

### 3. SIMULTÁNNÍ REAKCE

3.1 Protisměrné (vratné) reakce .....	2
3.1.1 Reakce $A \rightleftharpoons B$ , obě dílčí reakce prvního řádu.....	2
3.1.2 Reakce $A \rightleftharpoons D + E$ , $A + B \rightleftharpoons D$ , $A + B \rightleftharpoons D + E$ .....	4
3.1.3 Kinetika & termodynamika (vratné reakce & chemická rovnováha) .....	4
Příklad 3-1 Protisměrné reakce .....	6
3.1.3 Chemická relaxace .....	7
Příklad 3-2 Relaxační kinetika .....	8
3.2 Bočné (paralelní) reakce .....	9
3.2.1 Rozvětvené reakce .....	10
Příklad 3-3 Paralelní rozvětvené reakce.....	12
3.2.2 Konkurenční reakce .....	14
Příklad 3-4 Paralelní konkurenční reakce .....	15
3.3 Následné (konzekutivní) reakce.....	17
Příklad 3-5 Následné reakce .....	20

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 simultánních reakcí je možno rozlišit tři základní typy:

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

V dalším budeme tyto základní typy diskutovat pro jednoduchost pouze pro elementární reakce.

### 3.1 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,  $r_+$ , a zpětné,  $r_-$ :

$$r = r_+ - r_- \quad (3.1)$$

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

#### 3.1.1 REAKCE $A \rightleftharpoons B$ , OBĚ DÍLČÍ REAKCE PRVÉHO ŘÁDU

Rychlostní konstantu přímé reakce  $A \rightarrow B$  označíme  $k_+$ , (3.2)

rychlostní konstantu zpětné reakce  $B \rightarrow A$   $k_-$ , (3.3)

Pro rychlost přímé reakce platí  $r_+ = \left( \frac{dc_A}{(-1) d\tau} \right)_+ = k_+ \cdot c_A$  (3.4)

a pro rychlost reakce zpětné,  $r_- = \left( \frac{dc_A}{(+1) d\tau} \right)_- = k_- \cdot c_B$  (3.5)

Celková rychlost je pak dána vztahem

$$r = -\frac{dc_A}{d\tau} = \left( -\frac{dc_A}{d\tau} \right)_+ - \left( \frac{dc_A}{d\tau} \right)_- \quad (3.6)$$

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_+ \cdot c_A - k_- \cdot c_B \quad (3.7)$$

Protože v rovnováze (příslušné veličiny jsou označeny indexem  $_{rov}$ ) je pozorovatelná rychlost nulová,

$$\left( -\frac{dc_A}{d\tau} \right)_{rov} = 0 \quad \Rightarrow \quad k_+ \cdot (c_A)_{rov} = k_- \cdot (c_B)_{rov} \quad (3.8)$$

plyne z této rovnice, že 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:

$$\frac{(c_B)_{\text{rov}}}{(c_A)_{\text{rov}}} = K = \frac{k_+}{k_-} \quad (3.9)$$

Abychom mohli řešit diferenciální rychlostní rovnici, vyjádříme látkovou bilancí obě koncentrace pomocí jedné proměnné, konverze  $x (= \xi/V)$ .

$$c_A = c_{A0} - x \quad , \quad c_B = c_{B0} + x$$

(počáteční koncentrace produktu B nemusí být nulová). Dále platí  $dc_A = -dx$ .

$$\frac{dx}{d\tau} = k_+ \cdot (c_{A0} - x) - k_- \cdot (c_{B0} + x) = k_+ \cdot c_{A0} - k_- \cdot c_{B0} - x \cdot (k_+ + k_-) \quad (3.10)$$

Separujeme proměnné

$$\int_0^x \frac{dx}{[k_+ \cdot c_{A0} - k_- \cdot c_{B0} - x \cdot (k_+ + k_-)]} = \int_0^\tau d\tau \quad (3.11)$$

a integrujeme substitucí ( $z = k_+ \cdot c_{A0} - k_- \cdot c_{B0} - x \cdot (k_+ + k_-)$ ;  $dz = -(k_+ + k_-) \cdot dx$ ) s výsledkem

$$\ln \frac{k_+ \cdot c_{A0} - k_- \cdot c_{B0} - x \cdot (k_+ + k_-)}{k_+ \cdot c_{A0} - k_- \cdot c_{B0}} = -(k_+ + k_-) \cdot \tau \quad (3.12)$$

Pro jednoduchost budeme v dalším předpokládat  $c_{B0} = 0$ :

$$\ln \frac{c_{A0} - x \cdot \frac{(k_+ + k_-)}{k_+}}{c_{A0}} = -(k_+ + k_-) \cdot \tau \quad (3.13)$$

Pomocí vztahu mezi rovnovážnou konstantou a rychlostními konstantami, který nám dovoluje nahradit dvojici kinetických konstant dvojicí kinetická + termodynamická konstanta (to má určité výhody, protože rovnovážné veličiny se lépe stanovují, než veličiny kinetické), je možno nyní upravit integrální rychlostní rovnici pro vratné reakce, které jsou oboustranně prvního řádu, do různých tvarů:

Dosadíme  $k_+ = k_-/K$  a dostaneme

$$\ln \frac{c_{A0} - x \cdot \frac{K+1}{K}}{c_{A0}} = -k_+ \cdot \frac{K+1}{K} \cdot \tau \quad (= -k_- \cdot (K+1) \cdot \tau) \quad , \quad (3.14)$$

Odtud je zřejmé, že má-li rovnovážná konstanta velmi vysokou hodnotu tj. reakce probíhá prakticky jednosměrně, je  $(K+1)/K \cong 1$  a dostaneme vztah pro jednosměrné monomolekulární reakce. Bilanci je možno vyjádřit stupně přeměny, pro který platí  $\alpha = x/c_{A0}$  a pak dostaneme

$$\ln \left( 1 - \alpha \cdot \frac{K+1}{K} \right) = -k_+ \cdot \frac{K+1}{K} \cdot \tau \quad (3.15)$$

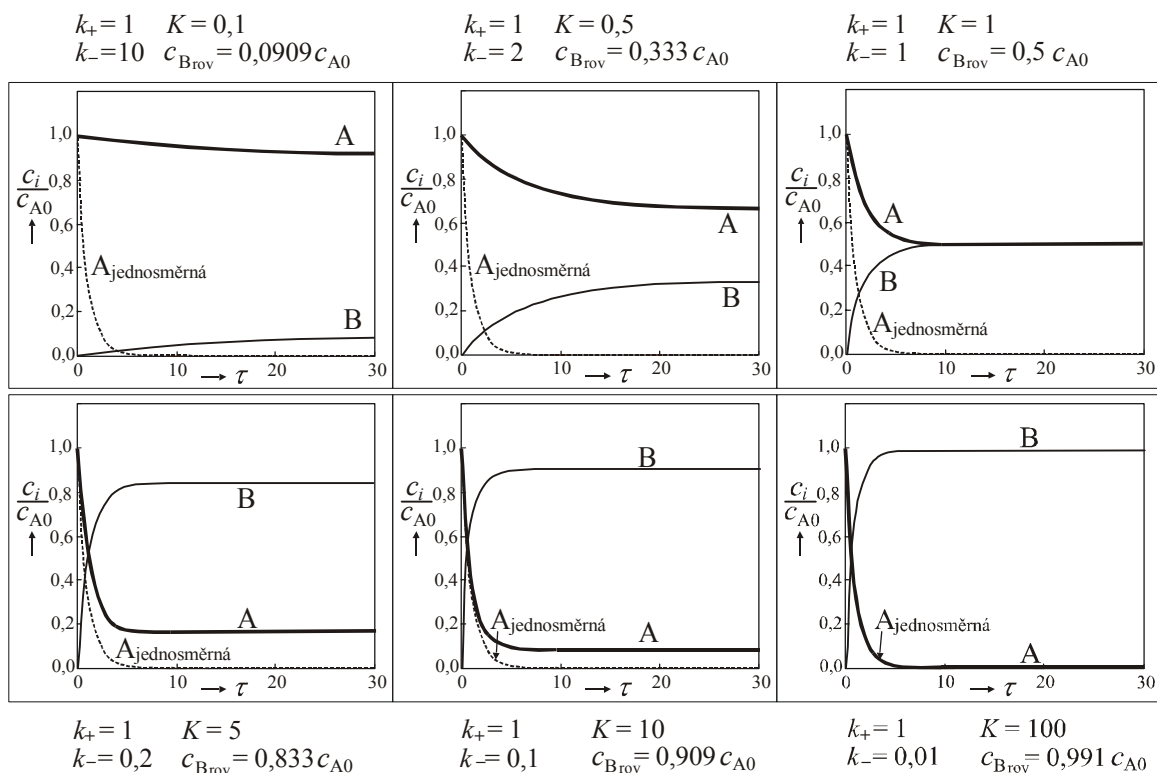
Rovnovážná konstanta může být vyjádřena pomocí rovnovážné konverze,  $K = x_{\text{rov}}/(c_{A0} - x_{\text{rov}})$ ,

$$\ln \left( \frac{x_{\text{rov}} - x}{x_{\text{rov}}} \right) = -k_+ \cdot \frac{c_{A0}}{x_{\text{rov}}} \cdot \tau \quad (3.16)$$

nebo pomocí rovnovážného stupně přeměny,  $K = \alpha_{\text{rov}}/(1 - \alpha_{\text{rov}})$ :

$$\ln \left( \frac{\alpha_{\text{rov}} - x}{\alpha_{\text{rov}}} \right) = -\frac{k_+}{\alpha_{\text{rov}}} \cdot \tau \quad (3.17)$$

Následující obrázkový seriál ukazuje časový průběh koncentrací výchozí látky A a produktu B pro různé hodnoty rovnovážné konstanty. Ve stejných grafech je vynesena také časová závislost koncentrace A pro jednosměrnou reakci. Je vidět, že např. pro  $K = 100$  se průběh  $c_A(\tau)$  pro oba případy již neliší.



