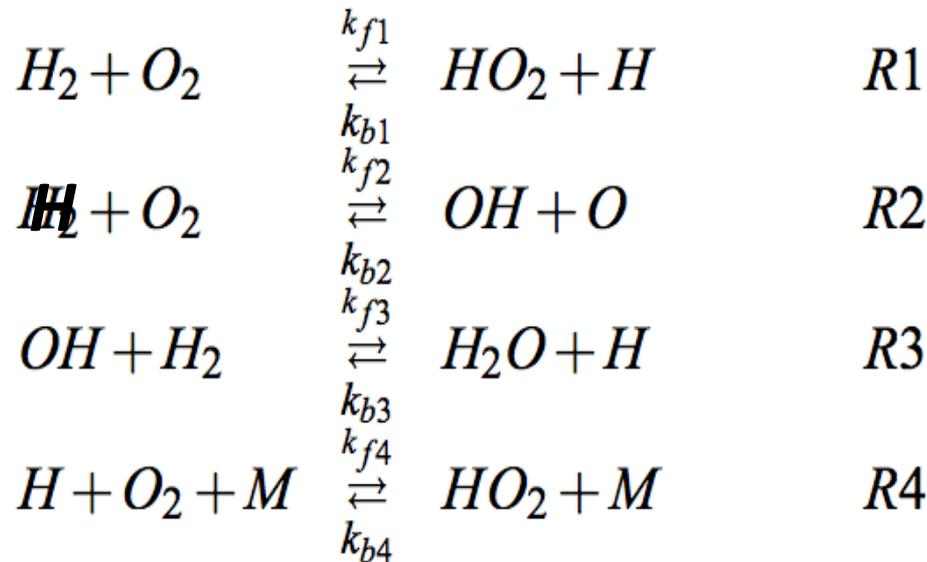
Múltiplas etapas

- Sequência de reações elementares
- Taxa de cada reação elementar contribui para a taxa líquida de produção/consumo de uma determinada espécie química

4.4 Taxas de Reações Elementares

Múltiplas etapas

- Sistema H_2-O_2



4.4 Taxas de Reações Elementares Múltiplas etapas

- Taxa de Produção líquida de O_2

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[O_2] = & k_{b1}[HO_2][H] + k_{b2}[OH][O] \\ & + k_{b4}[HO_2][M] \\ & - k_{f1}[H_2][O_2] - k_{f2}[H][O_2] \\ & - k_{f4}[H][O_2][M] \end{aligned}$$

- Taxa de Produção líquida de H

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}[H] = & k_{f1}[H_2][O_2] + k_{b2}[OH][H] + \\ & k_{f3}[OH][H_2] + k_{b4}[HO_2][M] \\ & - k_{b1}[HO_2][H] - k_{f2}[H][O_2] \\ & - k_{b3}[H_2O][H] - k_{f4}[H][O_2][M] \end{aligned}$$

4.4 Taxas de Reações Elementares

Múltiplas etapas

- Taxa de Produção líquida de uma espécie ou elemento químico qualquer

$$\frac{d}{dt}[X_i](t) = f_i([X_i](t), [X_2](t), \dots, [X_n](t))$$

condição inicial

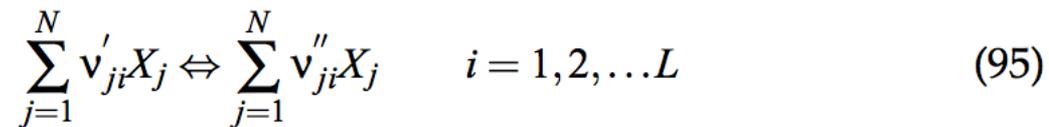
$$[X_i](0) = [X_i]_0$$

- Conservação: Massa, Momentum, Energia.
- Equação de estado

Sistema de Eq. Diferenciais Ordinárias de 1ª Ordem
Stiff (Rígido) devido às grandes diferenças nas escalas de tempo.

