

- rychlost reakcí a závislost na podmínkách
- výpočet složení v závislosti na čase
- reakční mechanismy



## Klasifikace reakcí podle

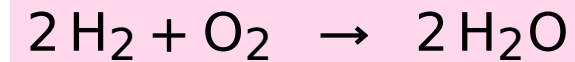
- počtu fází: homogenní  
heterogenní  
enzymatické
- provedení: vsádkový (jednorázový)  
nástříkový (otevřený)  
kontinuální (průtokový)
- podmínek: izotermický – adiabatický  
izobarický – izochorický
- rovnice: jednoduché (izolované) – 1 rovnice  
složitě (simultánní)

## Způsob aktivace:

- katalyzátor (zvyšuje rychlost přímé i zpětné reakce, nemění rovnovážnou konstantu)
- tepelná, jiná reakce, mikrovlny
- světlo (VIS, UV, X), ultrazvuk, ...

Obecný zápis reakce:

$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i A_i$$



$$0 = -2 \text{H}_2 - \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

$$\nu_{\text{H}_2} = -2, \nu_{\text{O}_2} = -1, \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$$

reaktanty:  $\nu_i < 0$ , produkty:  $\nu_i > 0$

**Rychlost reakce** (*reaction rate*),  $\xi$  = rozsah reakce (*extent of reaction*),  $[\xi] = \text{mol}$ :

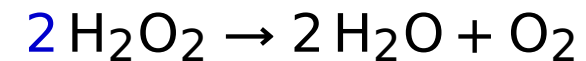
$$J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

Obvykle vztažena na objem  $\Rightarrow$  koncentrace  
 $c_i = [A_i] = n_i/V$ , rozměr:  $\text{mol dm}^{-3} = \text{mol/L} = \text{M}$

$$r = \frac{J}{V} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}$$

**Příklad.** Peroxid vodíku se katalyticky rozkládá za určitých podmínek rychlostí  $d[\text{H}_2\text{O}_2]/dt = -0.02 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Určete rychlost reakce



$$r = \frac{1}{-2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \underline{0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}}$$

●  $r$  závisí na zápisu reakce:

$$r(2 \text{A} \rightarrow \text{A}_2) = \frac{1}{2} r(\text{A} \rightarrow \frac{1}{2} \text{A}_2)$$

**Jednoduchá reakce** je dána jednou reakcí a jednou kinetickou rovnicí (která nemusí odpovídat molekularitě)

Obecně:

$$r = f(c_A, c_B, \dots, T)$$

příklad:  $r = \frac{k_1 c_A}{k_{-1} + k_2 c_B}$

Často vyhovuje:

$$r = k(T) c_A^\alpha c_B^\beta \dots$$

příklad:  $r = k c_{\text{H}_2} \sqrt{c_{\text{Cl}_2}}$  ( $n = 3/2$ )

- $k(T)$  = rychlostní konstanta
- $\alpha, \beta$  = dílčí řády (celá čísla pro elementární reakce)
- $n = \alpha + \beta \dots$  = (celkový) řád reakce

$$\text{Rozměr}(k) = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1} = \text{M}^{1-n} \text{S}^{-1}$$

$$\text{Rozměr}(k) \text{ reakce 1. řádu: } \text{s}^{-1}$$

Pozor, občas se používají bezrozměrné  $c_i^{\text{rel}} = c_i/c^{\text{st}}$ , pak  $\text{rozměr}(k) = \text{s}^{-1}$

$$r = k c^n$$
$$\text{M s}^{-1} = \text{M}^{1-n} \text{S}^{-1} \cdot \text{M}^n$$

$$0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$$

Konstantní objem: bilance v koncentracích ( $x = x(t) = \xi/V$ ):

$$c_i = c_{i,0} + \nu_i x$$

Stupeň přeměny, (stupeň) konverze ( $k$  = klíčová složka  $\Rightarrow \nu_k < 0$ ):

$$\alpha = \frac{c_{k,0} - c_k}{c_{k,0}} = \frac{|\nu_k| x}{c_{k,0}} = \frac{x}{x_{\max}}$$

Interval  $x \in [0, x_{\max}] \rightarrow \alpha \in [0, 1]$

**Směs ideálních plynů** za  $V = \text{konst}$ ,  $T = \text{konst}$ :  $p_i = c_i RT \Rightarrow$  bilanci lze dělat v parciálních tlacích

Z rovnice (či podobné)

$$\frac{dc_A}{dt} = -k c_A^n$$

po dosazení  $c_A = p_A/RT$  dostaneme

$$\frac{d(p_A/RT)}{dt} = -k \left( \frac{p_A}{RT} \right)^n \quad \text{neboli} \quad \frac{dp_A}{dt} = -k_p p_A^n, \quad \text{kde} \quad k_p = \frac{k}{(RT)^{n-1}} \quad \text{je „tlaková“ kinetická konstanta}$$

Předpokládáme  $x(0) = 0$ , tedy aspoň jeden produkt má pro  $t = 0$  nulovou koncentraci.

Klíčová složka je ta, která první vymizí, rozsah reakce pak označím  $x_{\max}$



Nitryl fluorid vzniká v plynné fázi reakcí



Reakce je prvního řádu vzhledem k  $\text{NO}_2$  i  $\text{F}_2$ . Napište kinetickou rovnici, probíhá-li reakce za konstantního objemu a znáte-li obě počáteční koncentrace,  $[\text{NO}_2]_0$  a  $[\text{F}_2]_0$ , a rychlostní konstantu,  $k$ .

