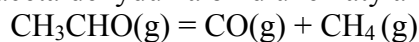
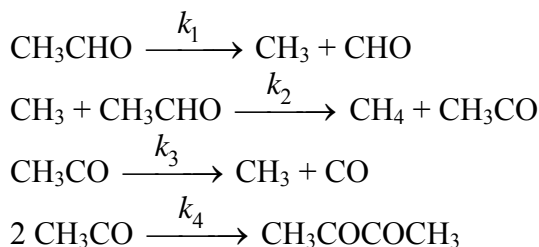


## Úloha 4-14 Řešení reakčních schémat

Kinetika pyrolytického rozkladu acetaldehydu na oxid uhelnatý a methan



může být popsána také mechanismem

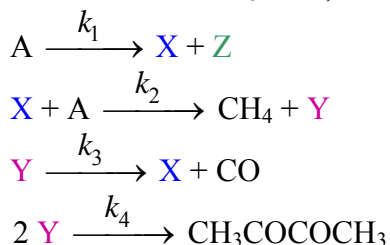


který se od mechanismu, popsaném v řešeném příkladu 4-4, liší terminační reakcí. První z reakcí je iniciační a je ve srovnání s druhou a třetí reakcí (propagace) velmi pomalá. Vytvořením methylového radikálu se umožní zahájení propagace. Propagačními reakcemi se koncentrace radikálů v systému nemění. 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.

$$\left[ -\frac{dc_A}{d\tau} = +\frac{dc_{\text{CH}_4}}{d\tau} = +\frac{dc_{\text{CO}}}{d\tau} = k_3 \cdot \left( \frac{k_1 \cdot c_A}{k_4} \right)^{1/2} \Rightarrow n = 0,5 \right]$$

### Řešení

symbols:  $\text{CH}_3\text{CHO} \equiv \text{A}$ ,  $\text{CO} \equiv \text{R}$ ,  $\text{CH}_4 \equiv \text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6 \equiv \text{D}$   
radikály:  $\text{CH}_3 \equiv \text{X}$ ,  $\text{CH}_3\text{CO} \equiv \text{Y}$ ,  $\text{CHO} \equiv \text{Z}$



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

nebo  $+\frac{dc_{\text{CH}_4}}{d\tau} = k_2 \cdot c_A \cdot c_X$

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

Nestálé meziprodukty

$$\left. \begin{aligned} +\frac{dc_X}{d\tau} &= 0 = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_X \cdot c_A + k_3 \cdot c_Y \\ +\frac{dc_Y}{d\tau} &= 0 = k_2 \cdot c_X \cdot c_A - k_3 \cdot c_Y - k_4 \cdot c_Y^2 \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} k_1 \cdot c_A &= k_4 \cdot c_Y^2 \\ c_Y &= \left( \frac{k_1 \cdot c_A}{k_4} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

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

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

Rychlost úbytku A:

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

pro  $k_1$  a  $k_4 \ll k_2$  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

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

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