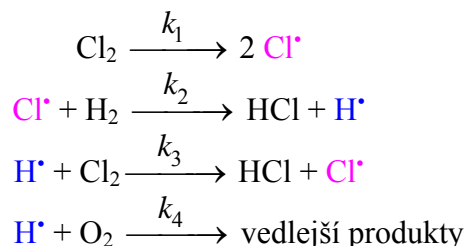


Úloha 4-20 Řešení reakčních schémat

Pro vysvětlení termické syntézy chlorovodíku, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$, 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:

$$r_{\text{HCl}} = \frac{dc_{\text{HCl}}}{d\tau} = k_{\text{cHCl}} \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{O}_2}^{-1}$$

Pozorovaný jev lze vysvětlit mechanismem:



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. Vyjádřete konstantu k_{cHCl} v rychlostní rovnici pomocí rychlostních konstant jednotlivých stupňů a ukažte, že navržený mechanismus vysvětluje záporný řád reakce vzhledem ke kyslíku.

$$\left[r_{\text{HCl}} = \frac{dc_{\text{HCl}}}{d\tau} = \frac{4 k_1 \cdot k_3}{k_4} \cdot \frac{c_{\text{Cl}_2}}{c_{\text{O}_2}}; \quad k_{\text{cHCl}} = \frac{4 k_1 \cdot k_3}{k_4} \right]$$

Řešení

$$r_{\text{HCl}} = \frac{dc_{\text{HCl}}}{d\tau} = k_2 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Cl}^\bullet} + k_3 \cdot c_{\text{H}^\bullet} \cdot c_{\text{Cl}_2}$$

Meziprodukty: ($r_1 = 2 k_1$)

$$\frac{dc_{\text{Cl}^\bullet}}{d\tau} = 0 = 2 k_1 - k_2 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Cl}^\bullet} + k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{H}^\bullet} \Rightarrow k_2 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Cl}^\bullet} = 2 k_1 + k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{H}^\bullet}$$

$$\frac{dc_{\text{H}^\bullet}}{d\tau} = 0 = k_2 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Cl}^\bullet} - k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{H}^\bullet} - k_4 \cdot c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}^\bullet}$$

$$\frac{dc_{\text{H}^\bullet}}{d\tau} + \frac{dc_{\text{Cl}^\bullet}}{d\tau} = 0 = \cancel{(k_2 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Cl}^\bullet} - k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{H}^\bullet} - k_4 \cdot c_{\text{O}_2} \cdot c_{\text{H}^\bullet})} + \cancel{+ (2 k_1 - k_2 \cdot c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{Cl}^\bullet} + k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{H}^\bullet})} \Rightarrow c_{\text{H}^\bullet} = \frac{2 k_1}{k_4 \cdot c_{\text{O}_2}}$$

$$r_{\text{HCl}} = \frac{dc_{\text{HCl}}}{d\tau} = 2 k_1 + k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot c_{\text{H}^\bullet} + k_3 \cdot c_{\text{H}^\bullet} \cdot c_{\text{Cl}_2} = 2 k_1 + 2 k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2} \cdot \frac{2 k_1}{k_4 \cdot c_{\text{O}_2}} = 2 k_1 \cdot \left(1 + \frac{2 k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2}}{k_4 \cdot c_{\text{O}_2}} \right)$$

$$\text{platí } c_{\text{O}_2} \ll c_{\text{Cl}_2} \Rightarrow \frac{2 k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2}}{k_4 \cdot c_{\text{O}_2}} \gg 1$$

$$r_{\text{HCl}} = \frac{dc_{\text{HCl}}}{d\tau} = \frac{4 k_1 \cdot k_3 \cdot c_{\text{Cl}_2}}{k_4 \cdot c_{\text{O}_2}}$$