# Simultánní a následné chemické reakce

V případě simultánních chemických reakcí předpokládáme, že v systému probíhají minimálně dvě chemické reakce.

**Paralelní či bočné chemické reakce.** V případě dvou chemických reakcí I. řádu předpokládáme reakční schéma

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{R}\,, \qquad \mathrm{A} \xrightarrow{k_2} \mathrm{S}\,. \tag{8.37}$$

Pro rychlosti úbytku látky A a přírůstky produktů R a S platí rovnice

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}\tau} = (k_1 + k_2)c_\mathrm{A}\,, \quad \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{R}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_\mathrm{A}\,, \quad \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{S}}{\mathrm{d}\tau} = k_2 c_\mathrm{A}\,. \tag{8.38}$$

Pro koncentrace látek v čase $\tau$ platí

$$c_\mathrm{A} = c_{\mathrm{A}0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\,, \tag{8.39}$$

$$c_\mathrm{R} = c_{\mathrm{R}0} + c_{\mathrm{A}0}\frac{k_1}{k_1 + k_2}\{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\}\,, \tag{8.40}$$

$$c_\mathrm{S} = c_{\mathrm{S}0} + c_{\mathrm{A}0}\frac{k_2}{k_1 + k_2}\{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\}\,, \tag{8.41}$$

kde $c_{\mathrm{A}0}$, $c_{\mathrm{R}0}$, $c_{\mathrm{S}0}$ jsou počáteční koncentrace látek A, R a S.

V případě dvou chemických reakcí II. řádu předpokládáme reakční schéma

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{k_1} \mathrm{R}\,, \qquad \mathrm{A} + \mathrm{B} \xrightarrow{k_2} \mathrm{S}\,. \tag{8.42}$$

Pro rychlosti úbytků látek A a B a přírůstků produktů platí

$$-\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{A}}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}(x_1 + x_2)}{\mathrm{d}\tau} = (k_1 + k_2)c_\mathrm{A}c_\mathrm{B}\,, \tag{8.43}$$

$$\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{R}}{\mathrm{d}\tau} = k_1 c_\mathrm{A} c_\mathrm{B}\,, \qquad \frac{\mathrm{d}c_\mathrm{S}}{\mathrm{d}\tau} = k_2 c_\mathrm{A} c_\mathrm{B}\,. \tag{8.44}$$

Koncentrace látek v čase $\tau$ je možno vyjádřit relacemi

$$
\begin{aligned}
x &= x_1 + x_2 = c_{A0}c_{B0}\frac{Z-1}{Zc_{A0}-c_{B0}}\,, && (8.45)\\
Z &= \exp[(k_1+k_2)(c_{A0}-c_{BA0})\tau]\,, && (8.46)\\
c_A &= c_{A0} - x = c_{A0} - c_{A0}c_{B0}\frac{Z-1}{Zc_{A0}-c_{B0}}\,, \qquad c_B = c_{B0} - x\,, && (8.47)\\
c_S &= c_{S0} - x = c_{S0} + \frac{k_2}{k_1+k_2}c_{A0}c_{B0}\frac{Z-1}{Z\,c_{A0}-c_{B0}}\,, && (8.48)\\
c_R &= c_{R0} + \frac{k_1}{k_1+k_2}c_{A0}c_{B0}\frac{Z-1}{Z\,c_{A0}-c_{B0}}\,. && (8.49)
\end{aligned}
$$

U mechanismů (8.37) a (8.42) platí tzv. Wegscheiderův princip

$$
\frac{\Delta c_S}{\Delta c_R} = \frac{k_2}{k_1} \neq f(\tau)\,, \tag{8.50}
$$

který se uplatňuje pokud probíhající reakce jsou stejného řádu.

**Protisměrné či vratné chemické reakce.** V tomto případě budeme v systému uvažovat následující reakce:

$$
1)\quad \mathrm{A} \underset{k_2(\mathrm{I.\ řád})}{\overset{k_1(\mathrm{I.\ řád})}{\rightleftharpoons}} R \qquad\qquad 2)\quad A+B \underset{k_2(\mathrm{II.\ řád})}{\overset{k_1(\mathrm{II.\ řád})}{\rightleftharpoons}} R+S \tag{8.51}
$$

Pokud uvažujeme první variantu v (8.51) platí následující rychlostní rovnice

$$
-\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{dc_R}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1c_A - k_2c_R = k_1(c_{A0}-x) - k_2(c_{R0}+x)\,. \tag{8.52}
$$

Po integraci získáme

$$
\begin{aligned}
x &= \frac{k_1c_{A0}-k_2c_{R0}}{k_1+k_2}\,\{1-\exp[-(k_1+k_2)\tau]\}\,, && (8.53)\\
c_A &= c_{A0} - x, \qquad c_R = c_{R0} + x\,. && (8.54)
\end{aligned}
$$

kde $c_{A0}$ a $c_{R0}$ jsou počáteční koncentrace látek A a R.

