Pro vysvětlení termické syntézy chlorovodíku, $\mathbf{H_2 + Cl_2 = 2\ HCl}$, za přítomnosti kyslíku, byl navržen řetězový mechanismus. Jestliže koncentrace molekulárního kyslíku je podstatně nižší než koncentrace chloru, je reakční rychlost úměrná koncentraci molekulárního chloru a nepřímo úměrná koncentraci kyslíku:

$$r_{\mathrm{HCl}} = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}\tau} = k_{c\mathrm{HCl}} \cdot \frac{c_{\mathrm{Cl_2}}}{c_{\mathrm{O_2}}}$$

Pozorovaný jev lze vysvětlit mechanismem:

$$\mathrm{Cl_2} \xrightarrow{k_1} 2\ \mathrm{Cl^\bullet}$$
$$\mathrm{Cl^\bullet} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{k_2} \mathrm{HCl} + \mathrm{H^\bullet}$$
$$\mathrm{H^\bullet} + \mathrm{Cl_2} \xrightarrow{k_3} \mathrm{HCl} + \mathrm{Cl^\bullet}$$
$$\mathrm{H^\bullet} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{k_4} \text{vedlejší produkty}$$

První stupeň řetězové reakce - iniciace - není závislá na koncentraci chloru a je tedy reakcí nultého řádu. Kinetika ostatních elementárních reakcí je v souladu s jejich zápisem. Produkty poslední z reakcí nemají na předcházející stupně vliv.

(a) Vyjádřete konstantu $k_{c\mathrm{HCl}}$ v rychlostní rovnici pomocí rychlostních konstant jednotlivých stupňů a ukažte, že navržený mechanismus vysvětluje záporný řád reakce vzhledem ke kyslíku.

(b) Za předpokladu, že znáte hodnoty aktivačních energií jednotlivých reakcí, E_1^*, E_2^*, E_3^* a E_4^*, odvoďte vztah pro zdánlivou aktivační energii syntézy chlorovodíku.

$$\left[\text{pro } c_{\mathrm{O2}} << c_{\mathrm{Cl2}}: \text{(a) } r_{\mathrm{HCl}} = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{4\,k_1 \cdot k_3}{k_4} \cdot \frac{c_{\mathrm{Cl_2}}}{c_{\mathrm{O_2}}};\ \ k_{c\mathrm{HCl}} = \frac{4\,k_1 \cdot k_3}{k_4}, \text{(b) } E^* = E_1^* + E_3^* - E_4^*\right]$$

Řešení

$$r_{\mathrm{HCl}} = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}\tau} = k_2 \cdot c_{\mathrm{H_2}} \cdot c_{\mathrm{Cl}} + k_3 \cdot c_{\mathrm{H}} \cdot c_{\mathrm{Cl_2}}$$

Meziprodukty: $\left(r_1 = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Cl2}}}{(-1)\,\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Cl}}}{2\,\mathrm{d}\tau} = k_1,\ \left(\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Cl}}}{\mathrm{d}\tau}\right)_1 = 2\,k_1\right)$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Cl}}}{\mathrm{d}\tau} = 0 = 2\,k_1 - k_2 \cdot c_{\mathrm{H_2}} \cdot c_{\mathrm{Cl}} + k_3 \cdot c_{\mathrm{Cl_2}} \cdot c_{\mathrm{H}} \quad \Rightarrow \quad k_2 \cdot c_{\mathrm{H_2}} \cdot c_{\mathrm{Cl}} = 2\,k_1 + k_3 \cdot c_{\mathrm{Cl_2}} \cdot c_{\mathrm{H}}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}\tau} = 0 = k_2 \cdot c_{\mathrm{H_2}} \cdot c_{\mathrm{Cl}} - k_3 \cdot c_{\mathrm{Cl_2}} \cdot c_{\mathrm{H}} - k_4 \cdot c_{\mathrm{O_2}} \cdot c_{\mathrm{H}}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}\tau} + \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{Cl}}}{\mathrm{d}\tau} = 0 = (\cancel{k_2 \cdot c_{\mathrm{H_2}} \cdot c_{\mathrm{Cl}}} - \cancel{k_3 \cdot c_{\mathrm{Cl_2}} \cdot c_{\mathrm{H}}} - k_4 \cdot c_{\mathrm{O_2}} \cdot c_{\mathrm{H}}) + {} + (2\,k_1 - \cancel{k_2 \cdot c_{\mathrm{H_2}} \cdot c_{\mathrm{Cl}}} + \cancel{k_3 \cdot c_{\mathrm{Cl_2}} \cdot c_{\mathrm{H}}}) \quad \Rightarrow \quad c_{\mathrm{H}} = \frac{2\,k_1}{k_4 \cdot c_{\mathrm{O_2}}}$$

$$r_{\mathrm{HCl}} = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}\tau} = 2\,k_1 + k_3 \cdot c_{\mathrm{Cl_2}} \cdot c_{\mathrm{H}} + k_3 \cdot c_{\mathrm{H}} \cdot c_{\mathrm{Cl_2}} = 2\,k_1 + 2\,k_3 \cdot c_{\mathrm{Cl_2}} \cdot \frac{2\,k_1}{k_4 \cdot c_{\mathrm{O_2}}} = 2\,k_1 \cdot \left(1 + \frac{2\,k_3 \cdot c_{\mathrm{Cl_2}}}{k_4 \cdot c_{\mathrm{O_2}}}\right)$$

platí $c_{\mathrm{O_2}} << c_{\mathrm{Cl_2}} \quad \Rightarrow \quad \frac{2\,k_3 \cdot c_{\mathrm{Cl_2}}}{k_4 \cdot c_{\mathrm{O_2}}} >> 1 \quad \Rightarrow \quad r_{\mathrm{HCl}} = \frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{HCl}}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{4\,k_1 \cdot k_3 \cdot c_{\mathrm{Cl_2}}}{k_4 \cdot c_{\mathrm{O_2}}}$

(b) $\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E^*}{\boldsymbol{R}T}$

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T} + \frac{\mathrm{d}\ln k_3}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}\ln k_4}{\mathrm{d}T} = \frac{E_1^*}{\boldsymbol{R}T} + \frac{E_3^*}{\boldsymbol{R}T} - \frac{E_4^*}{\boldsymbol{R}T}$$

$$E^* = E_1^* + E_3^* - E_4^*$$