

CHEMICKÁ KINETIKA

KLASIFIKACE CHEMICKÝCH REAKCÍ

Obecná hlediska:

- Podle počtu fází:
 - homogenní
 - heterogenní
- Podle způsobu provedení:
 - způsob přetržitý (vsádkový, jednorázový)
 - způsob nástřikový
 - způsob nepřetržitý (průtokový, kontinuální)
- Podle reakčních podmínek:
 - izotermní
 - adiabatické
 - izochorické
 - izobarické

Kinetická hlediska:

- Podle způsobu aktivace:
 - neovlivňují polohu chemické rovnováhy
 - * tepelná aktivace
 - * aktivace pomocí jiných reakcí
 - * aktivace pomocí katalyzátorů
 - posouvají rovnováhu (vnášejí směrovanou energii)
 - * aktivace světlem
 - * aktivace elektrickou energií
 - * aktivace jaderným zářením
 - * aktivace vysokoenergetickými částicemi
 - * aktivace ultrazvukem
- Podle reakčního řádu
- Podle tvaru a počtu kinetických rovnic
 - jednoduché (izolované)
 - složité (simultánní)
 - protisměrné
 - paralelní
 - následné
- Podle reakčního mechanismu
 - elementární
 - neelementární

ZÁKLADNÍ KINETICKÉ POJMY

REAKČNÍ RYCHLOST (*rychlost reakce*) časová změna rozsahu reakce – extenzivní veličina

$$J = \frac{d\xi}{d\tau}, \quad \text{kde} \quad d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

dn_i - změna v látkovém množství složky i , způsobená za $d\tau$ uvažovanou reakcí,

ν_i - stechiometrický koeficient složky i ($\nu_{\text{vých}} < 0$, $\nu_{\text{prod}} > 0$)

⊗ **reakční rychlost v jednotkovém objemu** - intenzivní veličina

$$r = \frac{J}{V} = \frac{d\xi}{V \cdot d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{d\tau}$$

(i pro tuto veličinu se používá názvu **reakční rychlost**).

Za konstantního objemu - vyjádření pomocí koncentrací ($c_i = n_i/V$),

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{d\tau}$$

reakční rychlost r	☞ je stejná pro všechny složky
ale	☞ závisí na způsobu zápisu chemické reakce

⊗ **rychlost vzniku (nebo úbytku)** některé z reagujících látek:

$$r_{\text{vých}} = -\frac{dn_{\text{vých}}}{V \cdot d\tau}, \quad r_{\text{prod}} = +\frac{dn_{\text{prod}}}{V \cdot d\tau}$$

popř. za $[V]$

$$r_{\text{vých}} = -\frac{dc_{\text{vých}}}{d\tau} \quad \text{a} \quad r_{\text{prod}} = +\frac{dc_{\text{prod}}}{d\tau}$$

rychlost vzniku r_i ↗ nezávisí na stechiometrickém zápisu
ale ↗ závisí na volbě složky

Rychlost vzniku nebo úbytku jednotlivých reakčních složek r_i není obecně totožná s reakční rychlostí r ; platí mezi nimi vztah $r_i = \nu_i \cdot r$

RYCHLOSTNÍ ROVNICE

Jednoduché homogenní reakce

$$r = \underbrace{k(T)}_{\text{závislost na teplotě}} \cdot \underbrace{f(c_A, c_B, \dots)}_{\text{na koncentracích výchozích složek}}$$

závislost na teplotě, na koncentracích výchozích složek

Konstanta úměrnosti k - **rychlostní konstanta** - je číselně rovna rychlosti reakce při jednotkových koncentracích výchozích látek. Je tedy vhodnou kinetickou veličinou pro porovnávání rychlostí jednotlivých reakcí - čím je větší, tím rychleji reakce probíhá.

Teplotní závislost (Svante Arrhenius): $k = A \cdot e^{-E^*/RT}$

$$\ln k = \ln A - \frac{E^*}{RT}, \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \frac{d \ln k}{dT} = \frac{E^*}{RT^2}$$

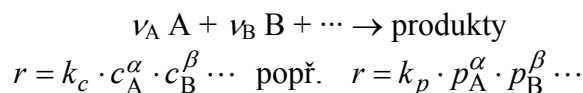
A - konstanta - předexponenciální (frekvenční) faktor (rozměr je shodný s rozměrem rychlostní konstanty),

E^* - (Arrheniova) aktivační energie -(Arrheniova představa: reagovat mohou pouze molekuly s dostatečnou energií, tedy aktivované molekuly, vykazující energii vyšší než jistá mez E^*)

Rychlostní konstanta elementárních reakcí s teplotou vždy stoupá. Většina reakcí, které probíhají rozumnou rychlostí, tj. mají poločas minuty až hodiny, má hodnotu aktivační energie 50 až 110 kJ/mol. To odpovídá empiricky zjištěnému pravidlu, že při zvýšení teploty o 10° vzroste reakční rychlost dva až čtyřikrát.

Koncentrační závislost

reakce



c_A, c_B, \dots okamžité koncentrace, p_A, p_B, \dots parciální tlaky výchozích látek

Řád reakce

- **řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám** - exponenty α, β, \dots které se určují na základě experimentu. Obecně nejsou tyto exponenty totožné se stechiometrickými koeficienty, pouze v případě elementárních reakcí.

- **celkový řád reakce** - součet dílčích reakčních řádů

$$n = \alpha + \beta + \dots$$

Protože řád reakce vyplývá z empiricky nalezené rychlostní rovnice, může nabývat nejrůznějších hodnot.

Molekularita reakce

Většina chemických reakcí však neprobíhá bezprostředně tak, jak je napsána stechiometrická rovnice, ale přes větší či menší počet mezistupňů a jim odpovídajících meziproductů.

Elementární reakce (elementární kroky) jednoduché mezistupně, z nichž se skládá skutečný reakční průběh. Exponenty v rychlostní rovnici

$$r = k_c \cdot c_A^{|v_A|} \cdot c_B^{|v_B|} \dots$$

jsou rovny počtům molekulárních útvarů, které se tohoto elementárního kroku zúčastňují, tedy stechiometrickým koeficientům.

molekularita reakce - součet stechiometrických koeficientů, vyjadřující **počet molekul či molekulárních útvarů, jejichž současná a bezprostřední interakce vede k chemické přeměně**

Na rozdíl od řádu reakce může molekularita nabývat pouze celočíselných kladných hodnot. S řádem reakce je molekularita totožná v případě, že se chemická reakce skládá jen z jednoho elementárního kroku.

monomolekulární, bimolekulární, trimolekulární

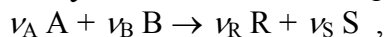
Reakční mechanismus

- **soubor elementárních kroků, jimiž je interpretován skutečný reakční průběh**. Je zřejmé, že má-li rychlostní rovnice jiný tvar než odpovídá stechiometrii, jedná se o reakci neelementární

Rychlostní rovnice

- umožňuje předpovědět rychlost reakce na základě znalosti hodnoty rychlostní konstanty a složení reakční směsi.
- Konečný tvar rychlostní rovnice umožňuje provádět klasifikaci reakcí podle reakčního řádu
- Soulad experimentálně stanovené rychlostní rovnice s navrženým mechanismem je kritériem jeho správnosti

Rozměr i hodnota rychlostní konstanty závisí na použitém tvaru rychlostní rovnice a na způsobu vyjádření rychlosti reakce. Pro popis reakce



která je řádu $n = \alpha + \beta$, kde α je řád reakce vzhledem k A, β řád reakce vzhledem k B je možno zvolit různé způsoby (dolní indexy c nebo p označují, že jako míra zastoupení látek v reakční směsi byla zvolena koncentrace, popř. tlak, index i u rychlostní konstanty znamená, že rychlost je vztahována na složku i):

- rychlost je vyjádřena **časovou změnou rozsahu reakce vztahenou na jednotku objemu**

$$\frac{dn_i}{v_i V d\tau} = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad (*), \quad [k_c] = \text{koncentrace}^{(1-n)} \text{ čas}^{-1}$$