$i$	$c_i(0)$	$c_i(t)$
$\text{NO}_2$	$[\text{NO}_2]_0$	$[\text{NO}_2]_0 - 2x$
$\text{F}_2$	$[\text{F}_2]_0$	$[\text{F}_2]_0 - x$
$\text{NO}_2\text{F}$	0	$2x$

Kinetická rovnice:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d[\text{F}_2]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = k[\text{NO}_2][\text{F}_2] = k([\text{NO}_2]_0 - 2x)([\text{F}_2]_0 - x)$$

= obyčejná diferenciální rovnice 1. řádu s počáteční podmínkou  $x = 0$  pro  $t = 0$

● Jindy může být vhodné místo  $x(t)$  integrovat rovnici pro  $c_i(t)$

# Reakce 1. řádu

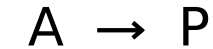
$$r = kc_A$$

„daný jev závisí na vnitřních parametrech objektu“

- rozklady, izomerizace
- radioaktivní rozpad
- farmakokinetika
- rozpad korelací, pravděpodobnost, ...

**Reakce pseudoprvního řádu:** látky kromě jedné jsou v přebytku, ta reaguje kinetikou 1. řádu

pro mě:  $a=k$   $b=n$   $c=c_0$



$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A$$

$$\frac{dc_A}{c_A} = -kdt$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc'_A}{c'_A} = - \int_0^t k dt'$$

$$[\ln c'_A]_{c_{A0}}^{c_A} = -k [t']_0^t$$

$$\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -kt$$

$$c_A(t) = c_{A0} e^{-kt}$$



Používané nejčastěji u (soustav) reakcí prvního řádu, kde  $c_A(\infty) = 0$ .

Pokud by tomu tak nebylo, pracujeme s rozdílem  $c_A(t) - c_A(\infty)$ .

**Poločas reakce:**  $c_A$  (zvolené látky) klesne na polovinu (*halftime, half-time*)

$$c_A(t_{1/2}) = \frac{c_A(0)}{2} = \frac{c_{A0}}{2}$$

**Střední doba života:** (*mean lifetime, lifetime*), pro reakci  $A \rightarrow P$ ,  $c_A(\infty) = 0$ :

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} tr(t) dt}{\int_0^{\infty} r(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} c_A(t) dt}{c_{A0}}$$

Spodní integrál přímo z  $r(t) = -dc_A/dt$ , horní integrál per partes

**Pro reakci 1. řádu  $A \rightarrow P$ :**

$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A \Rightarrow \frac{dc_A}{c_A} = -kdt$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc'_A}{c'_A} = - \int_0^t k dt'$$

$$[\ln c'_A]_{c_{A0}}^{c_A} = -[kt']_0^t$$

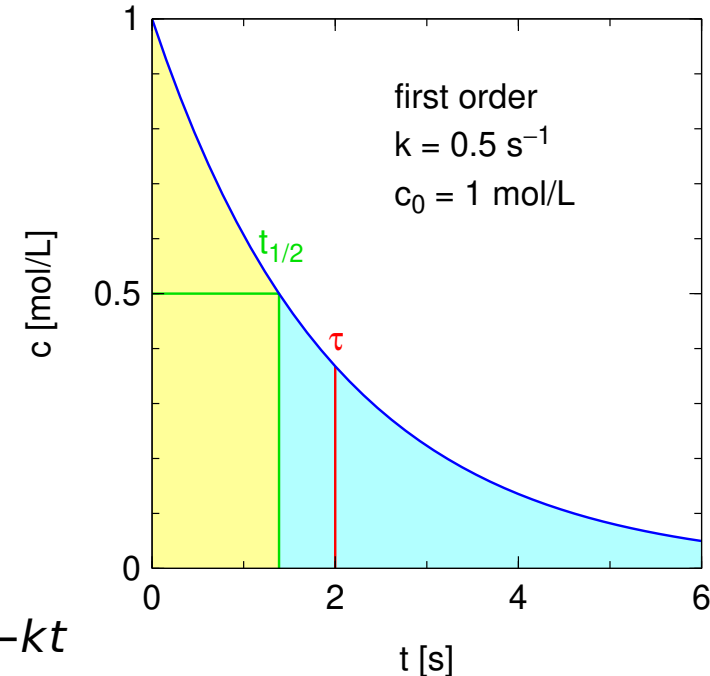
$$\ln \frac{c_A}{c_{A0}} = -kt \Rightarrow c_A = c_{A0}e^{-kt}$$

**Poločas:**

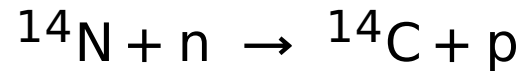
$$\ln \frac{c_{A0}/2}{c_{A0}} = -kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

**Střední doba života:**

$$\tau = \frac{1}{c_{A0}} \int_0^{\infty} c_{A0}e^{-kt} dt = \frac{1}{k}$$



$^{14}\text{C}$  vzniká reakcí



kde neutrony vznikají z dopadajícího záření (kosmické,  $p$  ze slunce). Koncentrace  $^{14}\text{C}$  je přibližně konstantní, ale: fosilní paliva, atomové výbuchy, Černobyl/Čornobyl (*Chernobyl*)

## Analýza:

●  $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{Li}} \text{Li}_2\text{C}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ , Liquid Scintillation Counting

● Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

## Zpřesnění:

● Kalibrace pomocí letokruhů stromů

● Korekce na izotopové složení:

$^{14}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{12}\text{C}$ , C3 vs. C4 rostliny

**Příklad.** Aktivita vzorku benzenu s  $^{14}\text{C}$  (metoda LSC) získaného z lebky je 0.30 Bq, aktivita vzorku získaného stejným způsobem ze starého pařezu (strom zasažen r. 1800) je 1.20 Bq. Jak stará je lebka?  $t_{1/2}(^{14}\text{C}) = 5730$  a.