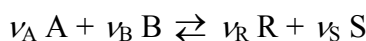
Obr. 3-1 Průběh koncentrací pro elementární vratné reakce typu  $A \rightleftharpoons B$  prvního řádu v obou směrech pro různé hodnoty rovnovážné konstanty

### 3.1.2 REAKCE $A \rightleftharpoons D + E$ , $A + B \rightleftharpoons D$ , $A + B \rightleftharpoons D + E$

Diferenciální a integrální rovnice pro tyto typy elementárních protisměrných reakcí, které byly získány podobným postupem jaký uvádí odst. 3.1.1, jsou uvedeny v odst. 10.5.

### 3.1.3 KINETIKA & TERMODYNAMIKA (VRATNÉ REAKCE & CHEMICKÁ ROVNOVÁHA)

Vztah mezi rychlostními konstantami a rovnovážnou konstantou, uvedený v předešlém odstavci představuje spojovací článek mezi kinetikou a termodynamikou. Tento jednoduchý vztah však platí jen pro *elementární reakce v ideálních systémech*. Uvažujme obecnou neelementární reakci



### Kapalné systémy

Pro *rovnovážnou konstantu* reakce platí (index  $_{rov}$  označuje aktivity nebo koncentrace v rovnováze):

$$K_a = \frac{(a_R^{\nu_R})_{rov} \cdot (a_S^{\nu_S})_{rov}}{(a_A^{\nu_A})_{rov} \cdot (a_B^{\nu_B})_{rov}} = \frac{\gamma_R^{\nu_R} \cdot \gamma_S^{\nu_S}}{\gamma_A^{\nu_A} \cdot \gamma_B^{\nu_B}} \cdot \frac{(c_R^{\nu_R})_{rov} \cdot (c_S^{\nu_S})_{rov}}{(c_A^{\nu_A})_{rov} \cdot (c_B^{\nu_B})_{rov}} \cdot (c^{st})^{-\sum \nu_i} = K_\gamma \cdot K_c \cdot (c^{st})^{-\sum \nu_i} \quad (3.18)$$

kde  $a_i$  jsou aktivity jednotlivých složek ( $i = A, B, R, S$ ), které jsou zde vyjádřeny pomocí koncentrací  $c_i$ , aktivitních koeficientů  $\gamma_i$  a standardních koncentrací  $c^{st}$ :

$$a_i = \gamma_i \cdot \frac{c_i}{c^{st}} \quad (3.19)$$

**Kinetiku reakce** popisujeme rychlostní rovnicí

$$r = k_{c+} \cdot c_A^\alpha \cdot c_B^\beta - k_{c-} \cdot c_R^\rho \cdot c_S^\sigma \quad (3.20)$$

kde  $\alpha, \beta, \rho$  a  $\sigma$  jsou řády reakce vzhledem ke složkám A, B, R a S. V rovnováze, kdy  $r = 0$  dostaneme

$$\frac{k_{c+}}{k_{c-}} = \frac{(c_R^\rho)_{\text{rov}} \cdot (c_S^\sigma)_{\text{rov}}}{(c_A^\alpha)_{\text{rov}} \cdot (c_B^\beta)_{\text{rov}}} \neq K_c \quad (3.21)$$

## Plynné systémy

**Rovnovážná relace** pro reakce v plynných systémech má tvar

$$K_a = \frac{(a_R^{V_R})_{\text{rov}} \cdot (a_S^{V_S})_{\text{rov}}}{(a_A^{V_A})_{\text{rov}} \cdot (a_B^{V_B})_{\text{rov}}} = \frac{\underbrace{\varphi_R^{V_R} \cdot \varphi_S^{V_S}}_{K_\gamma} \cdot \underbrace{(p_R^{V_R})_{\text{rov}} \cdot (p_S^{V_S})_{\text{rov}}}_{K_p}}{\underbrace{\varphi_A^{V_A} \cdot \varphi_B^{V_B}}_{K_\gamma} \cdot \underbrace{(p_A^{V_A})_{\text{rov}} \cdot (p_B^{V_B})_{\text{rov}}}_{K_p}} \cdot (p^{\text{st}})^{-\sum \nu_i} = K_\varphi \cdot K_p \cdot (p^{\text{st}})^{-\sum \nu_i} \quad (3.22)$$

Aktivity vyjádřeny pomocí parciálních tlaků  $p_i$ , fugacitních koeficientů  $\varphi_i$  a standardního tlaku  $p^{\text{st}}$ :

$$a_i = \varphi_i \cdot \frac{p_i}{p^{\text{st}}} \quad (3.23)$$

**Kinetika reakce** je popsána rychlostní rovnicí

$$r = k_{p+} \cdot p_A^\alpha \cdot p_B^\beta - k_{p-} \cdot p_R^\rho \cdot p_S^\sigma \quad (3.24)$$

z které pro rovnováhu, kdy  $r = 0$ , dostaneme

$$\frac{k_{p+}}{k_{p-}} = \frac{(p_R^\rho)_{\text{rov}} \cdot (p_S^\sigma)_{\text{rov}}}{(p_A^\alpha)_{\text{rov}} \cdot (p_B^\beta)_{\text{rov}}} \neq K_p \quad (3.25)$$

**Obecně tedy není poměr rychlostních konstant přímé a zpětné reakce roven rovnovážné konstantě ani pro reakce při nichž se nemění součet stechiometrických koeficientů ( $\sum \nu_i = 0$ ).**

Pro **elementární reakce v neideálním systému** jsou dílčí řády reakce rovny stechiometrickým koeficientům,  $k_{c+}/k_{c-} = K_c$ , a pak je pro rovnovážnou konstantu reakce možno napsat

$$K_a = \frac{k_{c+}}{k_{c-}} K_\gamma \cdot (c^{\text{st}})^{-\sum \nu_i}, \text{ popř. } K_a = \frac{k_{p+}}{k_{p-}} K_\varphi \cdot (p^{\text{st}})^{-\sum \nu_i} \quad (3.26), (3.27)$$

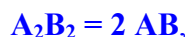
Pro **ideální systémy**, kde lze možno aktivitní, popř. fugacitní koeficienty považovat za jednotkové, je  $K_\gamma = 1$ , popř.  $K_\varphi = 1$ . Protože standardní koncentrace bývají  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , popř.  $1 \text{ mol kg}^{-1}$ , takže faktor  $(c^{\text{st}})^{-\sum \nu_i} = 1$ , přechází (3.26) pro reakce v ideálních roztocích na

$$K_a = K_c \quad (3.28)$$

Standardní tlak však bývá 101,325 nebo 100 kPa,  $(p^{\text{st}})^{-\sum \nu_i} \neq 1$  a rovnost  $K_a = K_p$  platí pouze ve speciálním případě, kdy  $\sum \nu_i = 0$ .

### Příklad 3-1 Protisměrné reakce

Kinetika rozpadu dimeru,



je při teplotě 28°C charakterizována rychlostními konstantami přímé reakce  $k_{c+} = 0,126 \text{ h}^{-1}$  a zpětné reakce  $k_{c-} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

(a) Vypočítejte, za jak dlouho se při teplotě 28°C sníží obsah dimeru v roztoku, který původně obsahoval 1,4 molu dimeru v 2 dm<sup>3</sup>, na 60 % původní hodnoty.

(b) Na jakou hodnotu klesne obsah dimeru v roztoku, provádíme-li pokus při teplotě 40°C za jinak stejných podmínek?

Data:  $\Delta_{sl}H^\ominus (AB) = -70,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{sl}H^\ominus (A_2B_2) = -106,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E_+^* = 22 \text{ kJ mol}^{-1}$

#### Řešení:

(a) označení :  $A_2B_2 = A$

$$c_{A0} = \frac{1,4}{2} = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_A = 0,6 \cdot c_{A0} = 0,6 \cdot 0,7 = 0,42 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$x = c_{A0} - c_A = 0,7 - 0,42 = 0,28 \text{ mol dm}^{-3}$$

Rovnovážná konstanta má hodnotu

$$K_c = \frac{k_{c+}}{k_{c-}} = \frac{0,126/60}{4,2 \cdot 10^{-3}} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \quad \left[ \frac{\text{min}^{-1}}{\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}} = \text{mol dm}^{-3} \right]$$

Uvažovaná reakce je typu  $A \rightleftharpoons D + E$ , pro níž v odst. 10.5.2 najdeme integrovanou rovnici

$$\ln \frac{(1-M) \cdot [N \cdot (1+M) + x]}{(1+M) \cdot [N \cdot (1-M) + x]} = k_{c+} \cdot \frac{2 \cdot M \cdot N}{K_c} \cdot \tau \quad [1]$$

kde 
$$N = \frac{1}{2}(K_c + c_{D0} + c_{E0}) \quad \text{a} \quad M = \left[ 1 + \frac{c_{A0} \cdot K_c - c_{D0} \cdot c_{E0}}{N^2} \right]^{1/2}$$