Jako konkrétní případ budeme opět uvažovat reakci $3 A + \frac{1}{2} B \rightarrow \frac{1}{4} R + 2 S$:

$$\frac{dn_A}{(-3)V d\tau} = \frac{dn_B}{(-\frac{1}{2})V d\tau} = \frac{dn_R}{(+\frac{1}{4})V d\tau} = \frac{dn_S}{(+2)V d\tau} = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta$$

- rychlost je vyjádřena **rychlostí ubývání nebo vzniku jednotlivých složek**

$$\frac{dn_{i, \text{vých}}}{V d\tau} = k_{ci} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad [k_{ci}] = \text{koncentrace}^{(1-n)} \text{ čas}^{-1}$$
$$+ \frac{dn_{i, \text{prod}}}{V d\tau} = k_{ci} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad [k_{ci}] = \text{koncentrace}^{(1-n)} \text{ čas}^{-1}$$

Mezi rychlostními konstantami k_c a k_{ci} platí vztah $k_{ci} = |v_i| \cdot k_c$

Pro reakci $3 A + \frac{1}{2} B \rightarrow \frac{1}{4} R + 2 S$:

$$-\frac{dn_A}{V d\tau} = k_{cA} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad k_{cA} = 3 k_c \quad ; \quad +\frac{dn_R}{V d\tau} = k_{cR} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad k_{cR} = \frac{1}{4} k_c$$

$$-\frac{dn_B}{V d\tau} = k_{cB} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad k_{cB} = \frac{1}{2} k_c \quad ; \quad +\frac{dn_S}{V d\tau} = k_{cS} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta, \quad k_{cS} = 2 k_c$$

- rychlost je vyjádřena pomocí **parciálních tlaků**

Pro reakce mezi ideálními plyny za konstantního objemu pro parciální tlaky platí

$$p_i = \frac{n_i}{V} \cdot RT = c_i \cdot RT, \quad dp_i = \frac{dn_i}{V} \cdot RT = dc_i \cdot RT$$

Po dosazení do rovnice (*) dostaneme

$$\frac{d(p_i / RT)}{v_i \cdot d\tau} = k_c \cdot \left(\frac{p_A}{RT}\right)^\alpha \cdot \left(\frac{p_B}{RT}\right)^\beta$$

úpravou

$$\boxed{\frac{dp_i}{v_i \cdot d\tau} = k_c \cdot (RT)^{1-n} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta = k_p \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta}$$

Konstanta k_p má rozměr $[k_p] = \text{tlak}^{(1-n)} \text{čas}^{-1}$.

$$\boxed{k_p = k_c \cdot (RT)^{1-n}}$$

- Podobně jako u koncentračního vyjádření, používá se i zde vyjádření **pomocí rychlosti úbytku parciálního tlaku některé z výchozích látek**,

$$\boxed{-\frac{dp_{i,vých}}{d\tau} = k_{pi} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta}$$

$$[k_{pi}] = \text{koncentrace}^{(1-n)} \text{čas}^{-1}$$

nebo **rychlosti přírůstku parciálního tlaku některého z produktů**

$$\boxed{+\frac{dp_{i,prod}}{d\tau} = k_{pi} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta}$$

$$[k_{pi}] = \text{koncentrace}^{(1-n)} \text{čas}^{-1}$$

kde

$$\boxed{k_{pi} = |v_i| \cdot k_p}$$

Např. pro výše uvedenou reakci $3 A + \frac{1}{2} B \rightarrow \frac{1}{4} R + 2 S$ je

$$-\frac{dp_A}{d\tau} = k_{pA} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta, \quad k_{pA} = 3 k_p \quad ; \quad +\frac{dp_R}{d\tau} = k_{pR} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta, \quad k_{pR} = \frac{1}{4} k_p$$

$$-\frac{dp_B}{d\tau} = k_{pB} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta, \quad k_{pB} = \frac{1}{2} k_p \quad ; \quad +\frac{dp_S}{d\tau} = k_{pS} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta, \quad k_{pS} = 2 k_p$$

Poločas

Doba, za kterou klesne koncentrace výchozí látky na polovinu. více výchozích látek:

- jsou-li ve stechiometrickém poměru - poločas **nezávisí** na volbě výchozí složky.
- nejsou-li ve stechiometrickém poměru - poločas se zpravidla vztahuje ke **klíčové složce**, tj. k látce, která nejdříve zreaguje.

KINETICKÉ ROVNICE HOMOGENNÍCH REAKCÍ – FORMÁLNÍ KINETIKA

Formální kinetika - matematický popis průběhu chemické reakce *diferenciálními* a *integrálními rychlostními rovnicemi*

Dělení chemických reakcí z hlediska formální kinetiky:

- **jednoduché**, k jejichž popisu stačí jedna stechiometrická a jedna kinetická rovnice,
- **složité (simultánní)**, - několik stechiometrických rovnic a více než jeden kinetický vztah

Při sestavování bilance používáme

 **rozsahu reakce vztaženého na jednotku objemu,**

$$x = \frac{\xi}{V} = \frac{c_i - c_{i0}}{\nu_i} ,$$

pro koncentrace jednotlivých složek pak platí $c_i = c_{i0} + \nu_i \cdot x$

 **změny tlaku Δp vyjádřeného pomocí rozsahu reakce,**

(za předpokladu platnosti stavové rovnice ideálního plynu, $p_i = c_i \cdot RT$)

$$\Delta p = \frac{\xi}{V} \cdot RT = \frac{c_i - c_{i0}}{\nu_i} \cdot RT = \frac{p_i - p_{i0}}{\nu_i}$$

pro parciální tlaky jednotlivých složek pak platí $p_i = p_{i0} + \nu_i \cdot \Delta p$

Při zpracování dat získaných měření celkového tlaku je třeba vyjádřit parciální tlaky výchozích složek pomocí naměřené hodnoty celkového tlaku. Za předpokladu ideálního chování pro platí Daltonův zákon

$$p = \sum p_i = \sum (p_{i0} + \nu_i \cdot \Delta p) = \sum p_{i0} + \Delta p \cdot \sum \nu_i = p_0 + \Delta p \cdot \sum \nu_i$$

kde $\sum p_{i0} = p_0$ (celkový tlak v systému na počátku reakce). Odtud $\Delta p = \frac{p - p_0}{\sum \nu_i}$

 **stupně přeměny, vztaženého ke klíčové složce K**

$$\alpha = \frac{c_{K0} - c_K}{c_{K0}} , \Rightarrow c_K = c_{K0} - \alpha \cdot c_{K0} ; \quad \alpha = \frac{p_{K0} - p_K}{p_{K0}} \Rightarrow p_K = p_{K0} - \alpha \cdot p_{K0}$$

Jednoduché jednosměrné reakce

Jednosměrný průběh chemických dějů je z hlediska chemické rovnováhy samozřejmě nemyslitelný. Avšak v případech kdy rovnovážná konstanta je veliká, je rovnováha posunuta směrem k produktům a na děj lze pohlížet jako na **jednosměrný**.