4.5 Notação Compacta

Considere ainda o sistema H₂-O₂. Qualquer reação pode ser escrita na forma



N : n° de espécies; L : n° de reações elementares

j : O₂, H₂, H₂O, HO₂, O, H, OH, M

i : R₁, R₂, R₃, R₄

4.5 Notação Compacta

Matriz dos coeficientes “reagentes” e “produtos”

$$\mathbf{v}'_{ji} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ em reagentes}$$
$$\mathbf{v}''_{ji} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \text{ em produtos}$$

Taxa da Reação (q_i):

$$q_i = k_{fi} \prod_{j=1}^N [X_j]^{v'_{ji}} - k_{bi} \prod_{j=1}^N [X_j]^{v''_{ji}} \quad (96)$$

Taxa de Produção ($\dot{\omega}_j$) da espécie j :

$$\dot{\omega}_j = \sum_{i=1}^L (v''_{ji} - v'_{ji}) q_i \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (97)$$

4.6 Coeficientes de Taxa de Reação e Constante de Equilíbrio

- Taxas de cinética química: imprecisão nas medições experimentais
- Equilíbrio Químico: confiável, só depende de propriedades termodinâmicas
- No equilíbrio químico, as taxas diretas e reversas devem ser iguais

4.6 Coeficientes de Taxa de Reação e Constante de Equilíbrio

Reação:



Para espécie A:

$$\frac{d}{dt}[A] = -k_f[A][B] + k_b[C][D] \quad (99)$$

No equilíbrio, $\frac{d}{dt}[A] = 0$ então:

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_f(T)}{k_b(T)} \quad (100)$$

4.6 Coeficientes de Taxa de Reação e Constante de Equilíbrio

no capítulo 2, definimos K_p :

$$K_p = \frac{(P_C/P^\circ)^c (P_D/P^\circ)^d \dots}{(P_A/P^\circ)^a (P_B/P^\circ)^b \dots} \quad (101)$$

concentração molar:

$$[X_i] = x_i P / R_u T = P_i / R_u T \quad (102)$$

Pode-se escrever K_p como:

$$K_p = K_c (R_u T / P^\circ)^{c+d+\dots-a-b-\dots} \quad (103)$$

ou

$$K_p = K_c (R_u T / P^\circ)^{\Sigma v'' - \Sigma v'} \quad (104)$$

onde

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots} = \frac{\prod_{prod} [X_i]^{v_i''}}{\prod_{reag} [X_i]^{v_i'}} \quad (105)$$

e então:

$$\frac{k_f(T)}{k_b(T)} \equiv K_c(T) \equiv \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (106)$$

4.6 Coeficientes de Taxa de Reação e Constante de Equilíbrio

Para reação bimolecular

$$K_c = K_p = \exp\left(-\Delta G_T^\circ / RuT\right) \quad (107)$$

4.6 Coeficientes de Taxa de Reação e Constante de Equilíbrio

← → ↻ kinetics.nist.gov/kinetics/ReactionSearch?r0=1333740&r1=7782447&r2=0&r3=0&r4=0&p0=3170830&p1=12385136&p2=0&p3=0&p4=0&expandResults=true& ☆

Search Results



Rate expression: $k(T) = A (T/298 \text{ K})^n e^{-E_a/RT}$

Rate expression units:

First order: s^{-1}

Second order: $\text{cm}^3/\text{molecule s}$

Third order: $\text{cm}^6/\text{molecule}^2 \text{ s}$

$R = 8.314472\text{E-}03 \text{ kJ / mole K}$

Energy Units	kJ	Molecular Units	Molecule
Pressure Units	Pa	Temperature Units	K
Base Volume Unit	cm	Reference Temperature	298.0
Evaluation Temperature	298.0		

Use the Plot checkboxes to select data for plotting. Plot selected data using the "Create Plot" button. Click the squib to see extra information about a particular rate constant. Additional [help](#) is available.