V našem případě je  $D = E = AB$ ,  $(c_{AB})_0 = 0$  a pak

$$N = \frac{1}{2}K_c = \frac{0,5}{2} = 0,25 \quad \text{a} \quad M = \left( 1 + \frac{c_{A0} \cdot K_c}{K_c^2/4} \right)^{1/2} = \left( 1 + \frac{0,7 \cdot 4}{0,5} \right)^{1/2} = 2,569 \text{ mol dm}^{-3}$$

Z rovnice [1] dostaneme

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{K_c}{k_{c+} \cdot 2 \cdot M \cdot N} \ln \frac{(1-M) \cdot [N \cdot (1+M) + x]}{(1+M) \cdot [N \cdot (1-M) + x]} = \\ &= \frac{0,5}{0,0021 \cdot 2 \cdot 2,569 \cdot 0,25} \cdot \ln \frac{(1-2,569) \cdot [0,25 \cdot (1+2,569) + 0,28]}{(1+2,569) \cdot [0,25 \cdot (1-2,569) + 0,28]} \end{aligned}$$

$$\tau = 282,508 \text{ min}$$

(b) Při teplotě 40°C mají konstanty tyto hodnoty:

Teplotní závislost *rovnovážné konstanty* je dána van't Hoffovou izobarou

$$\ln \frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\ominus}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad [2]$$

kde  $\Delta_r H^\ominus = 2 \Delta_{sl}H^\ominus (AB) - \Delta_{sl}H^\ominus (A_2B_2) = 2 \cdot (-70,5) - (-106,3) = -34,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\ln \frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{-34700}{8,314} \cdot \left( \frac{1}{301,15} - \frac{1}{313,15} \right) = -0,53109$$

$$K_c(T_2) = 0,588 \cdot K_c(T_1) = 0,588 \cdot 0,5 = 0,294 \text{ mol dm}^{-3}$$

Teplotní závislost rychlostní konstanty je dána Arrheniovou rovnicí

$$\ln \frac{k_{c+}(T_2)}{k_{c+}(T_1)} = \frac{E_+^*}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{22\,000}{8,314} \cdot \left( \frac{1}{301,15} - \frac{1}{313,15} \right) = 0,33671 \quad [3]$$

$$k_{c+}(T_2) = 0,588 \cdot k_{c+}(T_1) = 1,4 \cdot 0,0021 = 2,94 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

Konstanty rovnice [1] při  $T_2$ :

$$N = \frac{1}{2} K_c = \frac{0,294}{2} = 0,147 \text{ a } M = \left( 1 + \frac{0,7 \cdot 4}{0,294} \right)^{1/2} = 3,244 \text{ mol dm}^{-3}$$

Z rovnice [1] vypočítáme  $x$  dosažené v čase  $\tau = 282,508 \text{ min}$  pro teplotu  $T_2 = 313,15 \text{ K}$

$$\ln \frac{(1 - 3,244) \cdot [0,147 \cdot (1 + 3,244) + x]}{(1 + 3,244) \cdot [0,147 \cdot (1 - 3,244) + x]} = 0,00294 \cdot \frac{2 \cdot 3,244 \cdot 0,147}{0,294} \cdot 282,508$$

$$\frac{2,244 \cdot x + 1,4}{4,244 \cdot x - 1,4} = e^{2,69238} = 14,79635$$

$$x = 0,3652 \text{ mol dm}^{-3}$$

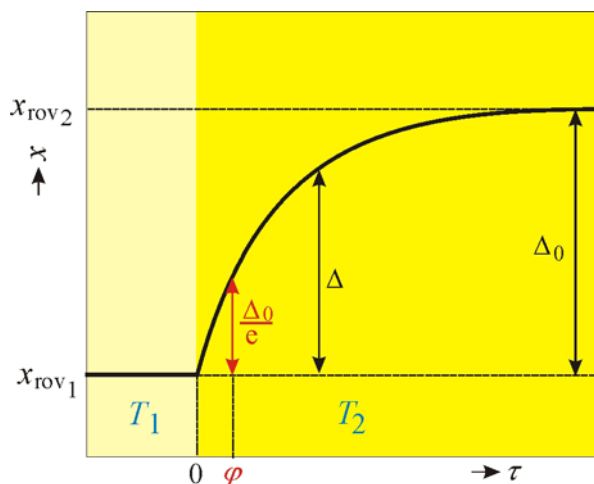
Obsah dimeru v roztoku klesne na hodnotu

$$c_A = c_{A0} - x = 0,7 - 0,3652 = 0,3348 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{tj. } \frac{c_A}{c_{A0}} \cdot 100 = \frac{0,3348}{0,7} \cdot 100 = 47,83 \% \text{ původně přítomného dimeru}$$

### 3.1.3 CHEMICKÁ RELAXACE

Pro studium velmi rychlých reakcí byly vyvinuty nové postupy, tzv. *relaxační metody*, které umožňují sledovat tyto reakce v rovnováze nebo v její těsné blízkosti či alespoň ve stabilním stacionárním stavu. Relaxační metody jsou založeny na skutečnosti, že rovnováha chemické reakce závisí na jednom nebo více intenzivních parametrech (teplota, tlak, ...). Náhlou změnou jednoho z těchto parametrů se změní termodynamický stav systému a tím i rovnovážná koncentrace složek reakční směsi. Rychlosti, jakými se blíží tyto složky k nové rovnováze, jsou mírou rychlosti chemických reakcí, probíhajících v systému. Časově závislé kinetické chování systému v blízkosti rovnováhy po změně intenzivního parametru je nazýváno *chemická relaxace*. Je popisováno pomocí kinetických konstant, tzv. *relaxačních časů*  $\varphi$ , které nejsou závislé na způsobu vnější perturbace systému. Výraz pro  $\varphi$  lze získat analýzou časové závislosti přesunu systému do nového rovnovážného stavu, jak ukazuje Příklad 3-2.



Obr. 3-2 Časová změna přeměny po vychýlení systému z rovnovážné polohy 1 náhlou změnou teploty z  $T_1$  na  $T_2$ .

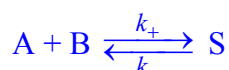
$\Delta = x - x_r$  rozdíl mezi okamžitým stavem systému a původní rovnovážnou polohou

$\Delta_0 = x_{r2} - x_{r1}$  rozdíl mezi novou a původní rovnovážnou polohou

$\varphi$  relaxační čas - doba nutná pro vznik rozdílu  $\Delta_0/e$

### Příklad 3-2 Relaxační kinetika

Odvoďte vztah mezi relaxačním časem a rychlostními konstantami přímé a zpětné reakce pro protisměrnou reakci



Při počátečních koncentracích  $c_{A0} = 2 \text{ mol/dm}^3$  a  $c_{B0} = 2,5 \text{ mol/dm}^3$  byla pro relaxační čas nalezena hodnota  $2 \mu\text{s}$ . Pro standardní stav složka v ideálním roztoku o koncentraci  $1 \text{ mol/dm}^3$  stanovte hodnoty rychlostních konstant přímé a zpětné reakce. Standardní reakční Gibbsova energie má hodnotu  $\Delta_r G^\ominus (354 \text{ K}) = 2,04 \text{ kJ/mol}$ .

#### Řešení:

Pro systém v rovnováze platí

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = -\frac{dc_B}{d\tau} = +\frac{dc_S}{d\tau} = +\frac{dx}{d\tau} = k_+(c_{A0} - x_{\text{rov}}) \cdot (c_{B0} - x_{\text{rov}}) - k_- \cdot x_{\text{rov}} = 0 \quad [1]$$

Systém vychýlíme z rovnováhy, např. rychlým skokem teploty – pokud je  $\Delta_r H^\ominus \neq 0$ , je rovnovážná konstanta funkcí teploty a systém přechází do nového rovnovážného stavu. Předpokládáme, že změna koncentrace způsobená poruchou, je velmi malá. Pro rozdíl mezi okamžitým stavem systému a původní rovnovážnou polohou platí

$$\Delta = x - x_{\text{rov}} \quad [2]$$

Pro derivaci  $\Delta$  podle času tedy platí

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta}{d\tau} &= \frac{dx}{d\tau} = k_+(c_{A0} - x) \cdot (c_{B0} - x) - k_- \cdot x \\ &= k_+ \cdot [c_{A0} - (\Delta + x_{\text{rov}})] \cdot [c_{B0} - (\Delta + x_{\text{rov}})] - k_- \cdot (\Delta + x_{\text{rov}}) \\ &= k_+ \cdot \underbrace{(c_{A0} - x_{\text{rov}}) \cdot (c_{B0} - x_{\text{rov}}) + k_- \cdot x_{\text{rov}}}_{=0} - \Delta \{k_+ \cdot [(c_{A0} - x_{\text{rov}}) + (c_{B0} - x_{\text{rov}})] + k_-\} + \Delta^2 \end{aligned} \quad [3]$$

Vzhledem k tomu, že  $\Delta$  je velmi malé, je možno předpokládat, že  $\Delta^2 \cong 0$ . Pak

$$\frac{d\Delta}{d\tau} = -\Delta \{k_+ [(c_{A0} - x_{\text{rov}}) + (c_{B0} - x_{\text{rov}})] + k_-\} \quad [4]$$

Výraz ve složené závorce má rozměr  $\text{čas}^{-1}$  a představuje pro tuto reakci recipročnou hodnotu *relaxačního času* (podobným postupem lze odvodit i relaxační časy pro jiné mechanismy, zahrnující jedinou reakci)

$$\frac{1}{\varphi} = k_+ \cdot \left[ \underbrace{(c_{A0} - x_{\text{rov}})}_{c_{A,\text{rov1}}} + \underbrace{(c_{B0} - x_{\text{rov}})}_{c_{B,\text{rov1}}} \right] + k_- \quad [5]$$