	Typ reakce	Diferenciální rovnice	Integrální rovnice	Poločas
0.řád	$v_A A \rightarrow \text{produkty}$	$-\frac{dc_A}{d\tau} = v_A \cdot k_c$	$c_A = c_{A0} - v_A \cdot k_c \cdot \tau$	$\tau_{1/2} = \frac{c_{A0}}{2 v_A \cdot k_c}$
1.řád	$v_A A \rightarrow \text{produkty}$	$-\frac{dc_A}{d\tau} = v_A \cdot k_c \cdot c_A$	$\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = - v_A \cdot k_c \cdot \tau$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{ v_A \cdot k_c}$
2.řád	$v_A A \rightarrow \text{produkty}$ $v_A A + v_B B \rightarrow \text{produkty}$ $\alpha = \beta = 1, c_{A0} = c_{B0}$	$-\frac{dc_A}{d\tau} = v_A \cdot k_c \cdot c_A^2$	$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = v_A \cdot k_c \cdot \tau$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{c_{A0} \cdot v_A \cdot k_c}$
	$v_A A + v_B B \rightarrow \text{produkty}$ $\alpha = \beta = 1,$ $\frac{c_{A0}}{ v_A } = \frac{c_{B0}}{ v_B }$	$-\frac{dc_A}{d\tau} = v_B \cdot k_c \cdot c_A^2$ $-\frac{dc_B}{d\tau} = v_A \cdot k_c \cdot c_B^2$	$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} = v_B \cdot k_c \cdot \tau$ $\frac{1}{c_B} - \frac{1}{c_{B0}} = v_A \cdot k_c \cdot \tau$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{c_{A0} \cdot v_B \cdot k_c} = \frac{1}{c_{B0} \cdot v_A \cdot k_c}$
3.řád	$v_A A + v_B B \rightarrow \text{produkty}$ $\alpha = \beta = 1,$ $\frac{c_{A0}}{ v_A } \neq \frac{c_{B0}}{ v_B }$	$-\frac{dc_A}{d\tau} = v_A \cdot k_c \cdot c_A \cdot c_B$ $-\frac{dc_B}{d\tau} = v_B \cdot k_c \cdot c_A \cdot c_B$	$\ln \frac{c_{B0} \cdot c_A}{c_{A0} \cdot c_B} = k_c \cdot (v_B c_{A0} - v_A c_{B0}) \cdot \tau$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln \left(2 - \frac{ v_A c_{B0}}{ v_B c_{A0}} \right)}{k_c \cdot (v_B c_{A0} - v_A c_{B0})}$
	$v_A A \rightarrow \text{produkty}$	$-\frac{dc_A}{d\tau} = v_A \cdot k_c \cdot c_A^3$	$\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A0}^2} = v_A \cdot 2 \cdot k_c \cdot \tau$	$\tau_{1/2} = \frac{3}{2 v_A \cdot k_c \cdot c_{A0}^2}$
řád n	$v_A A \rightarrow \text{produkty}$	$-\frac{dc_A}{d\tau} = v_A \cdot k_c \cdot c_A^n$	$c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n} = v_A \cdot (n-1) \cdot k_c \cdot \tau$	$\tau_{1/2} = \left[\frac{2^{n-1} - 1}{ v_A \cdot (n-1) \cdot k_c} \right] \cdot c_{A0}^{1-n}$

KINETICKÁ ANALÝZA JEDNODUCHÝCH HOMOGENNÍCH REAKCÍ

STANOVENÍ ŘÁDU REAKCE A RYCHLOSTNÍ KONSTANTY

Řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám nejsou obecně totožné se stechiometrickými koeficienty.

Řád reakce i rychlostní konstantu je třeba zjistit experimentálně - zpracováním experimentálních dat o průběhu reakce.

KINETICKÁ MĚŘENÍ

Rychlosti reakcí se velmi různí. Některé reakce probíhají téměř okamžitě (neutralizace kyselin zásadami, reakce vodíku s kyslíkem po iniciaci např. přechodem elektrické jiskry ..), jiné naproti tomu téměř nezatelně (např. reakce vodíku s kyslíkem za normální teploty a za nepřístupu světla a jiné energie). Proto jsou experimentální metody v jednotlivých konkrétních případech značně odlišné.

Kinetické studie mají určit rychlost reakce při různém, známém složení reakční směsi.

Integrální data: měřicí metody obecně poskytují závislost koncentrace na čase, z níž je možno pro každý okamžik odvodit reakční rychlost

Diferenciální data: přímo hodnoty reakční rychlosti - v *diferenciálních* nástřikových nebo průtočných reaktorech (zvláště při studiu kinetiky reakcí katalyzovaných tuhými látkami) - pracují v ustáleném stavu, obsahují velmi malé množství katalyzátoru, takže množství reakčních složek, které při reakci vzniklo nebo zreagovalo, je malé ve srovnání s množstvím, které do reakce vstupuje. Složení vstupující a vystupující směsi se jen velmi málo liší. Jakou změnu koncentrace složek mezi vstupující a vystupující proudem považujeme za diferenciální záleží jednak na charakteru reakce, jednak na tom, jak přesné výsledky chceme získat – obvykle to bývá 3 až 5 %.

počáteční reakční rychlost - vycházíme z čistých složek, množství produktů je pak tak malé, že jejich koncentrace na výstupu je téměř nulová

Kinetická měření

- přetržitým způsobem - vsádkové reaktory - sledování změny reagujícího systému v čase, při čemž počáteční složení můžeme od jednoho měření k druhému měnit,
- v ustáleném stavu - průtokové reaktory - při čemž v jednotlivých měřeních měníme buď rychlost proudění reakční směsi, nebo její vstupní složení

Způsob provedení:

Základní typy chemických reaktorů jsou dány

- způsobem přivádění výchozích látek a odvádění produktů
- způsobem provádění reakce (kontinuálně nebo diskontinuálně)
- způsobem rozložení koncentrace složek v reakčním prostoru.

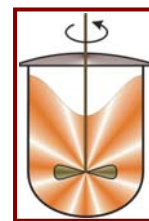
Volba pracovního postupu závisí na

- na fyzikálních vlastnostech a chemické reaktivitě látek, jež se zúčastňují reakce,
- na povaze reakce (jednoduchá nebo složitá, pomalá nebo rychlá, rovnovážná nebo jednosměrná)
- na sledovaném cíli (studium reakce nebo podklady pro výrobu)

Způsob dávkování a odvádění produktů

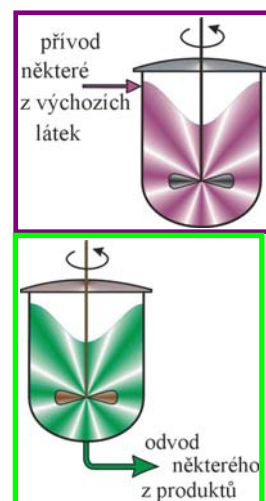
Uzavřené (vsádkové; diskontinuální) reaktory

jednorázově, tj. dávkování na začátku a odstranění produktů po skončení reakce – systém zůstává v průběhu reakce uzavřený. Skládá-li se reakční systém z jediné fáze, zůstává složení stejné v celé hmotě. Není-li tato podmínka splněna přímo (např. jsou-li výchozí látky omezeně mísitelné), je nutno homogenizovat směs uměle (třepáním, mícháním, vytvořením emulze apod.). Složení směsi, jež je stejné v celé hmotě, se mění s časem a průběh této změny je charakteristický pro uvažovanou reakci. Metoda dává velké možnosti pro kinetické studium reakce - od pokusu k pokusu je možno měnit nezávisle koncentraci výchozích látek a určit tak vliv těchto parametrů na průběh reakce v rozsáhlé oblasti.



Nástřikové (otevřené) reaktory

- některé z výchozích látek jsou přiváděny postupně (do reaktoru nelze přidat výchozí látky ve stechiometrickém poměru hned na začátku, protože:
 - ⌚ mají příliš malou rozpustnost,
 - ⌚ vytvořily by v reaktoru příliš velký tlak,
 - ⌚ došlo by k příliš prudké reakci)
- některé z produktů jsou odváděny postupně (po jednorázovém přidání výchozí směsi vhodného složení může některý produkt např.
 - ⌚ vytvářet příliš velký tlak
 - ⌚ mít na reakci inhibující účinek
 - ⌚ může docházet k nevhodným následným reakcím)



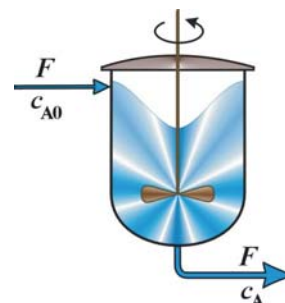
Průtokové reaktory

- plynulé dávkování výchozích látek a plynulé odvádění produktů; v reaktoru nastává proudění hmoty



Reaktor pístovým tokem

Dokonale míchaný reaktor ►►



Některé reakce je možno provést v nejrůznějších typech reaktorů a rozličnými pracovními způsoby; pro některé jsou však tyto možnosti omezeny vzhledem k fyzikálním a chemickým vlastnostem reakční směsi a jejích složek.

