Reakce simultánní

Reakce bočné (konkurenční)

Nejjednodušší případ - dvě monomolekulární reakce:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{P}, \qquad \mathrm{A} \xrightarrow{k_2} \mathrm{R}$$

Pro časovou změnu koncentrace látky A platí

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} + k_2 c_\mathrm{A} = \left(k_1 + k_2\right) c_\mathrm{A} \,.$$

Řešením této diferenciální rovnice pro počáteční podmínku

$$t = 0 \quad c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A},0}$$

dostaneme závislost c_A na čase ve tvaru

$$c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A},0} e^{-\left(k_1 + k_2\right) t}$$

(analogie s reakcí 1. řádu).

Pro časovou změnu koncentrací produktů platí

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} \,,$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{R}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_\mathrm{A} \,.$$

Vydělením obou rovnic dostaneme

$$\frac{\dfrac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}t}}{\dfrac{\mathrm{d}c_\mathrm{R}}{\mathrm{d}t}} = \frac{k_1}{k_2} \,.$$

$$\Downarrow$$

Poměr rychlostí vzniku produktů P a R je konstantní a je roven poměru příslušných rychlostních konstant.

Jestliže v čase <u>$t = 0$ je $c_\mathrm{P} = c_\mathrm{R} = 0$</u>, musí v čase t platit

$$\frac{c_\mathrm{P}}{c_\mathrm{R}} = \frac{k_1}{k_2} \,.$$

$$\Downarrow$$

Poměr aktuálních koncentrací produktů P a R je konstantní.

Reakce zvratné

Nejjednodušší případ - reakce v obou směrech jsou reakcemi monomolekulárními:

$$\mathrm{A} \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftarrows}} \mathrm{B}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -kc_\mathrm{A} + k' c_\mathrm{B}$$

Pro počáteční podmínku

$$t = 0: \quad c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A},0} \quad c_\mathrm{B} = 0$$

musí v kterémkoliv čase platit

$$c_\mathrm{A} + c_\mathrm{B} = c_{\mathrm{A},0}$$

a rychlostní rovnici lze vyjádřit ve tvaru

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -(k + k')c_\mathrm{A} + k' c_{\mathrm{A},0} \; .$$

Po separaci proměnných, integraci pomocí substituce a dalších matematických úpravách dostaneme pro závislost okamžité koncentrace složky A na čase vztah

$$c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A},0} \frac{k e^{-(k+k')t} + k'}{k + k'} \; .$$

Koncentrace v čase $t = \infty$:

$$c_{\mathrm{A},\infty} = \frac{k'}{k + k'} c_{\mathrm{A},0} \qquad c_{\mathrm{B},\infty} = c_{\mathrm{A},0} \frac{k}{k + k'}$$

Rychlost úhrnné reakce v čase $t = \infty$:

$$\mathrm{v} = -k \frac{k^{/}}{k + k^{/}} c_{\mathrm{A},0} + k^{/} \frac{k}{k + k^{/}} c_{\mathrm{A},0} = 0\,.$$

$\Downarrow$

Rychlosti přímé a zpětné reakce jsou stejné, nikoliv však nulové.

$\Downarrow$

Složení reakční směsi je konstantní.

$\Downarrow$

Reakce dospěla do rovnováhy – tzv. dynamická rovnováha.

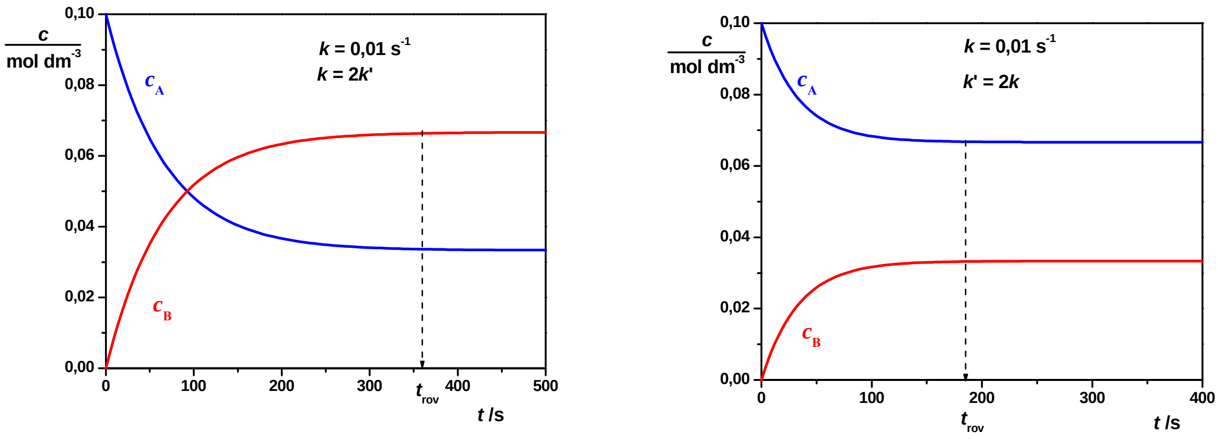
Teoreticky dojde k ustavení rovnováhy až v čase $t = \infty$, prakticky se rovnováha může ustavit i ve zlomku sekundy.