V rovnováze platí $dx/d\tau = 0$ a pro rovnovážnou hodnotu $x = x_r$ dostaneme

$$
x_r = \frac{k_1c_{A0}-k_2c_{R0}}{k_1+k_2} = \frac{Kc_{A0}-c_{R0}}{K+1}\,, \tag{8.55}
$$

kde

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_R^\infty}{c_A^\infty} \tag{8.56}$$

je rovnovážná konstanta první reakce (8.51). V rovnovážném stavu, tj. v čase $\tau \to \infty$ jsou koncentrace látek A a R dány výrazy

$$c_A^\infty = c_{A0} - x_r = (c_{A0} + c_{R0})\,\frac{k_2}{k_1 + k_2}\,, \qquad c_R^\infty = c_{R0} + x_\tau = (c_{A0} + c_{R0})\,\frac{k_1}{k_1 + k_2}\,. \tag{8.57}$$

U druhé rovnice (8.51) dostáváme obecně integrovatelné, avšak relativně komplikované vztahy (až na některé zvláštní výjimky - jednou z nich je případ řešený v příkladu 8.5.11), které dále nebudeme aplikovat. Rovnovážný stav je jednodušší určit postupy, které byly probírány v kapitole o chemické rovnováze.

**Následné reakce.** Dále budeme uvažovat v systému následující reakční schéma

$$\mathrm{A} \quad \overset{k_1,\ \mathrm{I.\ řád}}{\longrightarrow} \quad \mathrm{B} \quad \overset{k_2,\ \mathrm{I.\ řád}}{\longrightarrow} \quad C\,. \tag{8.58}$$

Rychlosti úbytku či přírustku reagujících látek jsou dány rovnicemi

$$-\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A\,, \quad \frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_A - k_2 c_B\,, \quad \frac{dc_C}{d\tau} = k_1 c_B\,. \tag{8.59}$$

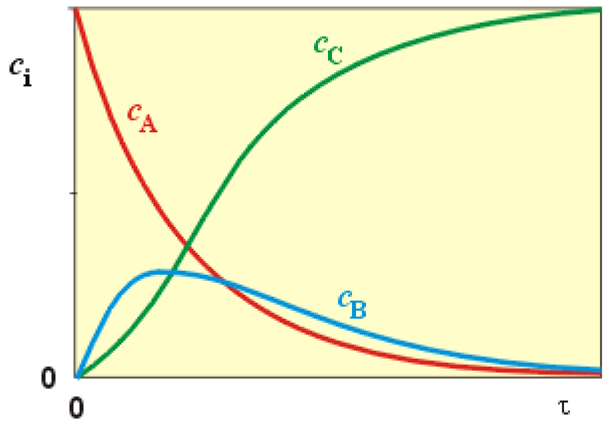
Pro koncentrace látek A, B a C dostaneme následující relace (platí pro $c_{B0} = c_{C0} = 0$)

$$c_A = c_{A0} \exp(-k_1\tau)\,, \tag{8.60}$$

$$c_B = c_{A0} \frac{k_1}{k_2 - k_1} \left[\exp(-k_1\tau) - \exp(-k_2\tau)\right]\,, \tag{8.61}$$

$$c_C = c_{A0} \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1}\exp(-k_1\tau) + \frac{k_1}{k_2 - k_1}\exp(-k_2\tau)\right]\,. \tag{8.62}$$

Průběh $c_A$, $c_B$ a $c_C$ v závislosti na čase je na uvedeném obrázku.




Pro extrém u koncentrace meziproduktu B platí

$$\tau_{\text{max.}} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}, \qquad c_{\text{B,max.}} = c_{\text{A0}} \left(k_2/k_1\right)^{k_2/(k_1-k_2)} . \tag{8.63}$$