1 a (annus) = 1 rok. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a IUGS (International Union of Geological Sciences) doporučují:

$$1 \text{ a} = 31556925.445 \text{ s (tropický rok 2000)}$$

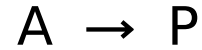
$$r(t_1)/r(t_2) = c(t_1)/c(t_2)$$

$$c(t)/c_0 = 0.30/1.20 = 0.25 = e^{-kt}$$

$$k = \ln 2/t_{1/2} = \ln 2/5730 \text{ a} = 0.000121 \text{ a}^{-1}$$

$$t = -\ln(c(t)/c_0)/k = 11460 \text{ a} \quad (2 \text{ poločasy})$$

Celkem:  $11460 + 2021 - 1800 = 11681 \approx 12$  tisíc let



$$\frac{dc_A}{dt} = -kc_A^n$$

$$\int_{c_{A0}}^{c_A} c_A'^{-n} dc_A' = - \int_0^t k dt'$$

pouze pro  $n \neq 1$ :

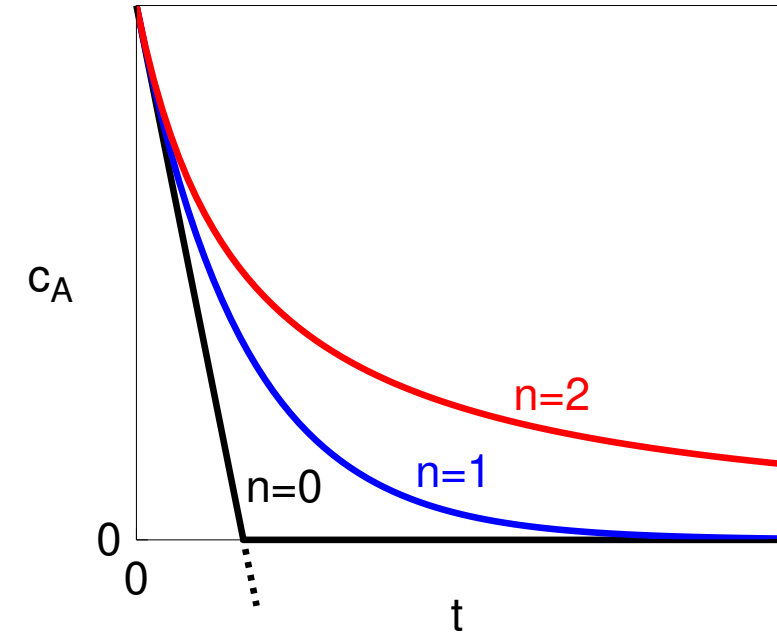
$$\left[ \frac{c_A'^{1-n}}{1-n} \right]_{c_{A0}}^{c_A} = - [kt']_0^t$$

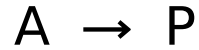
$$c_A^{1-n} - c_{A0}^{1-n} = (n-1)kt$$

$$\text{neboli } \frac{1}{c_A^{n-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} = (n-1)kt$$

koncentrace explicitně jako funkce času:

$$c_A(t) = \left[ c_{A0}^{1-n} - (1-n)kt \right]^{1/(1-n)}$$





$$\frac{dc_A}{dt} = -k$$

$$c_A = c_{A0} - kt$$

... ovšem jen pokud  $c_A > 0$ . Super správně:

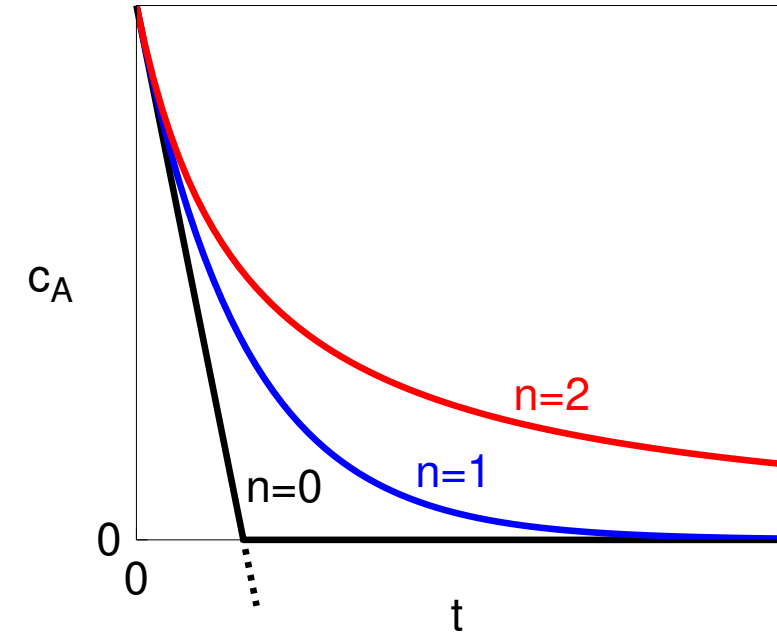
$$\frac{dc_A}{dt} = \begin{cases} -k & \text{pro } c_A > 0 \\ 0 & \text{pro } c_A = 0 \end{cases} \quad c_A = \begin{cases} c_{A0} - kt & \text{pro } t < c_{A0}/k \\ 0 & \text{pro } t > c_{A0}/k \end{cases}$$

Vše zreaguje za:  $t_1 = \frac{c_{A0}}{k}$ , poločas:  $t_{1/2} = \frac{c_{A0}}{2k}$

## Příklad.

Odbourávání alkoholu (kromě malých koncentrací):

