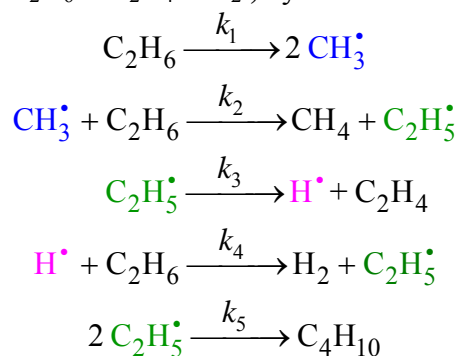


Úloha 4-15 Řešení reakčních schémat

Pro pyrolýzu ethanu na ethylen, $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$, byl navržen následující mechanismus:



O první reakci bylo zjištěno, že je druhého řádu. Ostatní reakce probíhají v souladu se stechiometrickými rovnicemi. Navrhněte rychlostní rovnice pro úbytek koncentrace ethanu s časem a pro rychlosti vzniku methanu, vodíku a ethyleny. O koncentraci radikálů (označeny tečkami) předpokládejte, že je velmi nízká a konstantní.

$$\left[\begin{aligned} -\frac{d[C_2H_6]}{d\tau} &= 3 k_1 \cdot [C_2H_6]^2 + k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [C_2H_6], & \frac{d[CH_4]}{d\tau} &= 2 k_1 \cdot [C_2H_6]^2 \\ \frac{d[H_2]}{d\tau} &= k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [C_2H_6], & \frac{d[C_2H_4]}{d\tau} &= k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [C_2H_6] \end{aligned} \right]$$

Řešení:

Rychlostní rovnice:

$$-\frac{d[C_2H_6]}{d\tau} = k_1 \cdot [C_2H_6]^2 + k_2 \cdot [CH_3^\bullet] \cdot [C_2H_6] + k_4 \cdot [H^\bullet] \cdot [C_2H_6]$$

nestálé meziproducty:

$$\frac{d[CH_3^\bullet]}{d\tau} = 0 = 2 k_1 \cdot [C_2H_6]^2 - k_2 \cdot [CH_3^\bullet] \cdot [C_2H_6] \quad [CH_3^\bullet] = \frac{2 k_1}{k_2} [C_2H_6]$$

$$\frac{d[H^\bullet]}{d\tau} = 0 = k_3 \cdot [C_2H_5^\bullet] - k_4 \cdot [H^\bullet] \cdot [C_2H_6] \quad [H^\bullet] = \frac{k_3 \cdot [C_2H_5^\bullet]}{k_4 \cdot [C_2H_6]}$$

$$\frac{d[C_2H_5^\bullet]}{d\tau} = 0 = k_2 \cdot [CH_3^\bullet] \cdot [C_2H_6] - k_3 \cdot [C_2H_5^\bullet] + k_4 \cdot [H^\bullet] \cdot [C_2H_6] - 2 k_5 \cdot [C_2H_5^\bullet]^2$$

$$0 = k_2 \cdot \frac{2 k_1}{k_2} [C_2H_6] \cdot [C_2H_6] - k_3 \cdot [C_2H_5^\bullet] + k_4 \cdot \underbrace{\frac{k_3 \cdot [C_2H_5^\bullet]}{k_4 \cdot [C_2H_6]} \cdot [C_2H_6]}_{k_3 [C_2H_5^\bullet]} - 2 k_5 \cdot [C_2H_5^\bullet]^2$$

$$0 = 2 k_1 \cdot [C_2H_6]^2 - 2 k_5 \cdot [C_2H_5^\bullet]^2$$

$$[C_2H_5^\bullet] = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [C_2H_6] \quad , \quad [H^\bullet] = \frac{k_3}{k_4 \cdot [C_2H_6]} \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [C_2H_6] = \frac{k_3}{k_4} \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}$$

Úbytek ethanu s časem:

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[C_2H_6]}{d\tau} &= k_1 \cdot [C_2H_6]^2 + k_2 \cdot \frac{2 k_1}{k_2} [C_2H_6] \cdot [C_2H_6] + k_4 \cdot \frac{k_3}{k_4} \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [C_2H_6] \\
 &= 3 k_1 \cdot [C_2H_6]^2 + k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [C_2H_6]
 \end{aligned}$$

Přírůstky produktů:

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{d\tau} = k_2 \cdot [\text{CH}_3^\bullet] \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] = k_2 \cdot \frac{2k_1}{k_2} [\text{C}_2\text{H}_6] \cdot [\text{C}_2\text{H}_6] = 2k_1 \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]^2$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{d\tau} = k_4 \cdot [\text{H}^\bullet] \cdot [\text{C}_2\text{H}_6] = k_4 \cdot \frac{k_3}{k_4} \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_6] = k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{d\tau} = k_3 \cdot [\text{C}_2\text{H}_5^\bullet] = k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]$$