Měřená data:

- ☞ koncentrační údaje, charakterizující složení reakční směsi
- ☞ jiné údaje o systému (fyzikální veličině) z nichž lze koncentraci klíčové složky nebo stupeň konverze odvodit)
- ☞ při studiu soustav reakcí je třeba získávat tolik nezávislých údajů, kolik je klíčových složek, tj. nezávislých reakcí

Určení složení reakční směsi nebo některé její fyzikální vlastnosti

- odebráním a analýzou vzorků z reagujícího systému,

Po *odebrání vzorku* je nutno v něm ihned zastavit reakci, aby složení vzorku odpovídalo okamžiku, v němž byl odebrán (podle okolností: snížením teploty, zředěním reagujících látek, odstraněním aktivujícího činidla nebo vázáním některé z reagujících složek rychlou reakcí s nějakou přidanou pomocnou látkou, která ji přivede do nereaktivní formy – např. vysrážení, neutralizace).

Aby se odebráním vzorku co nejméně porušil reagující systém a jeho režim (aby se neochlazoval, neměnil tlak, neměnil poměr fází u reakcí probíhajících na fázovém rozhraní nebo ve více fázích, musí být objem odebíraného vzorku malý ve srovnání s objemem reakční směsi. To není problém u průtokového promíchávaného reaktoru, kde jsou vzorky odebrány na konci reaktoru, U reaktoru s pístovým tokem, kde jsou vzorky odebrány ve více místech po délce reaktoru, musí být odběr velmi malý. Je-li odebrání vzorků nesnadné, je třeba provést více pokusů a každý ukončit v jinou dobu.

Metoda odebrání vzorků má tu nevýhodu, že nedovoluje sledovat chemickou přeměnu nepřetržitým způsobem, její použití pro studium rychlých reakcí je obtížné a nedává bezprostřední odpověď.

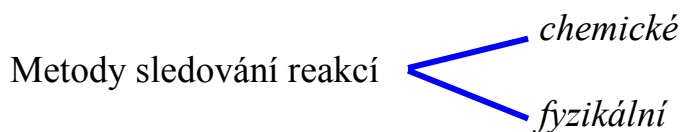
- kontinuálním měřením určité vlastnosti systému.

Rozvoj fyzikálních metod a příslušné měřicí techniky značně rozšířil v chemické kinetice možnosti sledovat průběh reakcí *kontinuálně*. Čidla kontinuálně pracujících přístrojů mohou být umístěna přímo v reakční směsi nebo na výstupu z průtokových reaktorů. Je-li metoda vysoce citlivá, může být i ze vsádkového reaktoru nepřetržitě odebrán a analyzován malý proud reakční směsi, jestliže celkový objem takto odebrané směsi je nepatrný vzhledem k objemu reaktoru (např. byla použita hmotnostní spektrometrie ke sledování reakcí plynů za nízkých tlaků ve vsádkovém reaktoru).

Některá změna vlastností systému se může u vsádkových reaktorů projevat mimo vlastní reakční prostor a být takto měřena:

- reakce spojené se změnou počtu molů nebo reakce, při nichž vzniká nebo se spotřebovává plynná složka mohou být sledovány na základě registrace tlaku na manometru umístěném vně reakčního prostoru o konstantním objemu,
- lze měřit změny objemu reakční směsi nebo plynné složky v zásobníku u reakcí prováděných za konstantního tlaku; průběh reakcí provázených změnami hustoty reakční směsi lze sledovat též pomocí dilatometru.

Pokud se u průtokových systémů zařazuje za reaktor přímo plynový chromatograf, nejde o kontinuální způsob analýzy, neboť produkty z reaktoru procházejí sice nepřetržitě dávkovacím zařízením, ale do chromatografu jsou uváděny periodicky. Protože doby analýz mohou být poměrně krátké (minuty), blíží se toto uspořádání metodám kontinuálním. Podobně i spektrální metody, kde změření spektra trvá rovněž velmi krátkou dobu, nicméně není okamžité.



CHEMICKÉ METODY

Abychom stanovili, do jakého stupně reakce pokročila, můžeme se obrátit ke klasickým metodám analytické chemie: odměrné, vážkové, k plynové analýze nebo ke stanovení organických funkčních skupin. Někdy je zapotřebí použít speciálních postupů nebo vyvinout originální pracovní techniku, vyžadují-li to podmínky pokusu.

Chemické metody jsou použitelné, můžeme-li odebrat dostatečně velké vzorky reakční směsi nebo analyzujeme-li reakční směs po skončení pokusu. Při volbě metody je třeba uvážit, která složka nebo funkční skupina je nejvhodnější ke sledování přeměny systému; u vícesložkových směsí je to zpravidla ta, která je stechiometricky v nedostatku, protože nejrychleji ubývá (klíčová složka). Pracujeme-li při malých konverzích, je důležitá i citlivost analytické metody.

Důležitá je i doba potřebná k analýze – pracné analytické metody nejsou ke kinetickým měřením příliš vhodné, U složitějších reakčních směsí je často nutno reakční směs alespoň částečně rozdělit, zpravidla fyzikální metodou (chromatografií, absorpcí, adsorpcí, extrakcí, destilací ..). Chemické metody jsou obvykle pomalejší než metody fyzikální a nedávají tak bezprostřední odpověď.

FYZIKÁLNÍ METODY

mohou být používány jak k analýzám odebraných vzorků tak ke kontinuálnímu sledování reakce. Neposkytují přímo koncentrační údaje, ale údaje o zvolené fyzikální vlastnosti systému, která se v průběhu reakce mění. Měřená vlastnost

- má mít výrazně rozdílné hodnoty pro výchozí směs a pro reakční produkt, aby metoda byla dost citlivá,
- měnit se jednoduchým způsobem s koncentrací reaktantů a produktů, aby bylo možno její hodnoty snadno převést na údaje o koncentraci nebo konverzi. I když se nejnázne interpretují metody, u kterých je vztah měřené veličiny ke koncentraci lineární, mohou být používány i metody, kde lineární vztah neexistuje – pak je nutno použít příslušný nelineární vztah, pokud existuje, nebo provést kalibraci. Sledování průběhu chemické přeměny měřením fyzikální vlastnosti selhává, jde-li o přeměnu, která není stechiometricky jednoduchá, tj. jde-li o soustavu reakcí. Někdy lze sledování určité kolektivní vlastnosti nahradit metodami, které místo jediného signálu poskytují spektrum, jehož jednotlivé části jsou charakteristické pro přítomné složky reakční směsi (např. spektrofotometrie, hmotnostní spektrografie). Jindy lze použít separační metody (např. chromatografii) a množství jednotlivých separovaných látek zjistit vhodným způsobem.