$k = 0.09 \text{ g kg}^{-1} \text{ hod}^{-1}$  (na kg hmotnosti) =  $0.15 \text{ ‰ hod}^{-1}$  (v krvi)

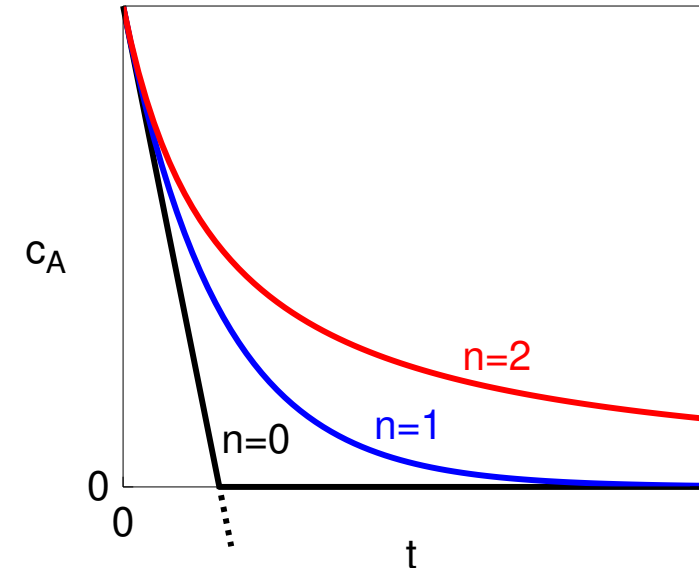


Kinetická rovnice:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -kc_A^n \quad \text{pro } c_A > 0 \\ &= 0 \quad \text{pro } c_A = 0 \end{aligned}$$

Počáteční podmínka:  $c_A(0) = c_{A0}$ , budeme řešit pro  $c_A(t)$

Řešení (integrováný tvar):



$n$	$c_A(t)$	kdy	$t_{1/2}$	$\tau$
0	$c_{A0} - kt$ 0	$t < c_{A0}/k$ $t \geq c_{A0}/k$	$\frac{c_{A0}}{2k}$	$\frac{c_{A0}}{2k}$
1	$c_{A0} e^{-kt}$		$\ln 2/k$	$1/k$
2	$\frac{1}{1/c_{A0} + kt}$		$\frac{1}{kc_{A0}}$	$\infty$
$(1, \infty)$	$[c_{A0}^{1-n} - (1-n)kt]^{1/(1-n)}$			$n < 2 :$
$(-\infty, 1)$	$[c_{A0}^{1-n} - (1-n)kt]^{1/(1-n)}$ 0	$t < c_{A0}^{1-n}/[(1-n)k]$ $t \geq c_{A0}^{1-n}/[(1-n)k]$	$\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)k} c_{A0}^{1-n}$	$\frac{c_{A0}^{1-n}}{(2-n)k}$

# Reakce $A + B \rightarrow P$ (prvního řádu k A i B)

Oba dílčí řády  $\alpha = \beta = 1$  (celkový řád = 2)

Kinetická rovnice:

$$\frac{dx}{dt} = k c_A c_B = k (c_{A0} - x)(c_{B0} - x)$$

Počáteční podmínka:

$$x(0) = 0 \text{ neboli } c_A(0) = c_{A0}, \quad c_B(0) = c_{B0},$$

Řešení (integrováný tvar):

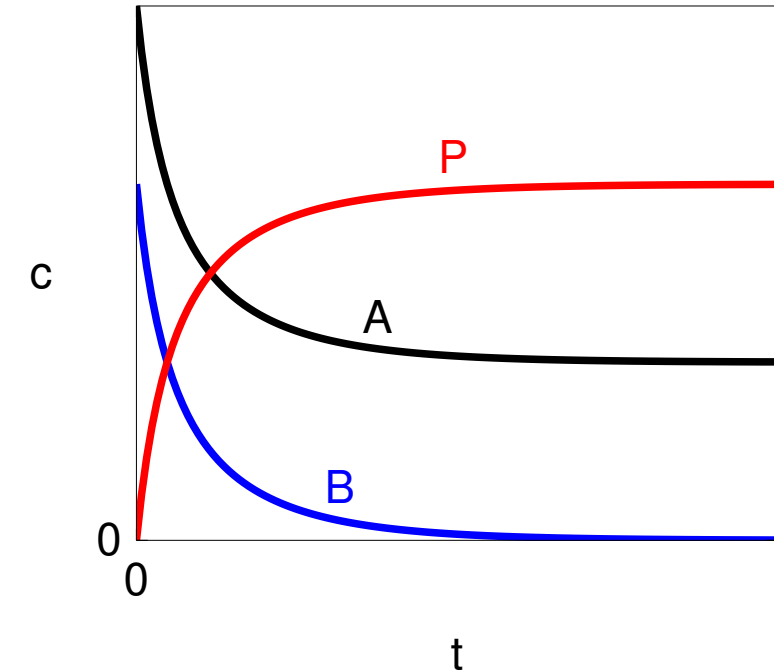
●  $c_{A0} = c_{B0}$ : viz předchozí strana

●  $c_{A0} \neq c_{B0}$ : viz následující strana (nebo použijeme software)

$$c_A = (c_{A0} - c_{B0}) \frac{c_{A0} \epsilon}{c_{A0} \epsilon - c_{B0}}$$

$$c_B = (c_{A0} - c_{B0}) \frac{c_{B0}}{c_{A0} \epsilon - c_{B0}}, \quad \text{kde } \epsilon = \exp[(c_{A0} - c_{B0})kt]$$

$$\exp x = e^x$$



Příklad:  $\text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Budeme řešit pro  $x(t)$ . Separace a integrace:

$$\frac{dx}{(c_{A0} - x)(c_{B0} - x)} = k dt \Rightarrow \int_0^x \frac{dx'}{(c_{A0} - x')(c_{B0} - x')} = \int_0^t k dt'$$