Integrací od  $\tau = 0$  a  $\Delta = \Delta_0$  do  $\tau$ ,  $\Delta$  dostaneme

$$\Delta = \Delta_0 \cdot e^{-\tau/\varphi} \quad [6]$$

Pro  $\tau = \varphi$  je

$$\Delta = \Delta_0 \cdot e^{-1} = 0,368 \Delta_0 \quad [7]$$

**Relaxační čas** pro daný rovnovážný systém je tedy doba nutná pro vznik rozdílu  $\Delta$ , který odpovídá 36,8 % maximální hodnoty, tj.  $\Delta_0 = x_{\text{rov2}} - x_{\text{rov1}}$

Pro reakci  $A + B = R$  má při teplotě 354 K rovnovážná konstanta hodnotu

$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{2040}{8,314 \cdot 354}\right) = 0,5 \quad [8]$$

Pro standardní stav  $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$  je možno za předpokladu ideálního chování (aktivitní koeficienty jsou jednotkové) psát



$$K_a = \frac{a_S}{a_A \cdot a_B} = \frac{c_S / c^{st}}{(c_A / c^{st}) \cdot (c_B / c^{st})} = \frac{c_S / c^{st}}{(c_A / c^{st}) \cdot (c_B / c^{st})} = \frac{(c_{S0} + x_{rov})}{(c_{A0} - x_{rov}) \cdot (c_{B0} - x_{rov})} \cdot \frac{1}{c^{st}} \quad [9]$$

kde  $c_{A0} = 2 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $c_{B0} = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$  a  $c_{S0} = 0$ . Z této relace vyjádříme rovnovážnou přeměnu v původním rovnovážném stavu:

$$0,5 = \frac{x_{rov1}}{(2 - x_{rov1}) \cdot (2,5 - x_{rov1})} \Rightarrow x_{rov1} = 0,8915 \text{ mol/dm}^3$$

Tuto hodnotu společně se zadanou hodnotou relaxačního času  $\varphi = 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$  dosadíme do rovnice [5]:

$$\frac{1}{2 \cdot 10^{-6}} = k_+ \cdot [(2 - 0,8915) + (2,5 - 0,8915)] + k_- \quad [10]$$

Do rovnice [10] dosadíme vztah mezi rychlostními konstantami přímé a zpětné reakce,

$$\frac{K_a}{c^{st}} = \frac{k_+}{k_-}, \quad k_+ = k_- \cdot \frac{K_a}{c^{st}} = k_+ \cdot 0,5 \quad [11]$$

a dostaneme

$$5 \cdot 10^5 = k_+ \cdot 0,5 (1,1085 + 1,6085) + k_-$$

$$k_- = 2,12 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$k_+ = 0,5 \cdot 2,12 \cdot 10^5 = 1,06 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$$

### 3.2 BOČNÉ (PARALELNÍ) REAKCE

S bočními 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 usměřňují přeměnu systému směrem k hlavnímu produktu.

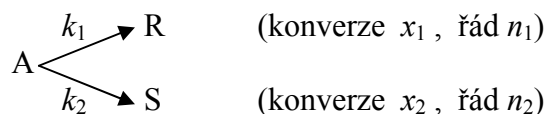
Paralelní reakce je možno rozdělit podle toho, zda v nich vystupují tytéž výchozí látky či nikoliv, na

rozvětvené	konkurenční	nezávislé
$\begin{array}{l} A \begin{array}{l} \xrightarrow{k_1} R \\ \xrightarrow{k_2} S \end{array} \\ A + B \begin{array}{l} \xrightarrow{k_1} R \\ \xrightarrow{k_2} S \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{l} A + B \xrightarrow{k_1} R \\ A + C \xrightarrow{k_2} S \end{array}$	$\begin{array}{l} B \xrightarrow[k_1]{+A} R \\ C \xrightarrow[k_2]{+A} S \end{array}$
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. Blíže si probereme pouze jednodušší případ rozvětvených reakcí.

### 3.2.1 ROZVĚTVĚNÉ REAKCE

Uvažujeme případ, kdy výchozí látka A se rozkládá na dva produkty R a S podle schématu



Obě reakce považujeme za jednosměrné. Prvá reakce je řádu  $n_1$ , druhá řádu  $n_2$ . Rychlost přeměny výchozí látky je v každém okamžiku rovna součtu rychlostí obou paralelních reakcí:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A^{n_1} + k_2 \cdot c_A^{n_2} \quad (3.29)$$

Pro rychlosti tvorby obou produktů platí

$$+\frac{dc_R}{d\tau} = k_1 \cdot c_A^{n_1} \quad \text{a} \quad +\frac{dc_S}{d\tau} = k_2 \cdot c_A^{n_2} \quad (3.30), (3.31)$$

Podíl obou posledních rovnic

$$\frac{dc_R / d\tau}{dc_S / d\tau} = \frac{dc_R}{dc_S} = \frac{k_1 \cdot c_A^{n_1}}{k_2 \cdot c_A^{n_2}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot c_A^{(n_1 - n_2)} \quad (3.32)$$

nás informuje, v jakém poměru se v reakční směsi vyskytují oba produkty.

#### **Reakce stejných řádů.**

Vztah (3.32) se zjednoduší, jsou-li **obě reakce stejného řádu**,  $n_1 = n_2$ .

$$+\frac{dc_R}{dc_S} = \frac{k_1 \cdot c_A}{k_2 \cdot c_A} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \int_{c_{R0}}^{c_R} dc_R = \frac{k_1}{k_2} \int_{c_{S0}}^{c_S} dc_S \Rightarrow \boxed{\frac{c_R - c_{R0}}{c_S - c_{S0}} = \frac{k_1}{k_2}} \quad (3.33)$$

Pomocí bilance:  $c_A = c_{A0} - x_1 - x_2 \quad (3.34)$

(za předpokladu,  $c_R = x_1 \quad (c_{R0} = 0) \quad (3.35)$

že koncentrace produktů  $c_S = x_2 \quad (c_{S0} = 0) \quad (3.36)$

na počátku je nulová)  $\Sigma c = c_A + c_R + c_S = c_{A0} - x_1 - x_2 + x_1 + x_2 = c_{A0} \quad (3.37)$

pak vyjádříme poměr konverzí látky v obou dílčích reakcích

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (3.38)$$

Poměr konverzí (pro  $c_{R0} = 0$  a  $c_{S0} = 0$  poměr okamžitých koncentrací produktů) je tedy konstantní, nezávislý na čase. Toto tvrzení, označované jako *Wegscheiderův princip*, platí pro rozvětvené paralelní reakce stejného řádu. Dovoluje nám rozlišit, zda studované reakce jsou skutečně rozvětvené.

Jsou-li obě paralelní reakce **prvého řádu** ( $n_1 = n_2 = 1$ ), je integrace jednoduchá: Diferenciální rychlostní rovnice pro látku A má tvar podobný jednosměrné reakci prvního řádu,

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = (k_1 + k_2) \cdot c_A \quad (3.39)$$

a tu už umíme integrovat:

$$\boxed{c_A = c_{A0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau]} \quad (3.40)$$

Tento výsledek dosadíme do diferenciální rychlostní rovnice pro produkt R

$$\frac{dc_R}{d\tau} = k_1 \cdot c_A = k_1 \cdot c_{A0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau] \quad (3.41)$$

a integrujeme\*

$$c_R = \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot (1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau]) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot (c_{A0} - c_A) \quad (3.42)$$

a podobně pro produkt S

$$\frac{dc_S}{d\tau} = k_2 \cdot c_A = k_2 \cdot c_{A0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau] \quad (3.43)$$

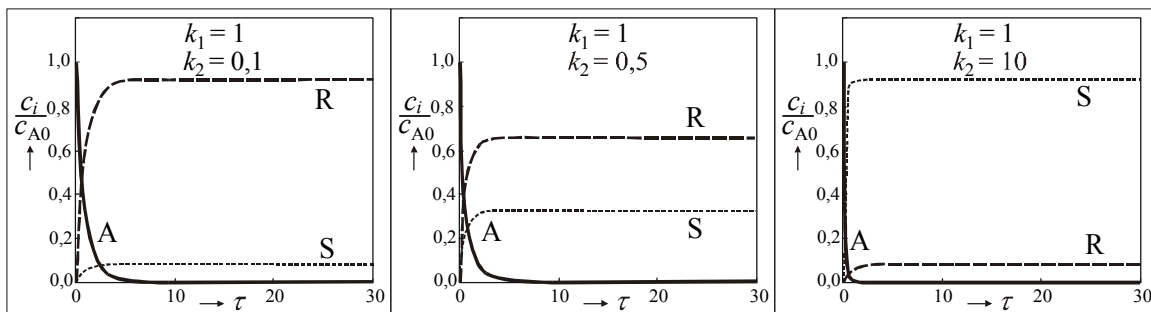
$$c_S = \frac{k_2 \cdot c_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot (1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau]) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (c_{A0} - c_A) \quad (3.44)$$

nebo využijeme poznatku, že  $c_R = c_S \cdot (k_1/k_2)$  a bilanční rovnice

$$\Sigma c = c_A + c_R + c_S = c_{A0} \quad (3.45)$$

$$c_{A0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \tau] + c_S \cdot (k_1/k_2) + c_S = c_{A0} \Rightarrow c_S \quad (3.46)$$

Následující obrázek ukazuje průběh koncentrací výchozí látky A i obou produktů pro různé poměry rychlostních konstant.