Create Plot | Check all... | 2nd order | Uncheck All

Plot	Squib	Temp [K]	A	n	Ea [kJ/mole]	k(298.00 K)	Order
<input type="checkbox"/>	1986TSA/HAM1087	300 - 2500	2.41E-10		237		2

Experiment

<input type="checkbox"/>	2000MIC/SUT1471-1478	1662 - 2097	1.50E-11		190		2
<input type="checkbox"/>	1989KOI2480-2484	1000 - 1400	6.81E-08		285		2

[Kinetics Database Resources](#)

[Simple Reaction Search](#)

[Search Reaction Database](#)

[Search Bibliographic Database](#)

[Set Unit Preferences](#)

[Feedback](#)

[Rate Our Products and Services](#)

[Help](#)

[Other Databases](#)

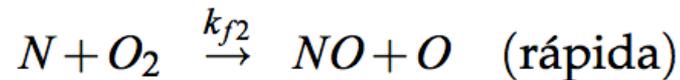
[NIST Standard Reference Data Program](#)

[NIST Chemistry Web Book](#)

[NDRL-NIST Solution Kinetics](#)

4.7 Aproximação de Regime Estacionário

- Simplifica a análise do mecanismo
- Tipicamente usada para radicais
- Reação de formação do intermediário é lenta e a de destruição é rápida, de forma que sua taxa de variação temporal é nula.
Ex: Mecanismo de Zeldovich para NO



Produção líquida de N:

$$\frac{d[N]}{dt} = k_{f1}[O][N_2] - k_{f2}[N][O_2] \quad (108)$$

4.7 Aproximação de Regime Estacionário

com a aproximação de Steady-State:

$$\frac{d[N]}{dt} = 0 = k_{f1}[O][N_2] - k_{f2}[N][O_2] \quad (109)$$

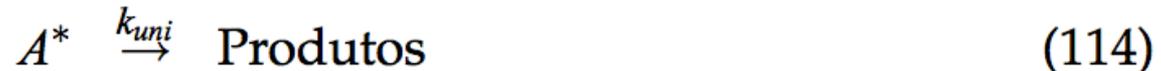
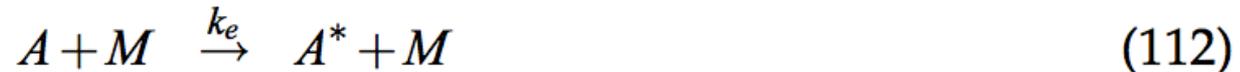
então:

$$[N]_{ss} = \frac{k_{f1}[O][N_2]}{k_{f2}[O_2]} \quad (110)$$

$$\frac{d[N]_{ss}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{k_{f1}[O][N_2]}{k_{f2}[O_2]} \right) \quad (111)$$

4.8 Reações unimoleculares – dependência da pressão

Considere o mecanismo:



$$\frac{d[\text{Produtos}]}{dt} = k_{uni}[A^*] \quad (115)$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_e[A][M] - k_{de}[A^*][M] - k_{uni}[A^*] \quad (116)$$

Aplicando SS para o intermediário A^* :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 \quad \longrightarrow \quad [A^*]_{ss} = \frac{k_e[A][M]}{k_{de}[M] + k_{uni}} \quad (117)$$

4.8 Reações unimoleculares – dependência da pressão

- Substituindo Eq. 117 na Eq. 115, tem-se

$$\frac{d[\text{Produtos}]}{dt} = \frac{k_{uni}k_e[A][M]}{k_{de}[M] + k_{uni}} = \frac{k_e[A][M]}{\frac{k_{de}}{k_{uni}}[M] + 1} \quad (118)$$

- Para uma reação GLOBAL:



$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[\text{Produtos}]}{dt} = k_{app}[A] \quad (120)$$

- k aparente da reação GLOBAL:

$$k_{app} = \frac{k_e[M]}{\frac{k_{de}}{k_{uni}}[M] + 1} \quad (121)$$

4.8 Reações unimoleculares – dependência da pressão

$$P \uparrow, \underbrace{[M]}_{\left[\frac{\text{Kmol}}{\text{m}^3}\right]} \uparrow$$

então a altas pressões, o termo com $[M]$ domina e no limite tem-se:

$$k_{app}(P \rightarrow \infty) = \frac{k_e k_{uni}}{\underbrace{k_{de}}_{\text{independente de } [M]}} \quad (122)$$

a baixas pressões

$$\frac{k_{de}[M]}{k_{uni}} \ll 1$$

e

$$k_{app}(P \rightarrow 0) = \underbrace{k_e[M]}_{\text{depende de } [M]} \quad (123)$$