Na základě kinetického popisu lze dospět ke vztahu pro rovnovážnou konstantu vyjádřenou pomocí koncentrací jednotlivých složek v rovnovážné reakční směsi

$$K_c = \frac{c_{\mathrm{B},\infty}}{c_{\mathrm{A},\infty}} = \frac{k}{k^{/}}\,.$$

$\Downarrow$

Známe-li rovnovážnou konstantu a rychlostní konstantu přímé reakce, můžeme z tohoto vztahu určit rychlostní konstantu reakce zpětné. Dále lze tohoto výsledku využít ke schematickému znázornění závislostí koncentrací složek reakce na čase. Přesné grafické znázornění - viz obrázky.



t_{rov} – představuje čas, kdy se prakticky ustavila rovnováha.

Reakce následné

Nejjednodušší případ – dvě na sebe navazující monomolekulární reakce:

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C}\ .$$

Pro časové změny koncentrací jednotlivých složek pak můžeme psát tyto rovnice:

(1) $$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}t} = -k_1 c_\mathrm{A}$$

(2) $$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} - k_2 c_\mathrm{B}$$

(3) $$\frac{\mathrm{d}c_C}{\mathrm{d}t} = k_2 c_\mathrm{B}$$

Řešení těchto diferenciálních rovnic pro počáteční podmínky:

$$t = 0: \quad c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A},0}, \quad c_\mathrm{B} = c_\mathrm{C} = 0$$

ad (1)

Jedná se o rychlostní rovnici 1. řádu, tedy platí

$$c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A},0}\, e^{-k_1 t}.$$

ad (2)

Předchozí vztah dosadíme do rovnice (2)

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_{\mathrm{A},0}\, e^{-k_1 t} - k_2 c_\mathrm{B},$$

získáme tzv. lineární diferenciální rovnici, která má řešení ve tvaru

$$c_\mathrm{B} = c_{\mathrm{A},0} \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)\ .$$

ad (3)

Dva způsoby řešení

- Za c_B dosadíme do diferenciální rovnice (3) a tuto řešíme.
- Pro dané počáteční podmínky musí v kterémkoliv čase platit

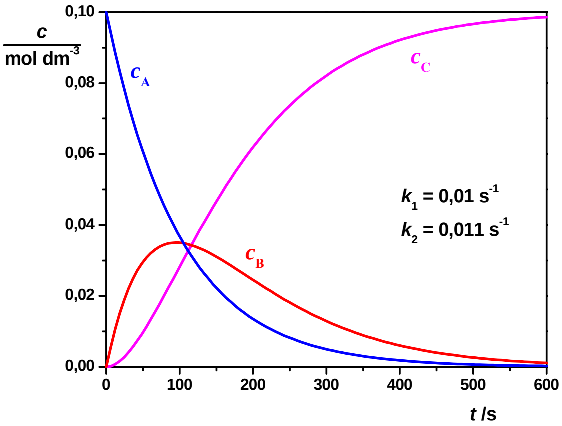
$$c_A + c_B + c_C = c_{A,0} \ .$$

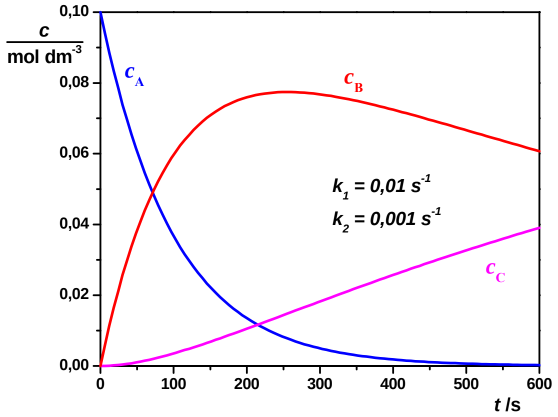
Pro c_C tedy dostaneme

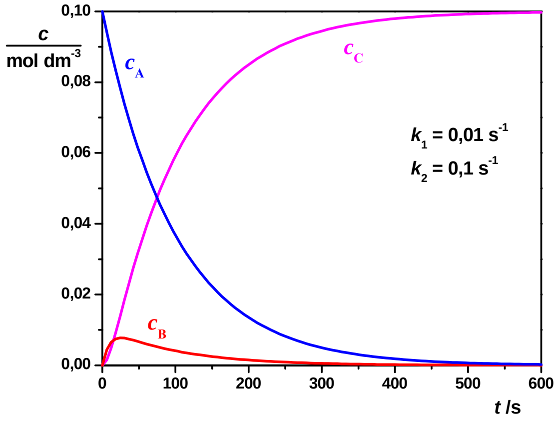
$$c_C = c_{A,0} - c_{A,0}\, e^{-k_1 t} - c_{A,0} \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right)$$

$$c_C = c_{A,0}\left\{1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1}\right\}.$$

Grafické znázornění časového průběhu koncentrací složek reakce pro různé poměry rychlostních konstant:







Čas, ve kterém meziprodukt B dosáhne maximální koncentrace:

