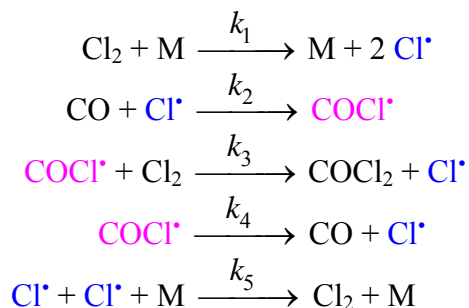


Úloha 4-19 Řešení reakčních schémat

Tvorba fosgenu, $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$, probíhá řetězovým mechanismem. Bylo stanoveno, že její rychlost lze přibližně vyjádřit rovnicí

$$r = \frac{dc_{\text{COCl}_2}}{d\tau} = k_c \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$

Pro reakci byl navržen tento mechanismus:



Látka M je libovolná částice, která při srážce poskytuje dostatečné množství energie pro disociaci molekuly chloru. Předpokládejte, že rychlost čtvrté reakce je podstatně vyšší než rychlost třetí reakce. Ověřte, zda navržený mechanismus je konzistentní s experimentálně navrženou rychlostní rovnicí. Vyjádřete zdánlivou aktivační energii pomocí aktivačních energií elementárních reakcí.

$$\left[\text{pro } k_4 \gg k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} : \frac{dc_{\text{COCl}_2}}{d\tau} = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_4} \cdot \left(\frac{2 k_1}{k_5} \right)^{1/2} \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{3/2} \right]$$

Řešení

$$\frac{dc_{\text{COCl}}}{d\tau} = 0 = k_2 \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{Cl}} - k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{COCl}} - k_4 \cdot c_{\text{COCl}} \Rightarrow c_{\text{COCl}} = \frac{k_2 \cdot c_{\text{CO}}}{k_4 + k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2}} \cdot c_{\text{Cl}}$$

$$\frac{dc_{\text{Cl}}}{d\tau} = 0 = 2 k_1 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{M}} - k_2 \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{Cl}} + k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{COCl}} + k_4 \cdot c_{\text{COCl}} - k_5 \cdot c_{\text{Cl}}^2 \cdot c_{\text{M}}$$

$$\frac{dc_{\text{COCl}}}{d\tau} + \frac{dc_{\text{Cl}}}{d\tau} : 2 k_1 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{M}} - k_5 \cdot c_{\text{Cl}}^2 \cdot c_{\text{M}} = 0 \Rightarrow c_{\text{Cl}} = \frac{2 k_1 \cdot c_{\text{Cl}_2}}{k_5}$$

Rychlost reakce – rychlost vzniku COCl_2

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{COCl}_2}}{d\tau} &= k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{COCl}} \\ &= k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot \frac{k_2 \cdot c_{\text{CO}}}{k_4 + k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2}} \cdot \left(\frac{2 k_1 \cdot c_{\text{Cl}_2}}{k_5} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

$$k_4 \gg k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} :$$

$$\frac{dc_{\text{COCl}_2}}{d\tau} = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_4} \cdot \left(\frac{2 k_1}{k_5} \right)^{1/2} \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{Cl}_2}^{3/2}$$