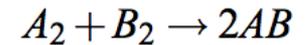
4.9 Reações em cadeia e de ramificação

- Reação em cadeia:

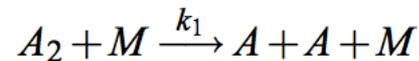
Uma reação elementar produz um radical, que, em outra reação subsequente, produz um novo radical até que uma reação recombina o radical tornando-o uma espécie estável

4.9 Reações em cadeia e de ramificação

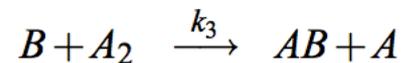
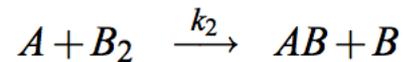
- Mecanismo hipotético GLOBAL



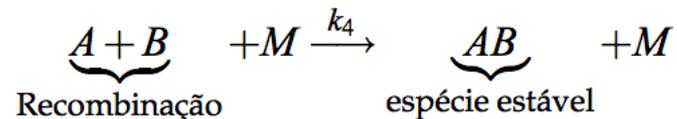
Reação iniciadora da cadeia:



Reação propagadora da cadeia:



Reação terminal da cadeia:



4.9 Reações em cadeia e de ramificação

- Taxas líquidas

$$\frac{d[A_2]}{dt}, \quad \frac{d[B_2]}{dt}, \quad \frac{d[AB]}{dt}$$

Steady-state para A e B → Análise de sensibilidade

4.9 Reações em cadeia e de

reverse reactions to determine
tion stage:

$$\frac{d[A_2]}{dt} = -k_1[A_2][M] - k_3[A_2][B]$$

$$\frac{d[B_2]}{dt} = -k_2[B_2][A]$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2[A][B_2] + k_3[B][A_2] + k_4[A][B][M].$$

radicals A and B, the steady-state approximation is inv

4.9 Reações em cadeia e de

TABLE 4.2
Effect of initiation-step rate coefficient k_1

Pressure	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_1	0.001	0.01	0.1	1	10
Rate coefficient k_2	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_3	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_4	10	10	10	10	10
$[A_2]$ Concentration	1	1	1	1	1
$[B_2]$ Concentration	1	1	1	1	1
$[AB]$ Concentration	2	2	2	2	2
$[A]$ Concentration	1.00000E-6	1.00000E-5	1.00000E-4	0.00100000	0.01000099
$[B]$ Concentration	9.9999999E-7	9.9999990E-6	9.9999900E-5	9.9999000E-4	0.0099990000
$d[A_2]/dt$	-0.002999999	-0.029999999	-0.299999899	-2.999990000	-29.99900000
$d[B_2]/dt$	-0.0010000	-0.0100000	-0.1000001	-1.0000100	-10.001000
$d[AB]/dt$	0.002000000	0.020000002	0.2000002	2.000020000	20.00200000

4.9 Reações em cadeia e de

TABLE 4.3
Effect of chain-propagating-steps rate coefficients k_2 and k_3

Pressure	1	1	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_1	1	1	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_2	100	500	1000	5000	10,000	50,000	100,000
Rate coefficient k_3	100	500	1000	5000	10,000	50,000	100,000
Rate coefficient k_4	10	10	10	10	10	10	10
$[A_2]$ Concentration	1	1	1	1	1	1	1
$[B_2]$ Concentration	1	1	1	1	1	1	1
$[M]$ Concentration	2	2	2	2	2	2	2
$[A]$ Concentration	0.01000999	0.00200007	0.00100000	2.00000E-4	1.00000E-4	2.00000E-5	1.00000E-5
$[B]$ Concentration	0.0099900000	0.0019999200	9.9999000E-4	1.999992E-4	9.999990E-5	2.0000000E-5	1.0000000E-5
$d[A_2]/dt$	-2.999000001	-2.999960000	-2.999990000	-2.999999600	-2.999999900	-2.999999996	-2.999999999
$d[B_2]/dt$	-1.0010000	-1.0000400	-1.0000100	-1.0000004	-1.0000001	-1.0000000	-1.0000000
$d[AB]/dt$	2.0019999980	2.0000800000	2.0000200000	2.0000008	2.0000002	2.000000008	2.000000002