Příklady používaných fyzikálních metod:

Fyzikální metody

	Metoda	Měřená veličina	Typ reakce	Příklad reakce
p V ρ m	Manometrie	tlak	reakce se změnou počtu molů plyných složek	hydrogenace, dehydrogenace, rozklady
	Volumetrie	objem	reakce v kapalné fázi se změnou hustoty	polymerace
	Dilatometrie	objem	reakce tuhá látka-plyn	rozklady, oxidace, redukce
	Densitometrie	hustota	reakce kapalin	dehydrogenace cykloalkanů na aromatické uhlovodíky
	Gravimetrie	hmotnost	reakce opticky aktivních látek	inverze sacharózy
optické vlastnosti	Refraktometrie	index lomu	obecně použitelná, vhodná i jako detekce při separačních metodách, vhodná i pro soustavy reakcí	
	Polarimetrie	optická otáčivost	studium růstu bakterií	
	Spektrofotometrie	intenzita propuštěného záření		
	Nefelometrie	zákal		
elektrické vlastnosti	Konduktometrie	elektrická vodivost	reakce se změnou počtu nebo povahy iontů	tvorba kvarterních amoniových solí
	Potenciometrie	elektromotorické napětí	reakce zahrnující ionty, reakce se změnou pH	hydrolyza esterů
	Polarografie	limitní difuzní proud	reakce iontů; reakce některých organických funkčních skupin	tvorba komplexů
	Měření dielektrické konstanty		reakce v koncentrovaných nebo nevodných prostředích	chlorace benzenu
	Měření tlaku nasycených par		reakce v kapalných binárních směsích složek o rozdílných tenzích; malá spotřeba vzorku	
	Měření tepelné vodivosti		reakce plynů (výměna tepla mezi dvěma tělesy o různých teplotách je usnadňována přítomností plynů)	<i>o-p</i> konverze vodíku
	Viskozimetrie	viskozita	reakce v kapalné fázi	polymerace, degradace polymerů
	Měření pružnosti	prodloužení vlivem konst. síly nebo síla za konst. prodloužení	reakce v pevném stavu	sledování stárnutí kaučuků
	Hmotnostní spektrografie	hmotnostní spektrum	obecně použitelná, vhodná i pro soustavy reakcí	krakování uhlovodíků; reakce látek značených izotopy
	Plynová chromatografie	separační metoda (následuje analýza)	obecně použitelná (kromě reakcí netěkavých látek), vhodná i pro soustavy reakcí	
	Kapalinová chromatografie	separační metoda (následuje analýza)	obecně použitelná (kromě reakcí plynů), vhodná i pro soustavy reakcí	

Zpracování experimentálních dat:

Integrální metoda

Experimentálně získaná časová závislost koncentrace se porovnává s údaji vyplývajícími z integrovaných tvarů rychlostních rovnic a to graficky nebo numericky.

Numerické zpracování

experimentálně zjištěné hodnoty koncentrací v jednotlivých časech se dosazují do integrovaného tvaru předpokládané rychlostní rovnice. Při volbě rychlostní rovnice, odpovídající skutečnému průběhu reakce, zůstává hodnota rychlostní konstanty, vypočtené pro jednotlivé časy, prakticky stálá (prakticky znamená, že vypočtené hodnoty v důsledku experimentálních nepřesností mírně kolísají okolo určité hodnoty). Při tomto postupu současně zjistíme i průměrnou hodnotu rychlostní konstanty. Jestliže hodnota k vykazuje systematický růst nebo pokles s časem, je třeba vybrat jinou rychlostní rovnici

Grafické řešení

je vynášena levá strana předpokládané rychlostní rovnice (viz tabulka) proti času a hledáme takovou rovnici, která dává lineární průběh. Např. proti času vynášíme

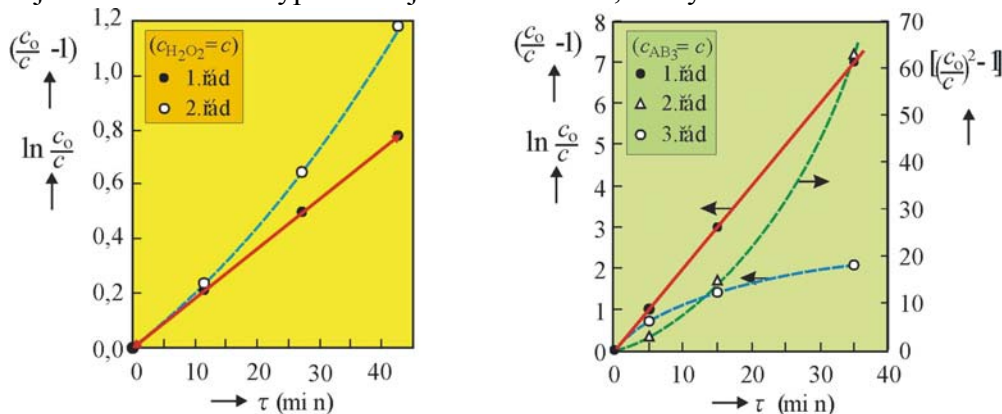
- pro předpoklad prvního řádu $\ln(c_A/c_{A0})$ nebo pouze $\ln c_A$,
- pro druhý řád $(1/c_A - 1/c_{A0})$ nebo jen $1/c_A$, popř. $\ln \frac{c_{B0} \cdot c_A}{c_{A0} \cdot c_B}$ nebo jen $\ln \frac{c_A}{c_B}$
- pro třetí řád $(1/c_A^2 - 1/c_{A0}^2)$ nebo jen $1/c_A^2$

Rychlostní konstantu zjistíme ze směrnice lineární závislosti. Nevýhodou této metody je, že ji musíme provádět zkusmo.

Vzhledem k možnosti využití počítačů lze tuto metodu aplikovat i jinak než výše popsaným klasickým způsobem: vycházíme z obecného vztahu pro reakci n -tého řádu,

$$c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n} = |v_A| \cdot (n-1) \cdot k_c \cdot \tau$$

a metodou nejmenších čtverců vypočteme jak řád reakce n , tak rychlostní konstantu.



Metoda poločasů

vychází ze vztahu pro poločas reakce n -tého řádu, podle něhož je poločas reakce úměrný $(1-n)$ -té mocnině počáteční koncentrace. Po zlogaritmování dostaneme lineární vztah

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \left[\frac{2^{n-1} - 1}{|v_A| \cdot (n-1) \cdot k_c} \right] + (1-n) \cdot \ln c_{A0} = konst. + (1-n) \cdot \ln c_{A0}$$

ze směrnice -řád reakce n , z úseku *konst.* rychlostní konstantu: $k_c = \frac{2^{n-1} - 1}{|v_A| \cdot (n-1) \cdot e^{konst}}$

Diferenciální metoda

vychází z rychlostní rovnice v diferenciální formě. Pro jedinou výchozí látku (nebo případ, kdy jsou výchozí látky v počáteční směsi ve stechiometrickém poměru)

$$r = k_c \cdot c_A^n$$

Pak

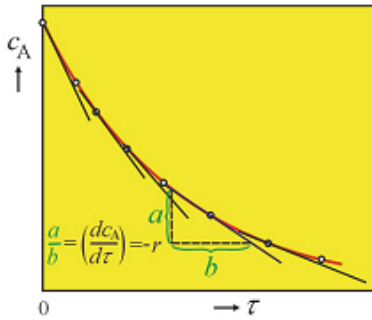
- zkusmo, podobně jako při integrální metodě, tj. z experimentálních hodnot dvojic rychlost reakce-okamžitá koncentrace počítat pro různé řády n hodnoty rychlostní konstanty

$$k_c = r / c_A^n$$

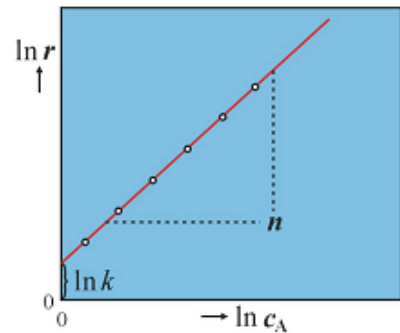
a jako nejpravděpodobnější vybrat ten řád reakce, pro který dostaneme ve všech případech prakticky stejnou hodnotu rychlostní konstanty;

- linearizací logaritmováním: $\ln r = \ln k_c + n \cdot \ln c_A$

Z *integrálních* dat, tj. závislost okamžité koncentrace výchozí látky na čase, je třeba nejprve zjistit rychlost reakce pro jednotlivé hodnoty okamžitých koncentrací, tj. směrnice křivky $c_A(\tau)$ v jednotlivých bodech:



Určení reakční rychlosti jako směrnice tečny ke křivce $c_A(\tau)$



Určení řádu reakce a rychlostní konstanty

Diferenciální metodu je možno aplikovat také na **počáteční reakční rychlosti**

$$r_0 = k_c \cdot c_{A0}^n$$

Stanovení dílčích reakčních řádů

V případě většího počtu reakčních složek je k sestavení rychlostní rovnice zapotřebí znát i řády reakce vzhledem k jednotlivým složkám. Diferenciální rychlostní rovnice pro obecnou reakci typu

$$\nu_A A + \nu_B B + \nu_C C \rightarrow \text{produkty}$$

$$r \left(= -\frac{dc_A}{|\nu_A| d\tau} = -\frac{dc_B}{|\nu_B| d\tau} = \frac{dc_C}{|\nu_C| d\tau} \right) = k_c \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta \cdot c_C^\gamma$$