Obr. 3-3 Bočné rozvětvené reakce prvního řádu

### Reakce různých řádů.

Pro podíl A, který přejde např. na R platí:

$$\frac{dx_1}{dx} = \frac{k_1 \cdot c_A^{n_1}}{k_1 \cdot c_A^{n_1} + k_2 \cdot c_A^{n_2}} = \frac{k_1 \cdot (c_{A0} - x)^{n_1}}{k_1 \cdot (c_{A0} - x)^{n_1} + k_2 \cdot (c_{A0} - x)^{n_2}} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot (c_{A0} - x)^{n_2 - n_1}} \quad (3.47)$$

kde  $x = x_1 + x_2 = (\xi_1 + \xi_2)/V$  je celková přeměna látky A.

Z experimentálně zjištěné křivky  $x_1$  vs.  $x$  je možno zjistit poměr rychlostních konstant a rozdíl  $(n_2 - n_1)$ :

- pro  $x = 0$  je  $\left(\frac{dx_1}{dx}\right)_0 = \text{tg } \alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot (c_{A0})^{n_2 - n_1}}$  (3.48)

- pro dvě počáteční koncentrace odečteme směrnice v bodě  $x = 0$ :

$$\frac{1}{\left[\left(\frac{dx_1}{dx}\right)_0\right]_1} = 1 + \frac{k_2}{k_1} \cdot (c_{A0})_1^{n_2 - n_1} \Rightarrow \frac{1}{\left[\left(\frac{dx_1}{dx}\right)_0\right]_1} - 1 = \frac{(c_{A0})_1^{n_2 - n_1}}{(c_{A0})_2^{n_2 - n_1}} \Rightarrow n_2 - n_1 \quad (3.49)$$

dosadíme

\*  $\int e^{ax} dx = e^{ax}/a$

### Příklad 3-3 Paralelní rozvětvené reakce

V prostředí absolutního alkoholu probíhají dvě paralelní reakce prvního řádu, které je možno schematicky zapsat



Hodnota rychlostní konstanty druhé reakce při 30°C ke  $k_2 = 0,043 \text{ min}^{-1}$ . Při teplotě 30°C roztok obsahoval na počátku pouze látku A a po půl hodině klesla její koncentrace na 20 % původní hodnoty.

(a) Vypočítejte složení reakční směsi (v mol.%) v tomto okamžiku.

(b) Zjistěte, při jaké teplotě by rozklad A probíhal tak, aby produkty R a P vznikaly v poměru 1:1. Aktivační energie reakce [1] má hodnotu  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , aktivační energie reakce [2] je o  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  menší. Jaké bude v tomto případě složení směsi po půl hodině od počátku reakce, vycházíme-li opět z roztoku, který obsahuje pouze složku A?

#### Řešení:

$$T = 303,15 \text{ K}, \quad k_2 = 0,043 \text{ min}^{-1}, \quad \tau = 0,5 \text{ h}, \quad c_A / c_{A0} = 0,2$$

$$\text{Rovnice (3.40):} \quad c_A = c_{A0} \cdot \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau] \quad [3]$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{0,5 \cdot 60} \cdot \ln \frac{c_{A0}}{0,2 c_{A0}} = 0,053648 \text{ min}^{-1}$$

$$k_1 = 0,053648 - k_2 = 0,053648 - 0,043 = 0,010648 \text{ min}^{-1}$$

(a) Balance: ( $c_{R0} = 0, c_{S0} = 0, c_{P0} = 0, c_{Q0} = 0$ )

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

$$c_R = 2 x_1$$

$$c_S = x_1$$

$$c_P = c_Q = x_2$$

$$\Sigma c = c_A + c_R + c_S + c_P + c_Q = c_{A0} - x_1 - x_2 + 2 x_1 + x_1 + 2 x_2 = c_{A0} + 2 x_1 + x_2$$

Z rov. (3.42) a (3.44)

$$c_S = x_1 = \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot (1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau]) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot (c_{A0} - c_A) \quad [4]$$

$$c_P = c_Q = x_2 = \frac{k_2 \cdot c_{A0}}{k_1 + k_2} \cdot (1 - \exp[-(k_1 + k_2) \cdot \tau]) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (c_{A0} - c_A) \quad [5]$$

vypočteme přeměny  $x_1$  a  $x_2$  ( $c_A = 0,2 c_{A0}$ ):

$$x_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot (c_{A0} - 0,2 c_{A0}) = \frac{0,010648}{0,053648} \cdot 0,8 \cdot c_{A0} = 0,15878 c_{A0}$$

$$x_2 = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (c_{A0} - 0,2 c_{A0}) = \frac{0,043}{0,053648} \cdot 0,8 \cdot c_{A0} = 0,64122 c_{A0}$$

Složení reakční směsi při teplotě  $T = 303,15 \text{ K}$  dostaneme z bilančních rovnic:

$$\Sigma c = c_{A0} + 2x_1 + x_2 = c_{A0} + 2 \cdot 0,15878 c_{A0} + 0,64122 c_{A0} = 1,95878 c_{A0}$$

$$c_A = 0,2 c_{A0} \dots\dots\dots 100 \cdot \frac{c_A}{\Sigma c} = 100 \cdot \frac{0,2}{1,95878} = 10,21 \text{ mol.\% A}$$

$$c_S = x_1 = 0,15878 c_{A0} \dots\dots\dots 100 \cdot \frac{c_S}{\Sigma c} = 100 \cdot \frac{0,15878}{1,95878} = 8,106 \text{ mol.\% S}$$

$$c_R = 2x_1 = 2 \cdot 0,15878 c_{A0} = 0,31756 c_{A0} \dots\dots\dots 100 \cdot \frac{c_R}{\Sigma c} = 100 \cdot \frac{0,31756}{1,95878} = 16,212 \text{ mol.\% R}$$

$$c_P = c_Q = x_2 = 0,64122 c_{A0} \dots\dots\dots 32,736 \text{ mol.\% P; } 32,736 \text{ mol.\% Q}$$

(b) Z rovnic (3.42) a (3.44) plyne, že podíl přeměn v obou reakcích je roven poměru rychlostních konstant:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{k_2}{k_1} \quad [6]$$

Podmínka při teplotě  $T' = ?$  :

$$\frac{c'_R}{c'_P} = 1 \Rightarrow \frac{x'_2}{2x'_1} \Rightarrow \frac{x'_2}{x'_1} = 2, \quad \frac{k'_2}{k'_1} = 2 \quad [7]$$

Pro teplotní závislost rychlostních konstant reakcí [1] a [2] platí Arrheniova rovnice

$$\ln \frac{k'_1}{k_1} = \frac{E_1^*}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad [8] \quad \text{a} \quad \ln \frac{k'_2}{k_2} = \frac{E_2^*}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad [9]$$

Známe hodnotu rozdílu aktivačních energií,  $E_1^* - E_2^* = 15000 \text{ J mol}^{-1}$ , rychlostní konstanty při teplotě  $T$ ,  $k_1$  a  $k_2$  a víme, že při teplotě  $T'$  má být  $k'_2 = 2 k'_1$ . Z rovnic [8] a [9]:

$$\ln \frac{k'_1}{k_1} - \ln \frac{k'_2}{k_2} = \frac{E_1^*}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) - \frac{E_2^*}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad [10]$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{T'} &= \frac{1}{T} - \frac{R}{E_1^* - E_2^*} \cdot \ln \left( \frac{k_1(T')}{k_2(T')} \cdot \frac{k_2(T)}{k_1(T)} \right) = \\ &= \frac{1}{303,15} - \frac{8,314}{15000} \cdot \ln \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{0,043}{0,010648} \right) = 2,90921 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$T' = 343,735 \text{ K}$$

Složení reakční směsi při teplotě  $T'$

$$\tau = 0,5 \text{ h}, \quad x'_2 = 2 x'_1, \quad k'_2 = 2 k'_1, \quad E_1^* = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Výpočet  $k'_1$  z rovnice [7]

$$k'_1 = k_1 \cdot \exp \left[ \frac{E_1^*}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \right] = 0,010648 \cdot \exp \left[ \frac{40000}{8,314} \cdot \left( \frac{1}{303,15} - \frac{1}{343,735} \right) \right] = 0,06939 \text{ min}^{-1}$$

$$k'_2 = 2 k'_1 = 2 \cdot 0,06939 = 0,13878 \text{ min}^{-1}$$

Okamžitou koncentraci složky A vypočteme z rovnice [3]:

$$c'_A = c_{A0} \cdot \exp [-(k'_1 + k'_2) \cdot \tau'] = c_{A0} \cdot \exp [-(0,06939 + 0,13878) \cdot 30] = 1,94 \cdot 10^{-3} c_{A0}$$

a přeměny  $x'_1$  a  $x'_2$  z rovnice [4] a podmínky [7]

$$x'_1 = \frac{k'_1}{k'_1 + k'_2} \cdot (c_{A0} - c'_A) = \frac{0,06939}{0,06939 + 0,13878} \cdot (c_{A0} - 1,94 \cdot 10^{-3} c_{A0}) = 0,33269 c_{A0}$$

$$x'_2 = 2 x'_1 = 0,66538 c_{A0}$$

$$\text{Pak } \Sigma c = c_{A0} + 2 x_1 + x_2 = c_{A0} + 2 \cdot 0,33269 c_{A0} + 0,66537 c_{A0} = 2,33075 c_{A0}$$

$$c_A = 1,94 \cdot 10^{-3} c_{A0} \dots\dots\dots 100 \cdot \frac{c_A}{\Sigma c} = 100 \cdot \frac{1,94 \cdot 10^{-3}}{2,33075} = 0,0832 \text{ mol.\% A}$$

