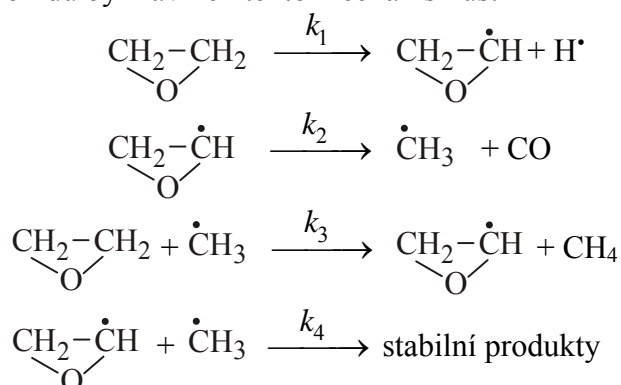


Úloha 4-12 Řešení reakčních schémat

Pro tepelný rozklad ethylenoxidu byl navržen tento mechanismus:

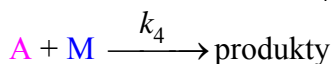
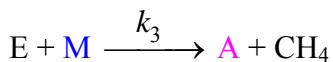
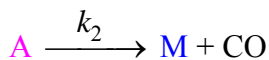
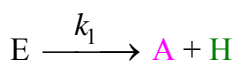
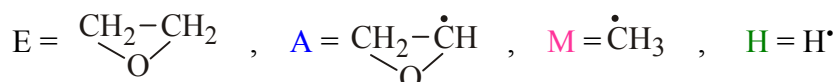


První a poslední děj jsou daleko rychlejší než ostatní. Předpokládejte ustálený stav pro koncentraci radikálů a odvodte rovnici, vyjadřující rychlost úbytku ethylenoxidu. Jaký je celkový řád reakce?

$$\left[-\frac{dc_E}{d\tau} = \left(\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{2 \cdot k_4} \right)^{1/2} \cdot c_E \right]$$

Řešení

Označení:



Rychlost úbytku ethylenoxidu (E):

$$-\frac{dc_E}{d\tau} = k_1 \cdot c_E + k_3 \cdot c_E \cdot c_M$$

$$\text{Nestálé meziprodukty: } \frac{dc_i}{d\tau} = 0$$

$$\frac{dc_A}{d\tau} = 0 = k_1 \cdot c_E - k_2 \cdot c_A + k_3 \cdot c_E \cdot c_M - k_4 \cdot c_A \cdot c_M \Rightarrow c_A = \frac{k_1 \cdot c_E + k_3 \cdot c_E \cdot c_M}{k_2 + k_4 \cdot c_M}$$

$$\frac{dc_M}{d\tau} = 0 = k_2 \cdot c_A - k_3 \cdot c_E \cdot c_M - k_4 \cdot c_A \cdot c_M$$

$$= k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot c_E + k_3 \cdot c_E \cdot c_M}{k_2 + k_4 \cdot c_M} - k_3 \cdot c_E \cdot c_M - k_4 \cdot \frac{k_1 \cdot c_E + k_3 \cdot c_E \cdot c_M}{k_2 + k_4 \cdot c_M} \cdot c_M$$

$$= \frac{k_1 \cdot c_E \cdot k_2 + k_3 \cdot k_2 \cdot c_E \cdot c_M}{k_2 + k_4 \cdot c_M} - \frac{k_3 \cdot k_2 \cdot c_E \cdot c_M + k_4 \cdot c_M \cdot k_3 \cdot c_E \cdot c_M}{k_2 + k_4 \cdot c_M} - \frac{k_1 \cdot k_4 \cdot c_E \cdot c_M + k_4 \cdot k_3 \cdot c_E \cdot c_M \cdot c_M}{k_2 + k_4 \cdot c_M}$$

$$k_1 \cdot k_2 \cdot c_E + k_3 \cdot k_2 \cdot c_E \cdot c_M - k_3 \cdot k_2 \cdot c_E \cdot c_M - k_4 \cdot k_3 \cdot c_E \cdot c_M^2 - k_1 \cdot k_4 \cdot c_E \cdot c_M - k_3 \cdot k_4 \cdot c_E \cdot c_M^2 = 0$$

$$2\,k_4\cdot k_3\cdot c_M^2-\cancel{k_3\cdot k_2\cdot c_M}+\cancel{k_3\cdot k_2\cdot c_M}+k_1\cdot k_4\cdot c_M-k_1\cdot k_2=0$$

$$c_M^2+\frac{k_1\cdot\cancel{k_4}}{2\,\cancel{k_4}\cdot k_3}\cdot c_M-\frac{k_1\cdot k_2}{2\,k_3\cdot k_4}=0$$

$$c_M=-\frac{k_1}{4\,k_3}\pm\left[\left(\frac{k_1}{4\,k_3}\right)^2+\frac{k_1\cdot k_2}{2\,k_3\cdot k_4}\right]^{1/2}$$

$$\begin{aligned}-\frac{dc_E}{d\tau}&=k_1\cdot c_E+\cancel{k_3}\cdot c_E\cdot\left(-\frac{k_1}{4\,\cancel{k_3}}\right)\pm\cancel{k_3}\cdot c_E\left[\left(\frac{k_1}{4\,k_3}\right)^2+\frac{k_1\cdot k_2}{2\,k_3\cdot k_4}\right]^{1/2}=\\&=\frac{3}{4}k_1\cdot c_E\pm\cancel{k_3}\cdot\frac{c_E}{\cancel{k_3}}\left[\left(\frac{k_1}{4}\right)^2+\frac{k_1\cdot k_2\cdot k_3}{2\cdot k_4}\right]^{1/2}\end{aligned}$$

$$k_1\text{ a }k_4\ll k_2\text{ a }k_3\text{ : }k_1^2\ll\frac{k_1\cdot k_2\cdot k_3}{2\,k_4},\;\frac{3}{4}k_1\ll\left(\frac{k_1\cdot k_2\cdot k_3}{2\cdot k_4}\right)^{1/2}$$

$$-\frac{dc_E}{d\tau}=\left(\frac{k_1\cdot k_2\cdot k_3}{2\cdot k_4}\right)^{1/2}\cdot c_E$$