Úloha 4-14 Řešení reakčních schémat

Kinetika pyrolytického rozkladu acetaldehydu na oxid uhelnatý a methan

$$CH_3CHO(g) = CO(g) + CH_4(g)$$

může být popsána také mechanismem

$$CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO$$
$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO$$
$$CH_3CO \xrightarrow{k_3} CH_3 + CO$$
$$2\,CH_3CO \xrightarrow{k_4} CH_3COCOCH_3$$

který se od mechanismu, popsaném v řešeném příkladu 4-4, liší terminační reakcí. První z reakcí je iniciační a je ve srovnání s druhou a třetí reakcí (propagace) velmi pomalá. Vytvořením methylového radikálu se umožní zahájení propagace. Propagačními reakcemi se koncentrace radikálů v systému nemění. V ustáleném stavu pak tedy musí být rychlost vzniku radikálů iniciací stejná jako jejich rychlost zániku terminací (čtvrtá reakce). Koncentrace radikálů v průběhu reakce lze považovat za velmi nízké a konstantní. Ukažte, k jakému reakčnímu řádu vede tento mechanismus.

$$\left[-\frac{dc_A}{d\tau} = +\frac{dc_{CH_4}}{d\tau} = +\frac{dc_{CO}}{d\tau} = k_3 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot c_A}{k_4} \right)^{1/2} \quad \Rightarrow \quad n = 0{,}5 \right]$$

Řešení

symboly: $CH_3CHO \equiv A$, $CO \equiv R$, $CH_4 \equiv S$, $C_2H_6 \equiv D$

radikály: $CH_3 \equiv X$, $CH_3CO \equiv Y$, $CHO \equiv Z$

$$A \xrightarrow{k_1} X + Z$$
$$X + A \xrightarrow{k_2} CH_4 + Y$$
$$Y \xrightarrow{k_3} X + CO$$
$$2\,Y \xrightarrow{k_4} CH_3COCOCH_3$$

Rychlost reakce: $$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A + k_2 \cdot c_A \cdot c_X$$

nebo $$+\frac{dc_{CH_4}}{d\tau} = k_2 \cdot c_A \cdot c_X$$

nebo $$+\frac{dc_{CO}}{d\tau} = k_3 \cdot c_Y$$

Nestálé meziprodukty

$$+\frac{dc_X}{d\tau} = 0 = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_X \cdot c_A + k_3 \cdot c_Y$$
$$+\frac{dc_Y}{d\tau} = 0 = k_2 \cdot c_X \cdot c_A - k_3 \cdot c_Y - k_4 \cdot c_Y^2$$

$$k_1 \cdot c_A = k_4 \cdot c_Y^2$$

$$c_Y = \left(\frac{k_1 \cdot c_A}{k_4} \right)^{1/2}$$

$$+\frac{dc_X}{d\tau} = 0 = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_X \cdot c_A + k_3 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot c_A}{k_4} \right)^{1/2}$$

$$c_X = \frac{k_1 \cdot c_A}{k_2 \cdot c_A} + \frac{k_3}{k_2 \cdot c_A} \cdot \left(\frac{k_1 \cdot c_A}{k_4} \right)^{1/2} = \frac{k_1}{k_2} + \frac{k_3}{k_2 \cdot c_A^{1/2}} \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2}$$

Rychlost úbytku A:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \underbrace{k_1 \cdot c_A + k_2 \cdot c_A \cdot \frac{k_1}{k_2}}_{2\,k_1 \cdot c_A} + k_2 \cdot c_A \cdot \frac{k_3}{k_2} \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} = 2\,k_1 \cdot c_A + k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} \cdot c_A^{1/2}$$

pro k_1 a k_4 $<<$ k_2 a k_3 je $2\,k_1 \cdot c_A$ zanedbatelné:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} \cdot c_A^{1/2}$$

Rychlost vzniku methanu

$$+\frac{dc_{CH_4}}{d\tau} = k_2 \cdot c_A \cdot \frac{k_1}{k_2} + k_2 \cdot c_A \cdot \frac{k_3}{k_2 \cdot c_A^{1/2}} \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} = k_1 \cdot c_A + k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} \cdot c_A^{1/2}$$

$k_1 \cdot c_A$ zanedbatelné:

$$+\frac{dc_{CH_4}}{d\tau} = k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} \cdot c_A^{1/2}$$

Rychlost vzniku oxidu uhelnatého

$$+\frac{dc_{CO}}{d\tau} = k_3 \cdot \left(\frac{k_1 \cdot c_A}{k_4} \right)^{1/2}$$

$$+\frac{dc_{CO}}{d\tau} = k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} \cdot c_A^{1/2}$$