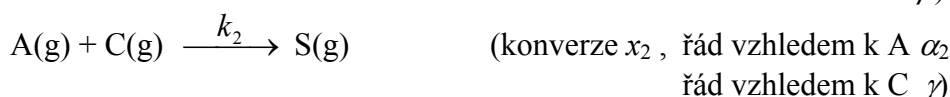
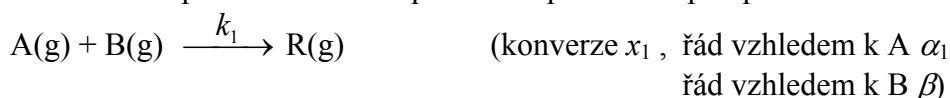
$$c_S = x_1 = 0,33269 c_{A0} \dots\dots\dots 100 \cdot \frac{c_S}{\Sigma c} = 100 \cdot \frac{0,33269}{2,33075} = 14,274 \text{ mol.\% S}$$

$$c_R = 2 x_1 = 2 \cdot 0,33269 c_{A0} = 0,66538 c_{A0} \dots\dots\dots 100 \cdot \frac{c_R}{\Sigma c} = 100 \cdot \frac{0,66538}{2,33075} = 28,548 \text{ mol.\% R}$$

$$c_P = c_Q = x_2 = 0,66538 c_{A0} \dots\dots\dots 28,548 \text{ mol.\% P; } 28,2548 \text{ mol.\% Q}$$

### 3.2.2 KONKURENČNÍ REAKCE

Studium konkurenčních reakcí umožňuje porovnávat reaktivity různých látek, které zavedeme společně do reakce, vzhledem k jedné společné látce. Z jejich rozdělení v reakční směsi lze stanovit poměr rychlostních konstant. Naopak, známe-li hodnoty rychlostních konstant konkurenčních reakcí, můžeme vhodnou úpravou reakčních podmínek působit ve prospěch žádané reakce.



Diferenciální rovnice

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = \left(-\frac{dc_A}{d\tau}\right)_1 + \left(-\frac{dc_A}{d\tau}\right)_2 = k_1 \cdot c_A^{\alpha_1} \cdot c_B^\beta + k_2 \cdot c_A^{\alpha_2} \cdot c_C^\gamma \quad (3.50)$$

$$\frac{dc_R}{d\tau} = \left(-\frac{dc_A}{d\tau}\right)_1 = k_1 \cdot c_A^{\alpha_1} \cdot c_B^\beta \quad (3.51)$$

$$\frac{dc_S}{d\tau} = \left(-\frac{dc_A}{d\tau}\right)_2 = k_2 \cdot c_A^{\alpha_2} \cdot c_C^\gamma \quad (3.52)$$

Pro poměr koncentrací produktů v reakční směsi dostaneme:

$$\frac{dc_R}{dc_S} = \frac{k_1 \cdot c_A^{\alpha_1} \cdot c_B^\beta}{k_2 \cdot c_A^{\alpha_2} \cdot c_C^\gamma} = \frac{k_1}{k_2} \cdot c_A^{(\alpha_1 - \alpha_2)} \cdot \frac{c_B^\beta}{c_C^\gamma}, \quad (3.53)$$

$$\text{Pomocí bilance: } c_A = c_{A0} - x_1 - x_2 \quad (3.54)$$

$$c_B = c_{B0} - x_1 \quad (3.55)$$

$$c_C = c_{C0} - x_2 \quad (3.56)$$

$$c_R = c_{R0} + x_1 \quad (3.57)$$

$$c_S = c_{S0} + x_2 \quad (3.58)$$

$$\Sigma c = c_A + c_B + c_C + c_R + c_S \\ = c_{A0} + c_{B0} + c_{C0} - x_1 - x_2 = c_0 - x_1 - x_2 \quad (3.59)$$

vyjádříme poměr konverzí

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot (c_{A0} - x_1 - x_2)^{(\alpha_1 - \alpha_2)} \cdot \frac{(c_{B0} - x_1)^\beta}{(c_{C0} - x_2)^\gamma} \quad (3.60)$$

Pro  $\alpha_1 = \alpha_2$  a  $\beta = \gamma = 1$

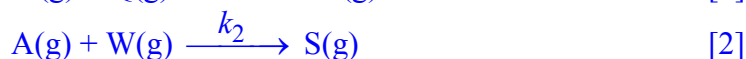
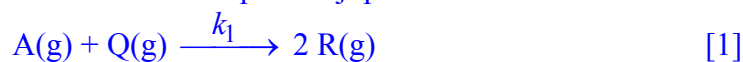
$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{c_{B0} - x_1}{c_{C0} - x_2}, \quad \ln \frac{c_{B0}}{c_B - x_1} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \ln \frac{c_{C0}}{c_{C0} - x_2} \quad (3.61)$$

Pro  $\alpha_1 = \alpha_2$  a  $\beta = 1, \gamma = 2$

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{c_{B0} - x_1}{(c_{C0} - x_2)^2}, \quad \ln \frac{c_{B0}}{c_B - x_1} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \left[ \frac{1}{c_{C0} - x_2} - \frac{1}{c_{C0}} \right] \quad (3.62)$$

### Příklad 3-4 Paralelní konkurenční reakce

Dvě konkurenční jednosměrné reakce druhého řádu probíhají podle schématu



při konstantní teplotě 720 K v uzavřeném reaktoru konstantního objemu 5 dm<sup>3</sup>, který na počátku obsahoval 3,5 mol A, 3 mol Q a 2 mol W. V okamžiku, kdy bylo v reakční směsi zjištěno 44,5 mol.% Q a 30 mol.% S, byla rychlost úbytku složky A 3,5 · 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>. Za předpokladu ideálního chování plynné fáze vypočítejte z těchto údajů hodnoty rychlostních konstant obou reakcí.

Řešení:

Reagující systém je popsán touto soustavou diferenciálních rovnic:

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A \cdot c_Q + k_2 \cdot c_A \cdot c_W \quad [3]$$

$$-\frac{dc_Q}{d\tau} = k_1 \cdot c_A \cdot c_Q \quad [4] \quad -\frac{dc_W}{d\tau} = k_2 \cdot c_A \cdot c_W \quad [5]$$

$$+\frac{dc_R}{2 d\tau} = k_1 \cdot c_A \cdot c_Q \quad [6] \quad +\frac{dc_S}{d\tau} = k_2 \cdot c_A \cdot c_W \quad [7]$$

*Bilance:*

Počáteční koncentrace jsou:

$$c_{A0} = 3,5/5 = 0,7 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_{Q0} = 3/5 = 0,6 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_{W0} = 2/5 = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}, \quad c_{R0} = 0, \quad c_{S0} = 0$$

Pro okamžité koncentrace platí

$$\begin{aligned} c_A &= c_{A0} - x_1 - x_2 & d c_A &= -d x_1 - d x_2 \\ c_Q &= c_{Q0} - x_1 & d c_Q &= -d x_1 \\ c_W &= c_{W0} - x_2 & d c_W &= -d x_2 \\ c_R &= 2 x_1 & d c_R &= 2 d x_1 \\ c_S &= x_2 & d c_S &= d x_2 \\ \Sigma c &= c_{A0} - x_1 - x_2 + c_{Q0} - x_1 + c_{W0} - x_2 + 2 x_1 + x_2 = c_0 - x_2 \end{aligned}$$

Z bilančních vztahů dosadíme do rychlostních rovnic:

$$\text{do rovnice [4]:} \quad + \frac{d x_1}{d \tau} = k_1 \cdot (c_{A0} - x_1 - x_2) \cdot (c_{Q0} - x_1) \quad [8]$$

$$\text{do rovnice [5]:} \quad + \frac{d x_2}{d \tau} = k_2 \cdot (c_{A0} - x_1 - x_2) \cdot (c_{W0} - x_2) \quad [9]$$

$$\text{do rovnice [6]:} \quad + \frac{2 d x_1}{2 d \tau} = k_1 \cdot (c_{A0} - x_1 - x_2) \cdot (c_{Q0} - x_1) \quad [10]$$

$$\text{do rovnice [7]:} \quad + \frac{d x_2}{d \tau} = k_2 \cdot (c_{A0} - x_1 - x_2) \cdot (c_{W0} - x_2) \quad [11]$$

Rychlostní rovnice [8] a [10] jsou stejné a rovněž rovnice [9] a [11] – proto není možno sledovat kinetiku reakce měřením koncentrací složek Q a R ani měřením koncentrací složek W a S.