♣ Metoda počátečních reakčních rychlostí

Počáteční reakční rychlost - měření při malých stupních přeměny – asi do 5 %, nebo derivace křivky $c_A(\tau)$ v bodě pro $\tau = 0$) za stejných počátečních koncentrací až na jednu z reagujících látek

$$\left. \begin{array}{l} (1) \quad (r_0)_1 = k_c \cdot (c_{A0})_1^\alpha \cdot c_{B0}^\beta \cdot c_{C0}^\gamma \\ (2) \quad (r_0)_2 = k_c \cdot (c_{A0})_2^\alpha \cdot c_{B0}^\beta \cdot c_{C0}^\gamma \end{array} \right\} \frac{(r_0)_1}{(r_0)_2} = \frac{(c_{A0})_1^\alpha}{(c_{A0})_2^\alpha} \Rightarrow \alpha = \frac{\ln [(r_0)_1 / (r_0)_2]}{\ln [(c_{A0})_1 / (c_{A0})_2]}$$

Při další sadě pokusů volíme stejné počáteční koncentrace A a C, měníme c_{B0} a zjistíme β a při stanovení γ měníme c_{C0} při stejných c_{A0} a c_{B0} .

♣ Izolační metodou Ostwaldovou- degenerace reakčního řádu.

Např. 1) $c_{A0} \ll c_{B0}, c_{A0} \ll c_{C0}$: $r_1 = \underbrace{[k_c \cdot c_{B0}^\beta \cdot c_{C0}^\gamma]}_{k'} \cdot c_A^\alpha = k' \cdot c_A^\alpha$,

2) $c_{B0} \ll c_{A0}, c_{B0} \ll c_{C0}$: $r_2 = \underbrace{[k_c \cdot c_{A0}^\alpha \cdot c_{C0}^\gamma]}_{k''} \cdot c_B^\beta = k'' \cdot c_B^\beta$, $\Rightarrow \beta$ a k''

3) $c_{C0} \ll c_{A0}, c_{C0} \ll c_{B0}$: $r_3 = \underbrace{[k_c \cdot c_{A0}^\alpha \cdot c_{B0}^\beta]}_{k'''} \cdot c_C^\gamma = k''' \cdot c_C^\gamma$, $\Rightarrow \gamma$ a k'''

Z hodnot α, β, γ a k', k'' a k''' lze určit průměrnou hodnotu k_c .

SIMULTÁNNÍ REAKCE

Při praktickém provádění reakcí zpravidla zjistíme, že v reakčním systému neprobíhá jediná reakce, ale několik reakcí současně (i když účinky těchto reakcí nemusejí být za daných podmínek významné). Některé reakční složky mohou být společně několika reakcím, které se tak stávají vzájemně závislými, a vytvářejí soustavu navzájem spjatých dějů, jejichž výsledné kinetické chování může být velmi složité.

Takové *současně* a *ve vzájemné závislosti* probíhající reakce se označují jako **reakce simultánní**.

Pro libovolně složitý reagující systém lze přitom bez obtíží sestavit diferenciální rychlostní rovnice, protože účinky všech jednotlivých dílčích reakcí jsou aditivní. Jejich řešení v uzavřené formě lze však obvykle získat jen v nejjednodušších případech, neboť integrace vyžaduje simultánní řešení soustavy diferenciálních rovnic a zde jsme zpravidla omezeni možnostmi matematického aparátu.

U elementárních simultánních reakcí je možno rozlišit tři základní typy:

- reakce protisměrné (vratné)
- reakce souběžné (paralelní)
- reakce následné

Protisměrné (vratné) reakce

Nejčastějším typem simultánních reakcí by měly být reakce protisměrné, protože u všech reakcí (s výjimkou radioaktivních přeměn – a ty nejsou chemickými reakcemi v normálním slova smyslu) mohou produkty spolu reagovat tak, že vznikají původní výchozí látky. Každá reakce dospěje tedy dříve nebo později do rovnováhy. Kineticky si představujeme průběh protisměrných reakcí tak, že kromě reakce přímé probíhá i reakce zpětná a výsledná pozorovatelná rychlost se zmenšuje s rostoucím množstvím produktů. Je tak dána rozdílem rychlosti přímé a zpětné: $r = r_1 - r_2$

Nakonec se ustaví dynamická rovnováha, v níž přímá i zpětná reakce probíhají stejnou rychlostí. Podle řádů obou dílčích reakcí pak dostaneme různé kombinační typy diferenciální rovnice. Nejjednodušší je případ

Reakce $A \rightleftharpoons B$, obě dílčí reakce jsou prvního řádu:

$$\text{Přímá reakce: } r_1 = \left(\frac{dc_A}{(-1) d\tau} \right)_1 = k_1 \cdot c_A, \quad \text{zpětná reakce: } r_2 = \left(\frac{dc_A}{(+1) d\tau} \right)_2 = k_2 \cdot c_B$$

$$\text{Celková rychlost: } r = \left(-\frac{dc_A}{d\tau} \right)_1 - \left(\frac{dc_A}{d\tau} \right)_2 = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B$$

$$\text{V rovnováze: } \left(-\frac{dc_A}{d\tau} \right)_{rov} = 0 \quad \Rightarrow \quad k_1 \cdot (c_A)_{rov} = k_2 \cdot (c_B)_{rov} ,$$

poměr rovnovážných koncentrací, který je u uvažovaného typu reakce v ideálních roztocích roven rovnovážné konstantě reakce, je roven poměru rychlostních konstant přímé a zpětné reakce:

$$\frac{(c_B)_{rov}}{(c_A)_{rov}} = K = \frac{k_1}{k_2}$$

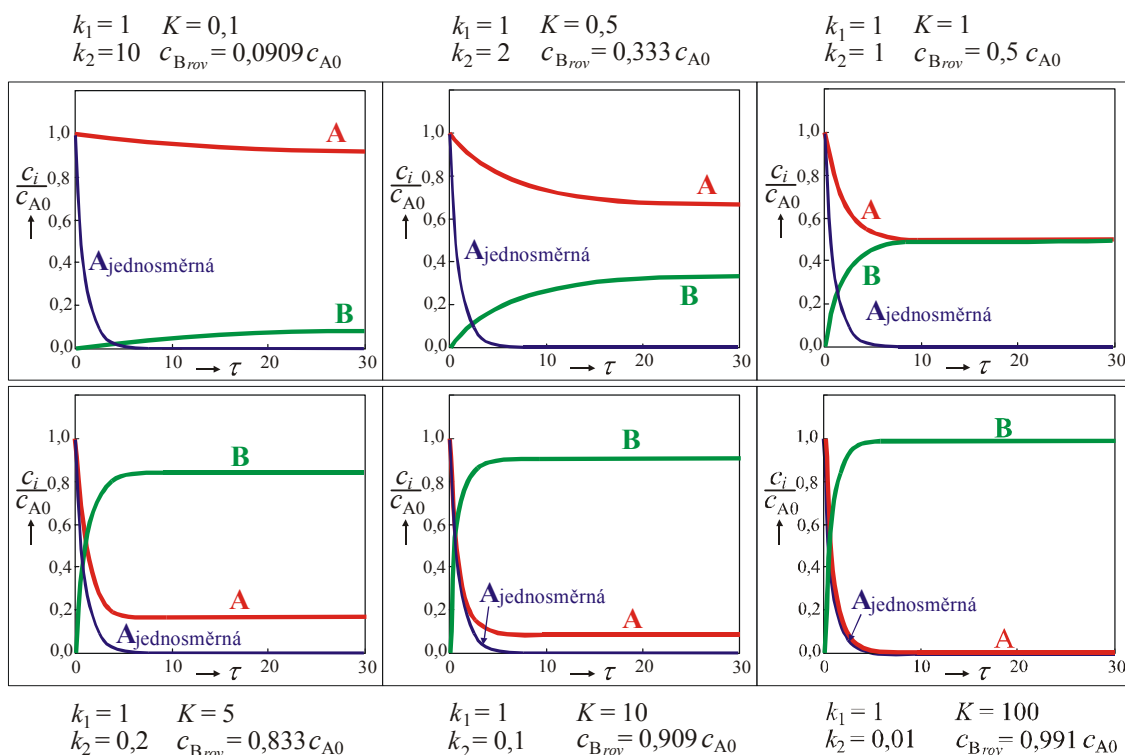
Integraci (substitucí):

