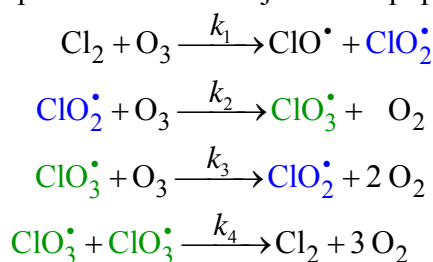


Úloha 4-16 Řešení reakčních schémat

Mechanismus rozkladu ozonu za přítomnosti chloru je možno popsat následujícími reakcemi:



Radikál ClO^\bullet se rozkládá na prvky, aniž vyvolá řetězovou reakci. Odvodte kinetickou rovnici, popisující úbytek ozonu s časem, kterou je tento mechanismus popsán. Bylo zjištěno, že rychlost iniciační reakce je malá ve srovnání s rychlostmi ostatních reakcí.

$$\left[-\frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} = 2 k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{O}_3]^{3/2} \right]$$

Řešení:

Úbytek ozonu s časem:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} = k_1 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] + k_2 \cdot [\text{ClO}_2^\bullet] \cdot [\text{O}_3] + k_3 \cdot [\text{ClO}_3^\bullet] \cdot [\text{O}_3] \quad (1)$$

Nestálé meziprodukty:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[\text{ClO}_2^\bullet]}{d\tau} &= 0 = r_1 - r_2 + r_3 \\ \frac{d[\text{ClO}_3^\bullet]}{d\tau} &= 0 = r_2 - r_3 - r_4 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &r_1 = r_4 \\ &k_1 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] = k_4 \cdot [\text{ClO}_3^\bullet]^2 \Rightarrow [\text{ClO}_3^\bullet] = \left(\frac{k_1}{k_4} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] \right)^{1/2} \end{aligned}$$

$$-\frac{d[\text{ClO}_2^\bullet]}{d\tau} = 0 = k_1 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] - k_2 \cdot [\text{ClO}_2^\bullet] \cdot [\text{O}_3] + k_3 \cdot [\text{ClO}_3^\bullet] \cdot [\text{O}_3] =$$

$$0 = k_1 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] - k_2 \cdot [\text{ClO}_2^\bullet] \cdot [\text{O}_3] + k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] \right)^{1/2} \cdot [\text{O}_3]$$

$$[\text{ClO}_2^\bullet] = \frac{k_1 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3]}{k_2 \cdot [\text{O}_3]} + \frac{k_3}{k_2 \cdot [\text{O}_3]} \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] \right)^{1/2} \cdot [\text{O}_3] = \frac{k_1}{k_2} \cdot [\text{Cl}_2] + \frac{k_3}{k_2} \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] \right)^{1/2}$$

Dosazení $[\text{ClO}_2^\bullet]$ a $[\text{ClO}_3^\bullet]$ do (1):

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} &= k_1 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] + k_2 \cdot [\text{ClO}_2^\bullet] \cdot [\text{O}_3] + k_3 \cdot [\text{ClO}_3^\bullet] \cdot [\text{O}_3] = \\ &= k_1 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] + k_2 \cdot \frac{k_1}{k_2} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] + \frac{k_3}{k_2} \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] \right)^{1/2} \cdot [\text{O}_3] + \\ &\quad + k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] \right)^{1/2} \cdot [\text{O}_3] \\ &= 2 k_1 \cdot [\text{Cl}_2] \cdot [\text{O}_3] + 2 k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{O}_3]^{3/2} \end{aligned}$$

Rychlost iniciační reakce je malá ve srovnání s rychlostmi ostatních reakcí:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{d\tau} = 2 k_3 \cdot \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} \cdot [\text{Cl}_2]^{1/2} \cdot [\text{O}_3]^{3/2}$$