Z rovnic [8] a [9], popř. [10] a [11] dostaneme vztah mezi přeměnami v první a druhé reakci a rychlostními konstantami:

$$\frac{d x_1}{d x_2} = \frac{k_1 \cdot (c_{A0} - x_1 - x_2) \cdot (c_{Q0} - x_1)}{k_2 \cdot (c_{A0} - x_1 - x_2) \cdot (c_{W0} - x_2)} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{(c_{Q0} - x_1)}{(c_{W0} - x_2)} \quad [12]$$

$$\frac{d x_1}{(c_{Q0} - x_1)} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{d x_2}{(c_{W0} - x_2)} \quad [13]$$

$$\ln \frac{c_{Q0} - x_1}{c_{Q0}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \ln \frac{c_{W0} - x_2}{c_{W0}} \quad [14]$$

Přeměny  $x_1$  a  $x_2$  vypočteme ze zadaného složení reakční směsi (30 mol.% Q a 28,5 mol.% S):

$$c_0 = 0,7 + 0,6 + 0,4 = 1,7 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\frac{c_S}{\Sigma c} = \frac{x_2}{c_0 - x_2} = 0,3 \quad , \quad x_2 = 0,3 \cdot 1,7 - 0,3 x_2 \quad \Rightarrow \quad x_2 = 0,3923 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\frac{c_Q}{\Sigma c} = \frac{c_{Q0} - x_1}{c_0 - x_2} = 0,285$$

$$\frac{0,6 - x_1}{1,7 - 0,3923} = 0,285 \quad \Rightarrow \quad x_1 = 0,2273 \text{ mol dm}^{-3}$$

Poměr rychlostních konstant je dán rovnicí [14]:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\ln \frac{c_{Q0} - x_1}{c_{Q0}}}{\ln \frac{c_{W0} - x_2}{c_{W0}}} = \frac{\ln \frac{0,6 - 0,2273}{0,6}}{\ln \frac{0,4 - 0,3923}{0,6}} = 0,109318$$

Pro výpočet hodnot jednotlivých rychlostních konstant využijeme údaje o hodnotě okamžité reakční rychlosti,  $dc_A/d\tau = -3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , v okamžiku, kdy koncentrace jednotlivých reakčních složek mají hodnoty

$$c_A = 0,7 - 0,3923 - 0,2273 = 0,0804 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_Q = 0,6 - 0,2273 = 0,3727 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_W = 0,4 - 0,3923 = 0,0077 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 \cdot c_A \cdot c_Q + k_2 \cdot c_A \cdot c_W$$

$$3,5 \cdot 10^{-3} = 0,109318 \cdot k_2 \cdot 0,0804 \cdot 0,3727 + k_2 \cdot 0,0804 \cdot 0,0077 = 0,0038948 \cdot k_2$$

$$k_2 = 0,89863 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

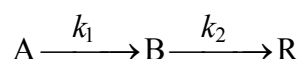
$$k_1 = 0,109318 \cdot 0,89863 = 0,098236 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



### 3.3 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 prvního řádu**, probíhající podle schématu



Předpokládáme, že počáteční koncentrace látky A je  $c_{A,0}$ , počáteční koncentrace meziproduktu B a produktu R jsou nulové. Z látkové bilance (přeměnu v první reakci označíme  $x_1$ , přeměnu v druhé reakci  $x_2$ )

$$c_A = c_{A0} - x_1, \quad c_B = x_1 - x_2, \quad c_R = x_2 \quad (3.63)$$

plyne, že v každém okamžiku je

$$\Sigma c = c_A + c_B + c_R = (c_{A0} - x_1) + (x_1 - x_2) + (x_2) = c_{A0} \quad (3.64)$$

Pro **změnu koncentrace látky A s časem** platí

$$-\frac{d c_A}{d \tau} = k_1 \cdot c_A, \quad \text{po integraci} \quad c_A = c_{A0} \cdot e^{-k_1 \tau} \quad (3.65)$$

kde  $c_{A0}$  a  $c_A$  jsou koncentrace látky A v čase  $\tau = 0$  a v čase  $\tau$ . Koncentrace výchozí látky klesá monotónně s časem a tento děj není v uvažovaném případě ovlivněn reakcemi, jež po něm následují.

Množství meziproduktu B nevzrůstá neomezeně, protože tato látka podléhá další přeměně. Pro **změnu koncentrace látky B s časem** platí

$$-\frac{d c_B}{d \tau} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B \quad (3.66)$$

Rovnice (4) představuje nehomogenní lineární diferenciální rovnici. Tuto rovnici vyřešíme metodou variace konstanty. Předpokládáme, že závislost  $c_B$  na čase bude mít stejný tvar jako řešení homogenní lineární diferenciální rovnice přiřazené rovnici (4)

$$c_B = M \cdot e^{-k_2 \tau} \quad (3.67)$$

Koeficient  $M$  je však neznámou funkcí času. Dosazením za  $c_A$  a  $c_B$  do (3.66) z rovnic (3.65) a (3.67)

$$-k_2 \cdot M \cdot e^{-k_2 \tau} + e^{-k_2 \tau} \cdot \frac{dM}{d\tau} = k_1 \cdot c_{A0} \cdot e^{-k_1 \tau} - k_2 \cdot M \cdot e^{-k_2 \tau} \quad (3.68)$$

získáme diferenciální rovnici

$$\frac{dM}{d\tau} = k_1 \cdot c_{A0} \cdot e^{(k_2 - k_1)\tau} \quad (3.69)$$

a jejím řešením  $M$  jako funkcí času:

$$M = \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot e^{(k_2 - k_1)\tau} + I \quad (3.70)$$

kde  $I$  je integrační konstanta. Tu určíme po dosazení do rovnice (3.67)

$$c_B = \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \tau} + I \cdot e^{-k_2 \tau} \quad (3.71)$$

s použitím počátečních podmínek  $\tau = 0$ ,  $c_{B0} = 0$ :

$$I = -\frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_2 - k_1} \quad (3.72)$$

Pro časovou závislost koncentrace meziprojektu B tedy platí vztah

$$c_B = \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}) \quad (3.73)$$

Koncentrace meziprojektu, která je na počátku nulová, nejprve vzrůstá a od určitého okamžiku začne klesat. Časová závislost koncentrace meziprojektu má tedy zřetelné maximum, jehož polohu zjistíme z podmínky

$$\frac{dc_B}{d\tau} = 0 \Rightarrow \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot (-k_1 \cdot e^{-k_1 \tau_{\max}} + k_2 \cdot e^{-k_2 \tau_{\max}}) = 0 \quad (3.74)$$

První člen tohoto vztahu je zjevně nenulový. Aby byla podmínka rovnosti splněna, musí tedy platit

$$-k_1 \cdot e^{-k_1 \tau_{\max}} + k_2 \cdot e^{-k_2 \tau_{\max}} = 0 \quad (3.75)$$

Odtud po úpravě vyplývá vztah pro čas, v němž nabude koncentrace meziprojektu maximální hodnoty

$$\tau_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \cdot \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (3.76)$$

Po dosazení tohoto výrazu do rovnice (3.73) získáme po úpravě

$$c_{B\max} = c_{A0} \cdot \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\left( \frac{k_2}{k_2 - k_1} \right)} \quad (3.77)$$

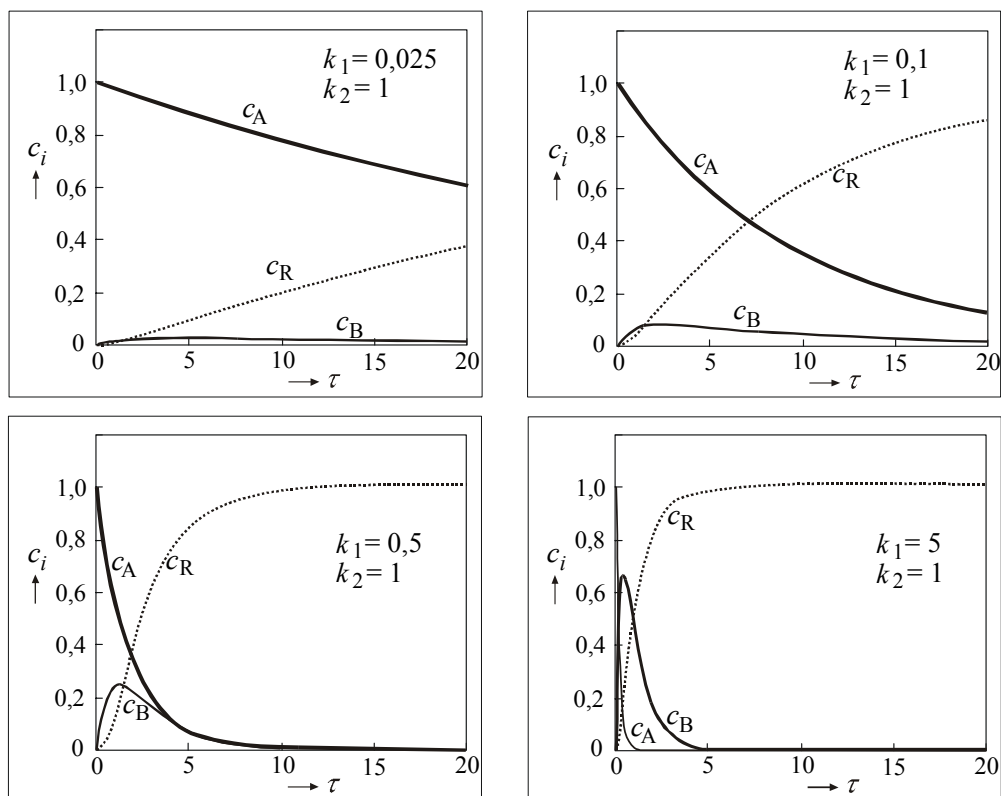
Konečný produkt se může objevit teprve tehdy, když se již vytvořilo určité množství meziprojektu; vzniká tedy po určité indukční periodě, která je pro tento druh reakcí typická a která je tím delší, čím je meziprojekt méně reaktivní. Na konci (po úplném zreagování výchozí látky) bude konečný produkt přítomen v koncentraci rovné počáteční koncentraci výchozí látky. Vztah pro **časovou závislost koncentrace produktu R** získáme z látkové bilance (3.64)

$$c_{A0} = c_A + c_B + c_R, \quad (3.78)$$

do níž dosadíme ze vztahů (3.64) a (3.73)

$$\begin{aligned} c_R &= c_{A0} - c_{A0} \cdot e^{-k_1 \tau} - \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1 \cdot c_{A0}}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \\ &= c_{A0} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \cdot e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \right] \\ &= c_{A0} \cdot \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \cdot e^{-k_1 \tau} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 \tau} \right) \end{aligned} \quad (3.79)$$

**Obr. 3-4** uvádí křivky koncentračních závislostí A, B a R, vypočtené pro  $c_{A0} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $k_2 = 1 \text{ s}^{-1}$  a různé hodnoty  $k_1$ . Je patrné, že maximum na křivce  $c_B(\tau)$  je tím větší, čím rychlost tvorby meziprojektu převyšuje rychlost jeho rozkladu.