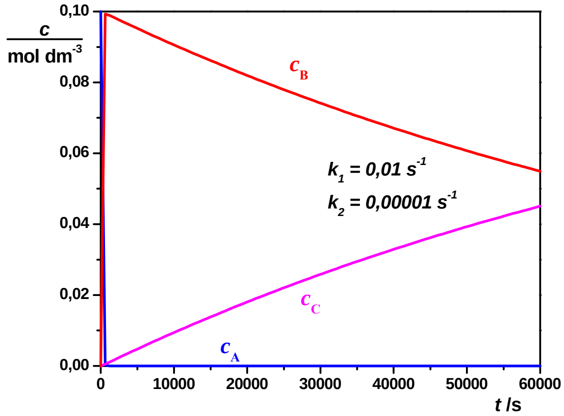
$$\frac{\mathrm{d}c_B}{\mathrm{d}t} = 0$$

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \ .$$

Závislost koncentrace celkového produktu reakce v případech, kdy jeden z elementárních kroků má podstatně nižší rychlostní konstantu než druhý

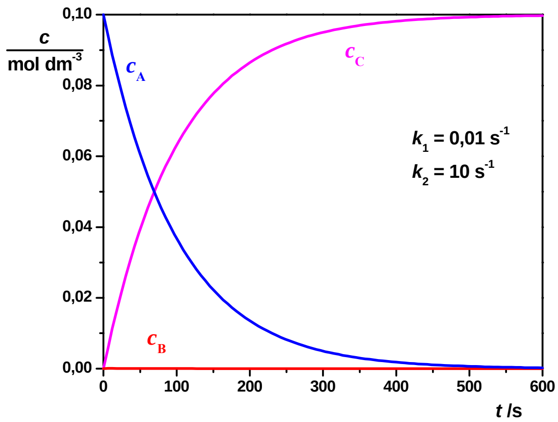
- $k_1 >> k_2$

$$\left.\begin{array}{l} e^{-k_2 t} >> e^{-k_1 t} \\ k_2 - k_1 \cong -k_1 \end{array}\right\} \Rightarrow c_{\mathrm{C}} = c_{\mathrm{A},0}\left(1 - e^{-k_2 t}\right)$$



- $k_2 >> k_1$

$$\left.\begin{array}{l} e^{-k_1 t} >> e^{-k_2 t} \\ k_2 - k_1 \cong k_2 \end{array}\right\} \Rightarrow c_{\mathrm{C}} = c_{\mathrm{A},0}\left(1 - e^{-k_1 t}\right)$$



$$\Downarrow$$

Koncentrace produktu a tedy kinetika celého procesu je určována menší rychlostní konstantou, tedy pomalejším krokem. Tento závěr lze zobecnit: rychlost vzniku výsledného produktu následné reakce je určována rychlostí nejpomalejšího kroku.

Aproximace stacionárního stavu (Bodensteinova aproximace)

Tato aproximace vychází z předpokladu, že koncentrace všech meziproduktů jsou v průběhu celé reakce zanedbatelně malé, takže jejich časová změna je zanedbatelná

$$\forall \text{ meziprodukt}: \frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = 0 \ .$$

Aplikace aproximace stacionárního stavu na reakci:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \ .$$

Předpoklad bude splněn pro k_2 » k_1 !

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A} - k_2 c_\mathrm{B} = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{C}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_\mathrm{B} = k_1 c_\mathrm{A} \ ,$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{C}}{\mathrm{d}t} = k_1 c_\mathrm{A,0} e^{-k_1 t}$$

$$c_\mathrm{C} = k_1 c_\mathrm{A,0} \int_0^t e^{-k_1 t} dt$$

$$c_\mathrm{C} = c_\mathrm{A,0}\left(1 - e^{-k_1 t}\right)$$

$$\Downarrow$$

Získali jsme stejný vztah jako při exaktním řešení, nyní ovšem podstatně snadněji.

Aproximace stacionárního stavu usnadňuje a v mnohých případech umožňuje analytické řešení příslušných diferenciálních rovnic.

Komplexní reakce

= reakce, při kterých se uplatní kombinace předchozích typů. Uvedeme si pouze jeden příklad.

Následná reakce se zvratným krokem

$$A + B \underset{k_1'}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} C \overset{k_2}{\rightarrow} P$$

V případě, že $\boldsymbol{k_1'}$ » $\boldsymbol{k_2}$, lze uvažovat ustavení rovnováhy mezi výchozími látkami a meziproduktem C – tzv. **"pre-equilibrium" mechanismus.**

Při řešení toho reakčního schéma lze koncentraci meziproduktu vyjádřit z rovnovážné konstanty K_c

$$K_c = \frac{c_\mathrm{C}}{c_\mathrm{A} c_\mathrm{B}} = \frac{k_1}{k_1'}$$

a pro rychlost tvorby výsledného produktu P pak dostaneme rychlostní rovnici 2. řádu

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{P}}{\mathrm{d}t} = k_2 c_\mathrm{C} = k_2 K_c c_\mathrm{A} c_\mathrm{B} = \frac{k_2 k_1}{k_1'} c_\mathrm{A} c_\mathrm{B} \, .$$