Levý integrál řešíme rozkladem na parciální zlomky. Napíšeme

$$\frac{1}{(c_{A0} - x')(c_{B0} - x')} \stackrel{!}{=} \frac{a}{c_{A0} - x'} + \frac{b}{c_{B0} - x'} = \frac{ac_{B0} - ax' + bc_{A0} - bx'}{(c_{A0} - x')(c_{B0} - x')}$$

čítatel  $\stackrel{!}{=} 1 \forall x' \Rightarrow -a - b = 0$  a  $1 = ac_{B0} + bc_{A0} \Rightarrow a = -b = 1/(c_{B0} - c_{A0})$

Integrujeme (pozor na znaménka:  $\int \frac{dx}{1-x} = -\ln(1-x) + C$  pro  $x < 1$ , viz substituce  $y = 1 - x$ ):

$$\begin{aligned} \int_0^x \frac{dx'}{c_{B0} - c_{A0}} \left( \frac{1}{c_{A0} - x'} - \frac{1}{c_{B0} - x'} \right) &= -\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} [\ln(c_{A0} - x') - \ln(c_{B0} - x')]_0^x \\ &= \frac{1}{c_{A0} - c_{B0}} \ln \frac{(c_{A0} - x)c_{B0}}{(c_{B0} - x)c_{A0}} \end{aligned}$$

Všimněte si, že  $x < c_{A0}$  a  $x < c_{B0}$ , takže všechny argumenty  $\ln()$  jsou kladné.

Pravou stranu zintegrujeme hravě

$$\int_0^t k dt' = kt$$

Porovnáním stran dostaneme vztah, který nám možná spočítat, za jak dlouho dosáhne reagující směs daného rozsahu reakce,

$$t = \frac{1}{k(c_{A0} - c_{B0})} \ln \frac{(c_{A0} - x)c_{B0}}{(c_{B0} - x)c_{A0}}$$

Opačný vzorec, tj. koncentrace v závislosti na čase:

$$\exp[(c_{A0} - c_{B0})kt] = \frac{(c_{A0} - x)c_{B0}}{(c_{B0} - x)c_{A0}}$$

$$c_A = (c_{A0} - c_{B0}) \frac{c_{A0}\epsilon}{c_{A0}\epsilon - c_{B0}}$$

$$c_B = (c_{A0} - c_{B0}) \frac{c_{B0}}{c_{A0}\epsilon - c_{B0}}, \quad \text{kde } \epsilon = \exp[(c_{A0} - c_{B0})kt]$$



- Integrální data: známe hodnoty koncentrací pro řadu časů,  $(t_1, c_{A,1}), (t_2, c_{A,2}), \dots, (t_N, c_{A,N})$
- Diferenciální data: známe rychlosti pro řadu časů,  $(t_1, r_1), (t_2, r_2), \dots$ 
  - v průtočném reaktoru v ustáleném stavu  $r_i \propto c_i^{\text{in}} - c_i^{\text{out}}$
  - počáteční reakční rychlost (necháme zreagovat málo)

symbol „ $\propto$ “ znamená „je úměrný“

Sledování složení – odebrání vzorků a analýza, příp. po prudkém zchlazení

Sledování složení – pomocí vhodné veličiny (kontinuálně):

- mechanické veličiny:
  - (g): manometrie ( $p$ ), volumetrie ( $V$ )
  - (l): dilatometrie ( $\Delta V$ ), densitometrie ( $\rho$ )
  - (s/g): gravimetrie ( $m$ )
  - (l/g): tlak nasycených par
- optické: spektrofotometrie, refraktometrie (index lomu), polarimetrie (optická otáčivost)
- elektrické: konduktometrie (vodivost), potenciometrie (napětí), polarografie (napětí/proud),
- chromatografie, hmotnostní spektrometrie
- rychlé reakce: flow, temperature jump / fotochemické metody ... ps, fs lasery

# Určování řádu a rychlostní konstanty

**Příklad** pro reakci  $A \rightarrow P$  řídicí se rovnicí  $dc/dt = -kc^n$

● **Fitování** (korelace, regrese):

data proložíme **metodou nejmenších čtverců** křivkou integrované kinetické rovnice  $c_A = c_A(c_{A0}, k, n; t)$