Obr. 3-4 Následné 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 (viz dále). 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 podle rovnice (3.77) zanedbatelně malá (viz též obr. 3-4, graf vlevo nahoře). Z rovnice (3.76) vyplývá, že poloha maxima bude 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  $k_2 \gg k_1$ , přechází rovnice (3.79) na tvar

$$c_R = c_{A0} \cdot (1 - e^{-k_1 \tau}), \quad (3.80)$$

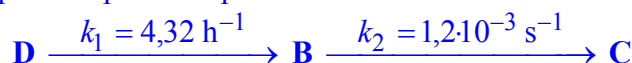
který představuje časovou závislost koncentrace produktu jednosměrné reakce prvního řádu s rychlostní konstantou  $k_1$ . Tvorba výsledného produktu R je tedy určena kinetikou prvního, tj. pomalejšího děje. Ten je tedy v tomto případě řídicím krokem. V opačném případě, když  $k_2 \ll k_1$ , dostaneme z rovnice (3.79) vztah

$$c_R = c_{A0} \cdot (1 - e^{-k_2 \tau}), \quad (3.81)$$

který popisuje výsledný reakční průběh opět pomocí kinetiky pomalejšího, v tomto případě druhého děje. Rovnice (3.80) a (3.81) ukazují, jaké zjednodušení přináší aproximace řídicího kroku. Plného uplatnění docházejí obě tyto aproximace zvláště při řešení složitějších reakčních schémat, kde výsledné zjednodušení často představuje podmínku řešitelnosti celé soustavy.

### Příklad 3-5 Následné reakce

V acetonovém roztoku probíhá při 30°C proces



Na počátku je ve 200 cm<sup>3</sup> roztoku obsaženo 12,36 g výchozí látky D ( $M = 206 \text{ g mol}^{-1}$ ) a 0,09 g meziproductu B ( $M = 150 \text{ g mol}^{-1}$ ).

- (a) Kdy je vhodné přerušit reakci, abychom získali maximální množství B a kolik gramů B takto získáme?
- (b) Jaké je při teplotě 30°C složení reakční směsi (v mol.%) po 25 minutách od počátku reakce?
- (b) Aktivační energie první reakce má hodnotu 26,3 kJ mol<sup>-1</sup>, pro aktivační energie druhé reakce byla nalezena hodnota 13,087 kcal mol<sup>-1</sup>. Zjistěte složení reakční směsi při teplotě 40°C po 25 minutách od počátku reakce, vycházíme-li ze stejné počáteční směsi jako v případě (a).

#### Řešení:

*Bilance:*

$$c_D = c_{D0} - x_1 \quad , \quad c_{D0} = \frac{12,36}{206 \cdot 200 \cdot 10^{-3}} = 0,3 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_B = c_{B0} + x_1 - x_2 \quad , \quad c_{B0} = \frac{0,09}{150 \cdot 200 \cdot 10^{-3}} = 0,003 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c_C = c_{C0} + x_2 \quad , \quad c_{C0} = 0$$


---


$$\Sigma c = c_D + c_B + c_C = c_{D0} - x_1 + c_{B0} + x_1 - x_2 + x_2 = c_{D0} + c_{B0} = 0,303 \text{ mol dm}^{-3}$$

(a)  $T = 303,15 \text{ K}$  , rychlostní konstanty:  $k_1 = 4,32 \text{ h}^{-1} = \frac{4,32}{3600} \text{ h}^{-1} = 0,0012 \text{ s}^{-1} = k_2 = k$

Pro případ, že obě rychlostní konstanty mají stejnou hodnotu, platí vztahy (odst. 9.7.4)

$$c_D = c_{D0} \cdot e^{-k \cdot \tau} \quad [1]$$

$$c_B = (c_{B0} + k \cdot c_{A0} \cdot \tau) \cdot e^{-k \cdot \tau} \quad [2]$$

$$\tau_{\max} = \frac{c_{D0} - c_{B0}}{k \cdot c_{D0}} \quad [3]$$

$$c_{B\max} = c_{D0} \cdot \exp\left(\frac{c_{B0} - c_{D0}}{c_{D0}}\right) \quad [4]$$

$$c_C = c_{D0} + c_{B0} + c_{C0} - c_D - c_B \quad [5]$$

V čase  $\tau_{\max}$  (rovnice [3])

$$\tau_{\max} = \frac{0,3 - 0,003}{0,0012 \cdot 0,3} = 825 \text{ s}$$

dosáhne koncentrace meziproductu maximální hodnoty, (vztah [4])

$$c_{B\max} = 0,3 \cdot \exp\left(\frac{0,003 - 0,3}{0,3}\right) = 0,11147 \text{ mol dm}^{-3} \quad ,$$

tj. v objemu  $V = 200 \text{ cm}^3$  získáme

$$m_{B\max} = c_{B\max} \cdot V \cdot M = 0,11147 \cdot 200 \cdot 10^{-3} \cdot 150 = 3,344 \text{ g}$$

$$(b) T = 303,15 \text{ K} \quad , \quad \tau = 25 \text{ min} \quad , \quad \Sigma c = 0,3 + 0,003 = 0,303 \text{ mol dm}^{-3}$$

Pro koncentraci B platí rovnice [1]

$$c_D = 0,3 \cdot e^{(-1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 60)} = 0,04959 \text{ mol dm}^{-3} \dots\dots\dots 100 \cdot \frac{0,0496}{0,303} = 16,366 \text{ mol.\% D}$$

Koncentraci meziprojektu vypočteme z rovnice [2]

$$c_B = (0,003 + 0,0012 \cdot 0,3 \cdot 25 \cdot 60 \cdot e^{(-1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 60)}) =$$

$$= 0,09226 \text{ mol dm}^{-3} \dots\dots\dots 100 \cdot \frac{0,08976}{0,303} = 30,449 \text{ mol.\% D}$$

a pro koncentraci produktu z bilance plyne vztah [5]:

$$c_C = 0,3 + 0,003 - 0,0496 - 0,09226 = 0,16115 \text{ mol dm}^{-3} \dots\dots 100 \cdot \frac{0,16115}{0,303} = 53,185 \text{ mol.\% D}$$

$$(c) T' = 313,15 \text{ K} \quad , \quad E_1^* = 26,3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad , \quad E_2^* = 13,087 \cdot 4,184 = 54,756 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Teplotní závislost rychlostních konstant: Arrheniova rovnice

$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{E^*}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right)$$

$$k_1' = k \cdot \exp \left[ \frac{E_1^*}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \right] = 0,0012 \cdot \exp \left[ \frac{26\,000}{8,314} \cdot \left( \frac{1}{303,15} - \frac{1}{313,15} \right) \right] = 1,6682 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2' = k \cdot \exp \left[ \frac{E_2^*}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \right] = 0,0012 \cdot \exp \left[ \frac{54\,756}{8,314} \cdot \left( \frac{1}{303,15} - \frac{1}{313,15} \right) \right] = 2,4015 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Při  $T'$  nemají rychlostní konstanty stejnou hodnotu, platí vztahy (3.65), (3.73) a (3.78) (viz také odst. 9.7.1). Pro okamžité koncentrace jednotlivých složek dostaneme

$$c_D = 0,3 \cdot e^{(-1,6682 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 60)} = 0,02457 \text{ mol dm}^{-3} \dots\dots\dots 100 \cdot \frac{0,02457}{0,303} = 8,109 \text{ mol.\% D}$$

$$c_B = c_{B0} \cdot e^{-k_2 \cdot \tau} + c_{A0} \cdot \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot \left( e^{-k_1 \cdot \tau} - e^{-k_2 \cdot \tau} \right) = 0,003 \cdot e^{(-2,4015 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 60)} +$$

$$+ 0,3 \cdot \frac{1,6682 \cdot 10^{-3}}{2,4015 \cdot 10^{-3} - 1,6682 \cdot 10^{-3}} \cdot \left( e^{(-1,6682 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 60)} - e^{(-2,4015 \cdot 10^{-3} \cdot 25 \cdot 60)} \right)$$

$$c_B = 0,03737 \text{ mol dm}^{-3} \dots\dots\dots 100 \cdot \frac{0,03737}{0,303} = 12,333 \text{ mol.\% D}$$

$$c_C = 0,3 + 0,003 - 0,02457 - 0,03737 = 0,24106 \text{ mol dm}^{-3} \dots\dots 100 \cdot \frac{0,24106}{0,303} = 79,558 \text{ mol.\% D}$$

Při zvýšení teploty z 30 na 40°C se zvýší podíl konečného produktu a zmenší se množství meziprojektu.