4.9 Reações em cadeia e de

TABLE 4.5
Effect of chain-termination-step rate coefficient k_4 at low pressure

Pressure	1	1	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_1	1	1	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_2	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_3	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_4	0.001	0.01	0.1	1	10	100	1000
$[A_2]$ Concentration	1	1	1	1	1	1	1
$[B_2]$ Concentration	1	1	1	1	1	1	1
$[M]$ Concentration	2	2	2	2	2	2	2
$[A]$ Concentration	0.00100000	0.00100000	0.00100000	0.00100000	0.00100000	0.00100000	0.00100000
$[B]$ Concentration	1.0000000E-3	9.9999999E-4	9.9999997E-4	9.9999992E-4	9.9999980E-4	9.9999950E-4	9.9999900E-4
$d[A_2]/dt$	-2.999999999	-2.999999990	-2.999999980	-2.999999960	-2.999999930	-2.999999880	-2.999999810
$d[B_2]/dt$	-1.00000000	-1.00000000	-1.00000001	-1.00000010	-1.00000110	-1.00000300	-1.00000600
$d[AB]/dt$	2.000000002	2.000000002	2.00000002	2.0000002	2.000002000	2.000006000	2.000010000

TABLE 4.5 (continued)

4.9 Reações em cadeia e de

TABLE 4.4
Effect of pressure

Pressure	0.1	0.5	1	5	10
Rate coefficient k_1	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_2	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_3	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_4	10	10	10	10	10
$[A_2]$ Concentration	0.1	0.5	1	5	10
$[B_2]$ Concentration	0.1	0.5	1	5	10
$[M]$ Concentration	0.2	1	2	10	20
$[A]$ Concentration	1.00000E-4	5.00002E-4	0.00100000	0.00500024	0.01000099
$[B]$ Concentration	9.9999900E-5	4.9999750E-4	9.9999000E-4	0.0049997500	0.0099990000
$d[A_2]/dt$	-0.029999989	-0.749998750	-2.999990000	-74.99875000	-299.9900000
$d[B_2]/dt$	-0.0100000	-0.2500012	-1.0000100	-25.001250	-100.01000
$d[AB]/dt$	0.02000002	0.5000024999	2.000020000	50.002500000	200.02000000

TABLE 4.5
Effect of chain-termination-step rate coefficient k_4 at low pressure

Pressure	1	1	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_1	1	1	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_2	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_3	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_4	0.001	0.01	0.1	1	10	100	1000
$[A_2]$ Concentration	1	1	1	1	1	1	1
$[B_2]$ Concentration	1	1	1	1	1	1	1
$[M]$ Concentration	2	2	2	2	2	2	2
$[A]$ Concentration	0.00100000	0.00100000	0.00100000	0.00100000	0.00100000	0.00100009	0.00100099
$[B]$ Concentration	1.0000000E-3	9.9999999E-4	9.9999990E-4	9.9999900E-4	9.9999000E-4	9.9990000E-4	9.9900000E-4
$d[A_2]/dt$	-2.999999999	-2.99999990	-2.99999990	-2.99999900	-2.99999000	-2.99990000	-2.99900001
$d[B_2]/dt$	-1.0000000	-1.0000000	-1.0000001	-1.0000010	-1.0000100	-1.0001000	-1.0010000
$d[AB]/dt$	2.000000002	2.00000002	2.0000002	2.000002	2.000020000	2.000200000	2.0019999980

