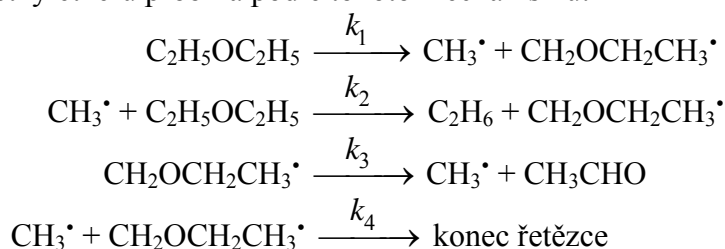


## Úloha 4-18 Řešení reakčních schémat

Tepelný rozklad diethyletheru probíhá podle tohoto mechanismu:



První krok je mnohem pomalejší než ostatní.

(a) Odvodte vztah pro celkovou rychlost zániku diethyletheru.

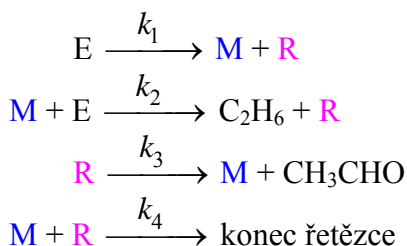
(b) Za předpokladu, že znáte hodnoty aktivačních energií jednotlivých reakcí,  $E_1^*$ ,  $E_2^*$ ,  $E_3^*$  a  $E_4^*$ , odvodte vztah pro zdánlivou aktivační energii tepelného rozkladu diethyletheru.

$$\left[ (a) -\frac{dc_E}{d\tau} = \left( \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4} \right)^{1/2} \cdot c_E ; (b) E^* = \frac{1}{2} (E_1^* + E_2^* + E_3^* - E_4^*) \right]$$

### Řešení

Označení:  $E \equiv \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $R \equiv \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3^\cdot$ ,  $M \equiv \text{CH}_3^\cdot$

Rychlost zániku diethyletheru:  $-\frac{dc_E}{d\tau} = k_1 \cdot c_E + k_2 \cdot c_E \cdot c_M$



Meziprodukty:

$$\frac{dc_M}{d\tau} = 0 = k_1 \cdot c_E - k_2 \cdot c_E \cdot c_M + k_3 \cdot c_R - k_4 \cdot c_R \cdot c_M$$

$$\frac{dc_R}{d\tau} = 0 = k_1 \cdot c_E + k_2 \cdot c_E \cdot c_M - k_3 \cdot c_R - k_4 \cdot c_R \cdot c_M$$

$$\frac{dc_M}{d\tau} + \frac{dc_R}{d\tau} : \quad 2k_1 \cdot c_E - 2k_4 \cdot c_R \cdot c_M = 0 \quad \Rightarrow \quad c_R = \frac{k_1 \cdot c_E}{k_4 \cdot c_M}$$

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

$$0 = \cancel{k_1 \cdot c_E} - \cancel{k_4 \cdot c_M} - k_2 \cdot k_4 \cdot c_E \cdot c_M^2 + k_3 \cdot k_1 \cdot c_E - \cancel{k_4 \cdot k_1 \cdot c_E \cdot c_M} \quad \Rightarrow \quad c_M = \left( \frac{k_3 \cdot k_1}{k_2 \cdot k_4} \right)^{1/2}$$

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

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

$$\text{Pro } k_1 << k_2, k_3, k_4: \quad -\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{E}}}{\mathrm{d}\tau} = \left(\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot}{k_4}\right)^{1/2} \cdot c_{\mathrm{E}} = k \cdot c_{\mathrm{E}}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E^*}{RT}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}\ln k_3}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}\ln k_4}{\mathrm{d}T}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{E_1^*}{RT} + \frac{E_2^*}{RT} + \frac{E_3^*}{RT} - \frac{E_4^*}{RT}\right)$$

$$E^* = \frac{1}{2}\left(E_1^* + E_2^* + E_3^* - E_4^*\right)$$