$$\ln \frac{k_1 \cdot c_{A0} - x \cdot (k_1 + k_2)}{k_1 \cdot c_{A0} - k_2 \cdot c_{B0}} = -(k_1 + k_2) \cdot \tau .$$

$$\ln \frac{c_{A0} - x \cdot \frac{K+1}{K}}{c_{A0}} = -k_1 \cdot \frac{K+1}{K} \cdot \tau$$

$$\ln \left(1 - \alpha \cdot \frac{K+1}{K} \right) = -k_1 \cdot \frac{K+1}{K} \cdot \tau$$

$$K = x_{rov}/(c_{A0} - x_{rov}), \quad K = \alpha_{rov}/(1 - \alpha_{rov}), \quad K = \exp(-\Delta_r G^\ominus/RT)$$



Kinetika & termodynamika (vratné reakce & chemická rovnováha)

Vztah mezi rychlostními konstantami a rovnovážnou konstantou,

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

představuje spojovací článek mezi kinetikou a termodynamikou, ale platí jen pro **elementární reakce v ideálních systémech**.

Obecnou neelementární reakce $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_R R + \nu_S S$

Rovnováha:

$$K = \frac{(a_R^{|v_R|})_{rov} \cdot (a_S^{|v_S|})_{rov}}{(a_A^{|v_A|})_{rov} \cdot (a_B^{|v_B|})_{rov}} = \underbrace{\frac{\gamma_R^{|v_R|} \cdot \gamma_S^{|v_S|}}{\gamma_A^{|v_A|} \cdot \gamma_B^{|v_B|}}}_{K_\gamma} \cdot \underbrace{\frac{(c_R^{|v_R|})_{rov} \cdot (c_S^{|v_S|})_{rov}}{(c_A^{|v_A|})_{rov} \cdot (c_B^{|v_B|})_{rov}}}_{K_c} \cdot (c^{st})^{-\sum \nu_i} = K_\gamma \cdot K_c \cdot (c^{st})^{-\sum \nu_i}$$

$$a_i = \gamma_i \cdot \frac{c_i}{c^{st}}$$

Kinetika:

$$r = k_{c1} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta - k_{c2} \cdot c_R^\rho \cdot c_S^\sigma$$

$\alpha, \beta, \rho, \sigma$ -řády reakce vzhledem ke složkám A, B, R a S ($\neq \nu_i$!).

V rovnováze $r = 0$

$$\frac{k_{c1}}{k_{c2}} = \frac{(c_R^\rho)_{rov} \cdot (c_S^\sigma)_{rov}}{(c_A^\alpha)_{rov} \cdot (c_B^\beta)_{rov}} \neq K_c$$

Obecně tedy není poměr rychlostních konstant přímé a zpětné reakce roven rovnovážné konstantě.

Pro elementární reakci v neideálním systému- dílčí řády reakce rovny stechiometrickým koeficientům, $k_{c1}/k_{c2} = K_c$,

$$K = \frac{k_{c1}}{k_{c2}} K_\gamma \cdot (c^{st})^{-\sum \nu_i}$$

Bočné (paralelní) reakce

S bočnými reakcemi se v chemických systémech setkáváme poměrně často, zejména v organické chemii při reakcích polyfunkčních molekul, kde působí nižší výtěžky při syntéze určitých sloučenin i problémy při jejich čištění. Jejich zvládnutí je tím obtížnější, čím je konečná směs složitější a čím se sloučeniny v ní obsažené navzájem více podobají svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi (např. skládá-li se směs z polohových izomerů). Je tedy nutno zjistit parametry, jimiž se vedlejší reakce odlišují od žádané reakce, aby bylo možno doplnit pracovní postup takovými opatřeními, která usměrňují přeměnu systému směrem k hlavnímu produktu. Paralelní reakce je možno rozdělit podle toho, zda v nich vystupují tytéž výchozí látky či nikoliv, na

Rozvětvené	Konkurenční	Nezávislé
$ \begin{array}{l} \begin{array}{c} \text{A} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_1} \text{R} \\ \xrightarrow{k_2} \text{S} \end{array} \\ \\ \text{A} + \text{B} \begin{array}{l} \xrightarrow{k_1} \text{R} \\ \xrightarrow{k_2} \text{S} \end{array} \end{array} $	$ \begin{array}{l} \text{A} + \text{B} \xrightarrow{k_1} \text{R} \\ \\ \text{A} + \text{C} \xrightarrow{k_2} \text{S} \end{array} $	$ \begin{array}{l} \text{B} \xrightarrow[k_1]{+\text{A}} \text{R} \\ \\ \text{C} \xrightarrow[k_2]{+\text{A}} \text{S} \end{array} $
všechny výchozí složky jsou společné	všechny výchozí složky nejsou společné, reakce soutěží o společnou složku	společná látka je ve velkém nadbytku

Zatímco kinetické studie jednosměrných reakcí jsou založeny na sledování časové závislosti *jediné* výchozí látky, u paralelních reakcí tento vztah k provedení kinetické analýzy nestačí, neboť výchozí látka (látky) se přeměňuje na dva různé produkty. Proto je třeba sledovat také časovou změnu koncentrace alespoň jednoho z produktů, abychom mohli zjistit podíl dílčích reakcí.

Diferenciální rychlostní rovnice:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A^{n_1} + k_2 \cdot c_A^{n_2} \quad , \quad +\frac{dc_R}{d\tau} = k_1 \cdot c_A^{n_1} \quad , \quad +\frac{dc_S}{d\tau} = k_2 \cdot c_A^{n_2}$$

poměr produktů v reakční směsi:
$$\frac{dc_R / d\tau}{dc_S / d\tau} = \frac{dc_R}{dc_S} = \frac{k_1 \cdot c_A^{n_1}}{k_2 \cdot c_A^{n_2}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot c_A^{(n_1 - n_2)}$$

$n_1 = n_2$:
$$+\frac{dc_R}{dc_S} = \frac{k_1 \cdot c_A}{k_2 \cdot c_A} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \int_{c_{R0}}^{c_R} dc_R = \frac{k_1}{k_2} \int_{c_{S0}}^{c_S} dc_S \Rightarrow \boxed{\frac{c_R - c_{R0}}{c_S - c_{S0}} = \frac{k_1}{k_2}}$$

Pomocí bilance:

$$c_A = c_{A0} - x_1 - x_2$$

(za předpokladu,

$$c_R = c_{R0} + x_1$$

že koncentrace produktů

$$c_S = c_{S0} + x_2$$

na počátku je nulová)

$$\Sigma c = c_A + c_R + c_S = c_{A0} - x_1 - x_2 + x_1 + x_2 = c_{A0}$$

Wegscheiderův princip

$$\boxed{\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}}$$

Dovoluje rozlišit, zda studované reakce jsou skutečně rozvětvené paralelní reakce stejného řádu.