TABLE 4.5
Effect of chain-termination-step rate coefficient k_4 at low pressure

Pressure	1	1	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_1	1	1	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_2	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_3	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_4	0.001	0.01	0.1	1	10	100	1000
$[A_2]$ Concentration	1	1	1	1	1	1	1
$[B_2]$ Concentration	1	1	1	1	1	1	1
$[M]$ Concentration	2	2	2	2	2	2	2
$[A]$ Concentration	0.00100000	0.00100000	0.00100000	0.00100000	0.00100000	0.00100000	0.00100000
$[B]$ Concentration	1.0000000E-3	9.9999999E-4	9.9999990E-4	9.9999900E-4	9.9999000E-4	9.9990000E-4	9.9900000E-4
$d[A_2]/dt$	-2.999999999	-2.999999990	-2.999999900	-2.999999000	-2.999990000	-2.999900000	-2.999000000
$d[B_2]/dt$	-1.00000000	-1.00000000	-1.00000000	-1.00000000	-1.00000000	-1.00000000	-1.00000000
$d[AB]/dt$	2.000000002	2.000000002	2.000000002	2.000000002	2.000000000	2.000000000	2.000000000

TABLE 4.6
Effect of chain-termination-step rate coefficient k_4 at high pressure

Pressure	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Rate coefficient k_1	1	1	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_2	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_3	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_4	0.001	0.01	0.1	1	10	100	1000
$[A_2]$ Concentration	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
$[B_2]$ Concentration	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
$[M]$ Concentration	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000
$[A]$ Concentration	100.010000	100.100000	100.999900	109.901951	161.803399	195.124922	199.501250
$[B]$ Concentration	99.990000000	99.900000100	99.000099980	90.098048641	38.196601125	4.8750780275	0.4987500078
$d[A_2]/dt$	-2.99990E + 10	-2.99900E + 10	-2.99000E + 10	-2.90098E + 10	-2.38197E + 10	-2.04875E + 10	-2.00499E + 10
$d[B_2]/dt$	-1.000E + 10	-1.001E + 10	-1.010E + 10	-1.099E + 10	-1.618E + 10	-1.951E + 10	-1.995E + 10
$d[AB]/dt$	2.000200E + 10	2.002000E + 10	2.019998E + 10	2.198039E + 10	3.236068E + 10	3.902498E + 10	3.990025E + 10

TABLE 4.4
Effect of pressure

Pressure	0.1	0.5	1	5	10	50
Rate coefficient k_1	1	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_2	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_3	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_4	10	10	10	10	10	10
$[A_2]$ Concentration	0.1	0.5	1	5	10	50
$[B_2]$ Concentration	0.1	0.5	1	5	10	50
$[M]$ Concentration	0.2	1	2	10	20	100
$[A]$ Concentration	1.00000E-4	5.00002E-4	0.00100000	0.00500024	0.01000099	0.05002499
$[B]$ Concentration	9.9999900E-5	4.9999750E-4	9.9999000E-4	0.0049997500	0.0099990000	0.0499750000
$d[A_2]/dt$	-0.029999989	-0.749998750	-2.999990000	-74.99875000	-299.9900000	-7,498.75000
$d[B_2]/dt$	-0.0100000	-0.2500012	-1.0000100	-25.001250	-100.01000	-2,501.250
$d[AB]/dt$	0.02000002	0.5000024999	2.0000200000	50.002500000	200.02000000	5,002.499999

TABLE 4.2
Effect of initiation-step rate coefficient k_1

Pressure	1	1	1	1	1
Rate coefficient k_1	0.001	0.01	0.1	1	10
Rate coefficient k_2	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_3	1000	1000	1000	1000	1000
Rate coefficient k_4	10	10	10	10	10
[A ₂] Concentration	1	1	1	1	1
[B ₂] Concentration	1	1	1	1	1
[M] Concentration	2	2	2	2	2
[A] Concentration	1.00000E-6	1.00000E-5	1.00000E-4	0.00100000	0.01000099
[B] Concentration	9.9999999E-7	9.9999990E-6	9.9999900E-5	9.9999000E-4	0.0099990000
d[A ₂]/dt	-0.002999999	-0.029999999	-0.299999899	-2.999990000	-29.99900000
d[B ₂]/dt	-0.0010000	-0.0100000	-0.1000001	-1.0000100	-10.001000
d[AB]/dt	0.0020000000	0.020000002	0.2000002	2.0000200000	20.002000000