Minimalizujeme součet čtverců přes **3** neznámé parametry  $c_{A0}, k, n$

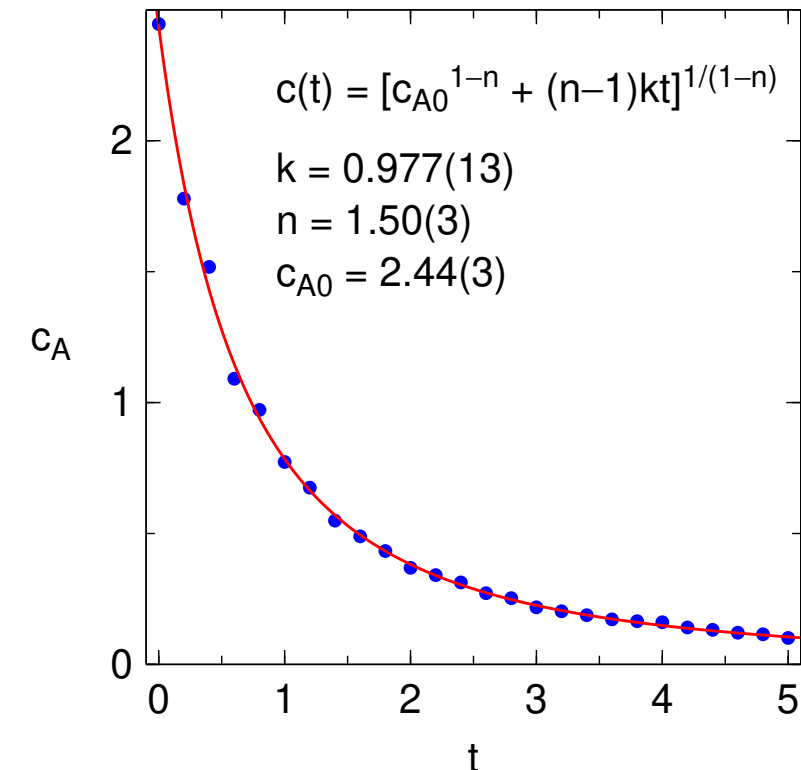
$t$ min	$c$ mol L <sup>-1</sup>	$t$ min	$c$ mol L <sup>-1</sup>	$t$ min	$c$ mol L <sup>-1</sup>	$t$ min	$c$ mol L <sup>-1</sup>
0.0	2.446	1.4	0.549	2.8	0.253	4.2	0.141
0.2	1.779	1.6	0.489	3.0	0.218	4.4	0.132
0.4	1.518	1.8	0.433	3.2	0.203	4.6	0.121
0.6	1.091	2.0	0.369	3.4	0.188	4.8	0.115
0.8	0.972	2.2	0.341	3.6	0.172	5.0	0.101
1.0	0.773	2.4	0.313	3.8	0.165		
1.2	0.675	2.6	0.272	4.0	0.161		

Metoda nejmenších čtverců ( $N =$  počet bodů):

$$s^2 = \min_{c_{A0}, k, n} \frac{1}{N-3} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{c_A(c_{A0}, k, n; t_i) - c_i}{\sigma_i} \right]^2$$

kde  $\sigma_i$  je standardní chyba<sup>a</sup> konc.  $c_i$  (její odhad); pro velká  $N$  pak pak  $s^2 = 1$ . Neznáme-li  $\sigma_i$ , obv. předpokládáme, že všechny chyby jsou stejné a určíme je z podmínky  $s = 1$ .

<sup>a</sup> „chyba“ je termín matematické statistiky, v metrologii se používá termín „nejistota“



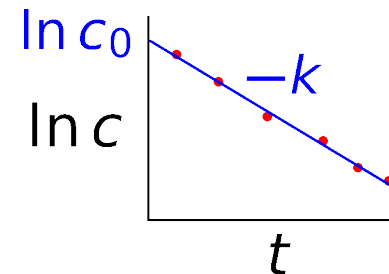
- **Integrální metoda** (známe  $c(t)$ ) zkusmo: Pro různé řády  $n$  vypočteme  $k$  z dvojic  $c(t_1), c(t_2)$ , např. pro  $A \rightarrow P$ :

$$k = \begin{cases} \frac{c_{A1}^{1-n} - c_{A2}^{1-n}}{(n-1)(t_1 - t_2)} & n \neq 1 \\ \frac{\ln(c_{A1}/c_{A2})}{t_1 - t_2} & n = 1 \end{cases}$$

- **Diferenciální metoda**: známe rychlosti  $r(t)$  ve dvou časech (nebo pro různá počáteční složení):

$$r_1 = kc_{A1}^n, \quad r_2 = kc_{A2}^n \Rightarrow r_1/r_2 = (c_{A1}/c_{A2})^n$$

$$n = \frac{\ln(r_1/r_2)}{\ln(c_{A1}/c_{A2})}$$



- **Izolační metoda** (Ostwald):

$$r = kc_A^\alpha c_B^\beta : c_B \gg c_A \text{ (přebytek B)} \Rightarrow r = k'c_A^\alpha$$

**Příklad** (předchozí data):

$t_1$	$t_2$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 1.5$
0	1	1.152	0.885	0.996
1	2	0.739	1.416	1.018
2	3	0.526	1.877	0.991
3	4	0.303	1.624	0.701
4	5	0.466	3.690	1.309

v nouzi – derivace přibližně:

$$r(0.2) \approx [c(0) - c(0.4)]/0.4 \text{ min} = 2.32 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$r(1.2) \approx [c(0.8) - c(1.6)]/0.8 \text{ min} = 0.604 \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\Rightarrow n \approx \frac{\ln(2.32/0.604)}{\ln(1.779/0.675)} = 1.39$$

- **Grafické metody**: rovnici pro  $c(t)$  nebo  $r(t)$  linearizujeme, např. 1. řád:  $\ln c = \ln c_0 - kt$

# Následné reakce 1. řádu



## Kinetické rovnice:

$$\begin{aligned}\frac{dc_A}{dt} &= -k_1 c_A \\ \frac{dc_B}{dt} &= k_1 c_A - k_2 c_B \\ \frac{dc_C}{dt} &= k_2 c_B\end{aligned}$$

