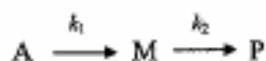


ČISTĚ NÁSLEDNÉ ELEMENTÁRNÍ REAKCE



Exaktní řešení.

- Zánik reaktantu A plně popisuje snadno integrovatelná rychlostní rovnice:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \quad \Rightarrow \quad [A] = [A]_0 \exp(-k_1 t) \quad (i)$$

- Změny [M] v průběhu reakce popisuje diferenciální rovnice:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_1[A] - k_2[M] = k_1[A]_0 \exp(-k_1 t) - k_2[M] \quad (ii)$$

vznik zánik po dosazení za [A] z rovn. (i)

Nejprve řešíme rovnici: $d[M]/dt + k_2[M] = 0$ ("rovnice bez pravé strany") s tím, že získaná integrační konstanta C je funkcí času t :

$$[M] = C \exp(-k_2 t) \quad \Rightarrow \quad \frac{d[M]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \exp(-k_2 t) - k_2 C \exp(-k_2 t)$$

Tyto vztahy pro $[M]$ a $d[M]/dt$ dosadíme do výchozí diferenciální rovnice (II), kterou potom řešíme pro C :

$$\frac{d[C]}{dt} \exp(-k_2 t) - k_2 C \exp(-k_2 t) = k_1 [A]_0 \exp(-k_1 t) - k_2 C \exp(-k_2 t)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1 [A]_0 \exp[(k_2 - k_1)t] \Rightarrow$$

$$C = C_0 + \frac{k_1 [A]_0 \exp[(k_2 - k_1)t]}{k_2 - k_1} \quad \text{pro } k_2 \neq k_1$$

$$C = C_0 + k [A]_0 t \quad \text{pro } k_2 = k_1 = k$$

Za C dosadíme do vztahu pro $[M]$:

$$[M] = C_0 \exp(-k_2 t) + \frac{k_1 [A]_0 \exp(-k_1 t)}{k_2 - k_1} \quad \text{pro } k_2 \neq k_1$$

$$[M] = C_0 \exp(-k t) + k [A]_0 t \exp(-k t) \quad \text{pro } k_2 = k_1 = k$$

Aplikací okrajové podmínky: $[M] = 0$ pro $t = 0$ dostaneme vztahy pro integrační konstantu: $C_0 = -k_1 [A]_0 / (k_2 - k_1)$ pro $k_2 \neq k_1$ a $C_0 = 0$ pro $k_2 = k_1 = k$, a tím i konečné exaktní rovnice pro závislost $[M]$ na reakční době:

$$[M] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad \text{pro } k_2 \neq k_1 \quad \text{(iii)}$$

$$[M] = k [A]_0 t \exp(-k t) \quad \text{pro } k_2 = k_1 = k \quad \text{(iv)}$$

- Rovnice pro časovou závislost $[P]$ získáme buď: a) řešením diferenciální rovnice $d[P]/dt = k_2 [M]$ po dosazení za $[M]$, nebo b) dosazením za $[A]$ a $[M]$ do rovnice vyplývající ze stechiometrické vazby mezi reakčními složkami: $[P] = [A]_0 - [A] - [M]$; výsledek je vždy stejný:

$$[P] = [A]_0 \frac{1 - [k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)]}{k_2 - k_1} \quad \text{pro } k_2 \neq k_1 \quad \text{(v)}$$

$$[P] = [A]_0 \{1 - (1 + k t) \exp(-k t)\} \quad \text{pro } k_2 = k_1 = k \quad \text{(vi)}$$