Obě paralelní reakce prvního řádu ($n_1 = n_2 = 1$), $c_{R0} = 0$, $c_{S0} = 0$

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = (k_1 + k_2) \cdot c_A$$

$$\boxed{c_A = c_{A0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau]}$$

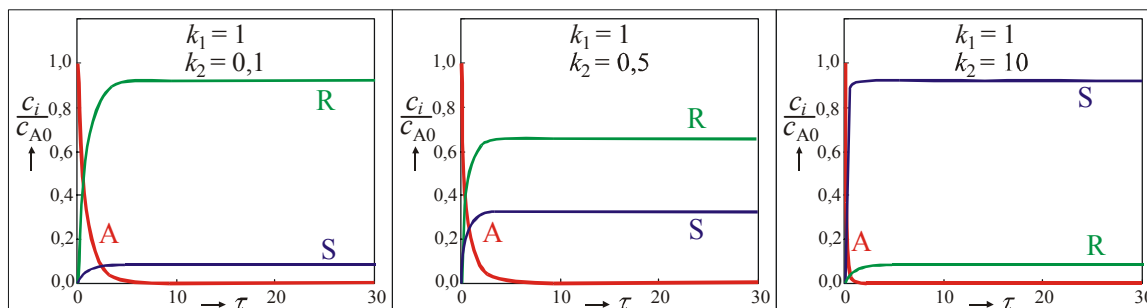
$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_1 \cdot c_{A0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau]$$

$$\boxed{c_R = \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot (1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau]) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot (c_{A0} - c_A)}$$

$$\frac{dc_S}{d\tau} = k_2 \cdot c_{A0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau]$$

$$c_S = \frac{k_2 \cdot c_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot (1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau]) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (c_{A0} - c_A)$$

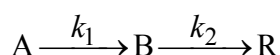
Průběh koncentrací výchozí látky A i obou produktů při rozkladu látky A rozvětvenými reakcemi na produkty R a S pro různé poměry rychlostních konstant.



Následné (konzekutivní) reakce

Třetím základním typem simultánních reakcí jsou reakce následné, v nichž produkty jedné reakce jsou výchozími látkami další reakce. Podle počtu stupňů je možno následné reakce rozdělit na reakce dvou-, tří- a vícestupňové. Podle počtu složek mohou být následné reakce jednosložkové (nejčastěji) nebo dvousložkové. U následných reakcí nelze často příslušné matematické vztahy vůbec řešit, nebo je možno dospět při řešení k výrazům, jejichž použití je obtížné nebo nevyhovuje požadované přesnosti. Obtíže nepocházejí jen z počtu stupňů, ale také z toho, že se dílčí reakce mohou lišit svými řády a stechiometrií a že se mohou vzájemně ovlivňovat, jestliže se některý meziprodukt může uplatňovat jako společné činidlo. Tyto problémy jsou zde ještě větší než u dosud uvedených typu složitých reakcí (bočných a protisměrných). Pak je nutno nahrazovat nedostatečné možnosti matematických metod provedením dalších pokusů.

Nejjednodušším příkladem následných reakcí je soustava *dvou jednosměrných reakcí prvého řádu*, probíhající podle schématu



$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A, \quad c_A = c_{A0} \cdot \exp(-k_1 \cdot \tau)$$

kde c_{A0} a c_A jsou koncentrace látky A v čase $\tau = 0$ a v čase τ . Koncentrace výchozí látky klesá

$$-\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B$$

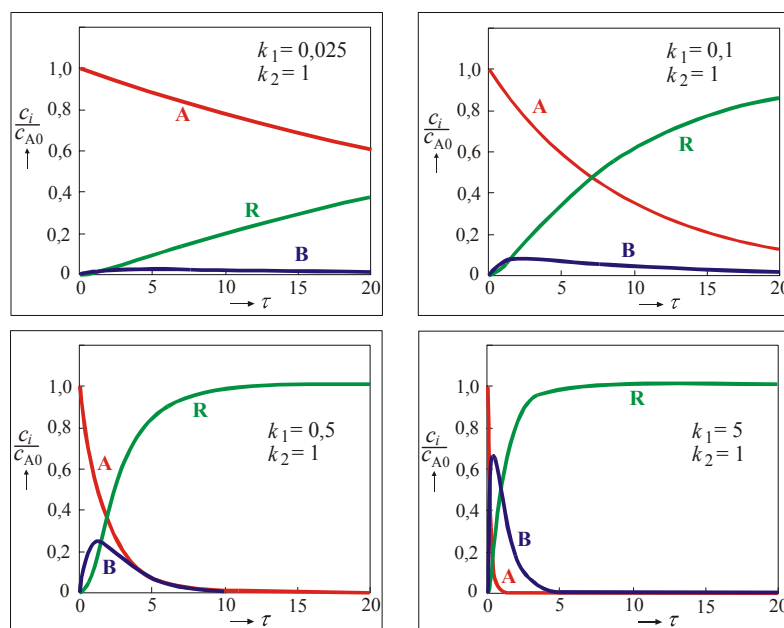
- nehomogenní lineární diferenciální rovnice, řešení metodou variace konstanty.

$$c_B = \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot [\exp(-k_1 \cdot \tau) - \exp(-k_2 \cdot \tau)]$$

$$\tau_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2}, \quad c_{B\max} = c_{A0} \cdot \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}}$$

$$c_{A0} = c_A + c_B + c_R \quad \Rightarrow \quad c_R = \frac{k_2 \cdot c_{A0}}{k_2 + k_1} [1 - \exp(-(k_1 + k_2) \cdot \tau)]$$

Maximum na křivce $c_B(\tau)$ je tím větší, čím více rychlost tvorby meziproduktu převyšuje rychlost jeho rozkladu.



Následně jednosměrné reakce prvního řádu $A \rightarrow B \rightarrow C$

Na tomto jednoduchém příkladu následných reakcí je možno názorně ilustrovat *aproximaci ustáleného stavu a aproximaci řídicího kroku* (Bodensteinova metoda nestálých meziproductů), používané při zjišťování reakčních mechanismů. Postup je založen na předpokladu, že koncentrace tzv. *nestálých meziproductů* je mnohem menší než koncentrace výchozích látek i konečných produktů. Znamená to, že reakční meziproduct je velmi reaktivní – rychlostní konstanta k_2 je mnohem větší než k_1 a maximální koncentrace meziproductu je zanedbatelně malá (graf vlevo nahoře). Poloha maxima je posunuta téměř do samého počátku, takže rychlost tvorby meziproductu bude zanedbatelná prakticky po celou dobu trvání reakce, což je podmínka aproximace ustáleného stavu. Je zřejmé, že tato aproximace bude tím bližší skutečné situaci, čím vyšší bude hodnota k_2 ve srovnání s hodnotou k_1 .

Je-li $k_2 \gg k_1$, je tvorba výsledného produktu R určena kinetikou prvního, tj. pomalejšího děje. Ten je tedy v tomto případě řídicím krokem. V opačném případě, když $k_2 \ll k_1$, je řídicím dějem opět pomalejší, tentokrát druhý krok.

Vztahy odvozené pro následné reakce je možno aplikovat i na procesy, kterými se zabývá **farmakokinetika**. Farmakokinetika řeší problémy spojené s osudem léků (a cizích látek vůbec) v organismu pomocí prostředků a metod chemické kinetiky. Umožňuje kliníkovi vytvářet si představy o racionálním dávkování léčiv a farmaceutům o jejich vhodných formách. Při podávání léků jinak než intravenózně se látka vpravení do organismu musí nejprve absorbovat do krevního oběhu. Rychlostní konstanta vystihující rychlost přechodu látky z místa podání do krve, je označována jako *absorpční konstanta* k_a . Závisí nejvíce na způsobu aplikace, je ovlivňována stavem organismu, fyzikálně-chemickými vlastnostmi látky a formou, v jaké je podávána. Rychlost mizení podané látky z krevního řečiště charakterizuje *eliminační konstanta* k_e . Místo eliminační konstanty se často udává *biologický poločas*. Hodnota eliminační konstanty závisí především na povaze podávané látky, ale je ovlivněna také stavem organismu. Za předpokladu, že množství látky ukládané v tkáních, bude zanedbatelně malé, bude její koncentrace v krvi záviset na vzájemném vztahu mezi absorpcí a eliminací. Proto křivka, udávající časový průběh koncentrace látky, vpravené do organismu jinak než intravenózně, v tkáni (krvi), nejprve stoupá a po dosažení maxima klesá. Pro toto schéma jsou dobře použitelné rovnice odvozené pro následné reakce,