## Počáteční podmínky:

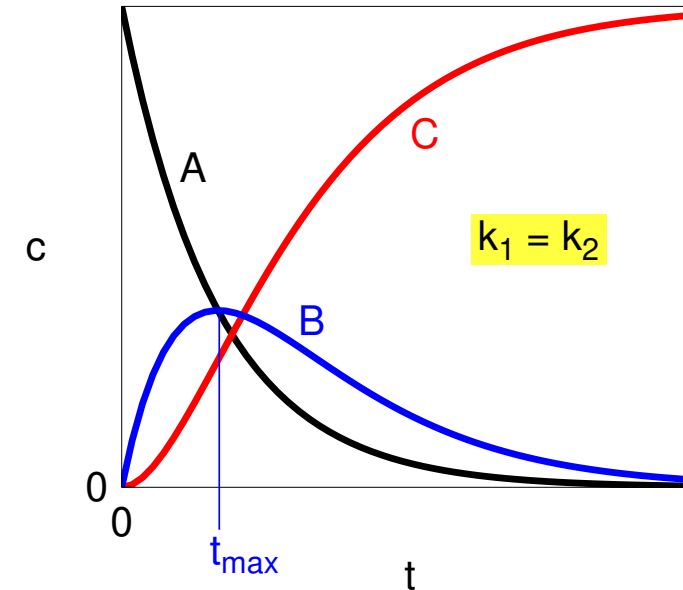
$$c_A(0) = c_{A0}, \quad c_B(0) = 0, \quad c_C(0) = 0$$

## Řešení:

$$c_A = c_{A0} e^{-k_1 t}$$

$$\begin{aligned}c_B &= \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A0} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \text{ pro } k_1 \neq k_2 \\ &= k_1 c_{A0} t e^{-k_1 t} \text{ pro } k_1 = k_2\end{aligned}$$

$$c_C = c_{A0} - c_A - c_B$$



## Max. koncentrace:

$$\begin{aligned}t_{\max} &= \frac{\ln(k_1/k_2)}{k_1 - k_2} \text{ pro } k_1 \neq k_2 \\ &= 1/k_1 \text{ pro } k_1 = k_2\end{aligned}$$

● radioaktivní rozpad

● farmakokinetika:

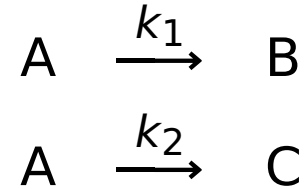
$k_1$  = absorpční konstanta

$k_2$  = eliminační konstanta

průchod žaludkem  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{1}{2} h$

# Boční (paralelní) reakce

**Příklad.** Rozvětvená reakce, obě reakce prvního řádu



Kinetické rovnice:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= -k_1 c_A - k_2 c_A \\ \frac{dc_B}{dt} &= k_1 c_A \\ \frac{dc_C}{dt} &= k_2 c_A \end{aligned}$$

Řešení pro  $c_A(0) = c_{A0}$ ,  $c_B(0) = 0$ ,  $c_C(0) = 0$ :

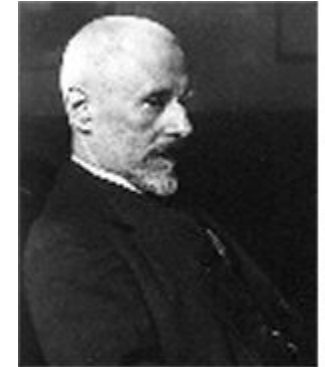
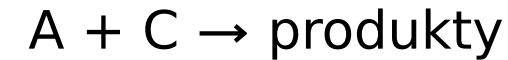
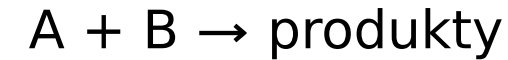
$$c_A = c_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)t]$$

$$c_B = c_{A0} \frac{k_1}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$$

$$c_C = c_{A0} \frac{k_2}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)t]\}$$

## Varianta:

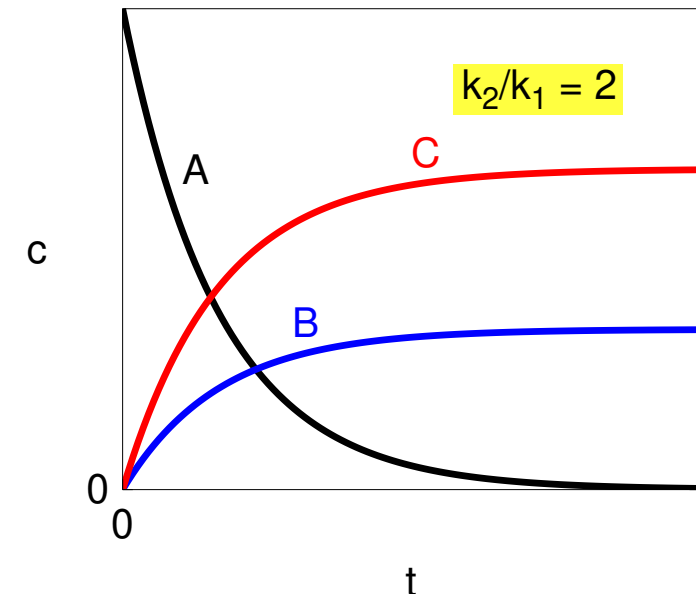
konkurenční reakce



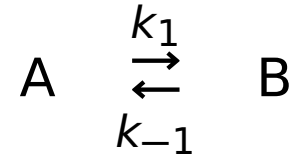
Rudolf Wegscheider  
credit: Wikipedia

Jsou-li obě rovnice stejného řádu, platí Wegscheiderův princip

$$\frac{c_C}{c_B} = \frac{k_2}{k_1}$$



**Příklad.** Obě reakce prvního řádu:



Kinetická rovnice:

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A + k_{-1} c_B$$

Bilance pro  $c_A(0) = c_{A0}$ ,  $c_B(0) = 0$ :

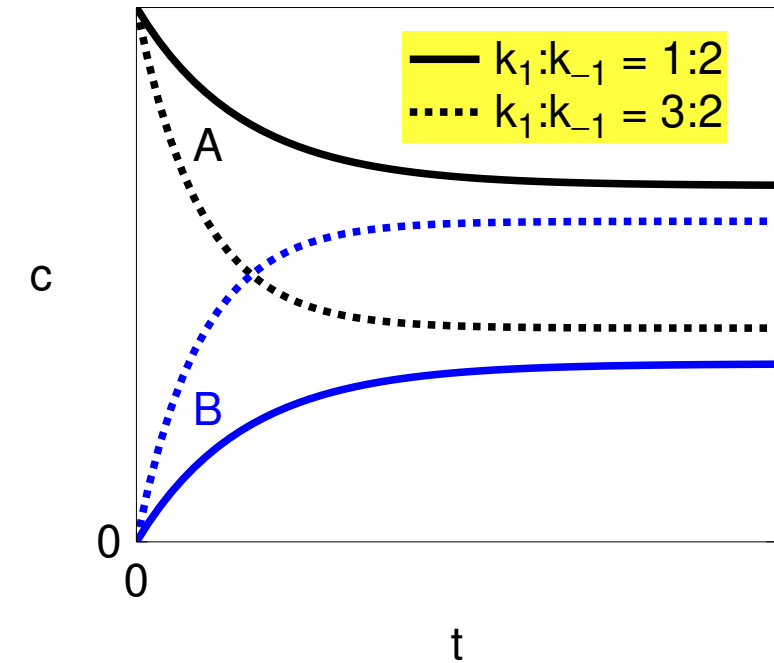
$$c_A + c_B = c_{A0}$$

Řešení (vhodná je substituce  $c_A = c_{A,rov} + x$ , kde  $c_{A,rov}$  získáme z rovnováhy)

$$c_A = \frac{c_{A0}}{k_1 + k_{-1}} \left[ k_1 e^{-(k_1 + k_{-1})t} + k_{-1} \right]$$

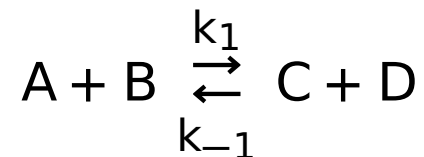
Rovnováha:

$$c_{A,rov} = \lim_{t \rightarrow \infty} c_A = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} c_{A0} \quad \Rightarrow \quad \text{rovnovážná konstanta: } \frac{c_B(\infty)}{c_A(\infty)} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$



pro racemizaci  
(1 opticky aktivní  
uhlík):  $K = 1$

Necht' obě reakce v



jsou elementární (resp. 1. řádu vzhledem ke každé složce)

**Kinetická rovnice:**

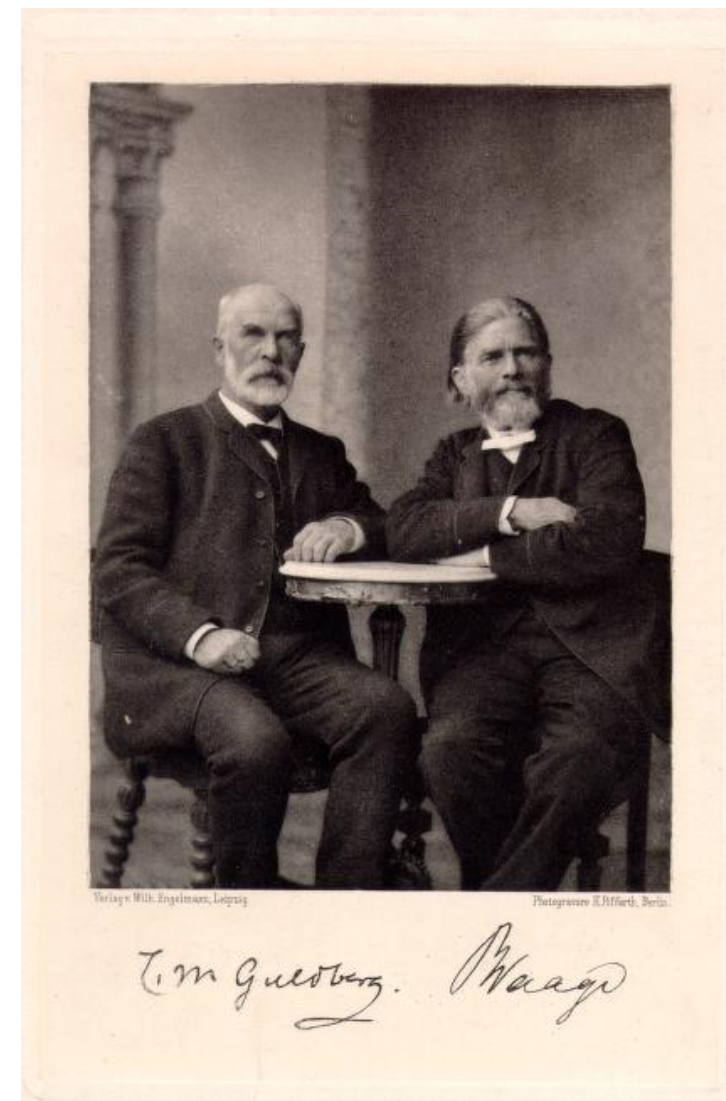
$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 c_A c_B + k_{-1} c_C c_D$$

**Rovnováha:**

$$\frac{dc_A}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{c_C c_D}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K$$

kde  $K$  je rovnovážná konstanta

Pro  $A + B \begin{array}{c} \xrightarrow{k_1} \\ \xleftarrow{k_{-1}} \end{array} C$  se správným rozměrem:  $\frac{c_C^{\text{st}}}{c_A c_B} = \frac{k_1 c^{\text{st}}}{k_{-1}} = K$



credit: Wikipedia