ČISTĚ NÁSLEDNÉ ELEMENTÁRNÍ REAKCE

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{M} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P}$$

Exaktní řešení.

- Zánik reaktantu A plně popisuje snadno integrovatelná rychlostní rovnice:

$$-\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{A}] \quad \Rightarrow \quad \mathbf{[A] = [A]_0 \cdot exp(-}\boldsymbol{k_1 \cdot t}\mathbf{)} \qquad \text{(i)}$$

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

$$\frac{\mathrm{d[M]}}{\mathrm{d}t} = \underbrace{k_1[\mathrm{A}]}_{\text{vznik}} - \underbrace{k_2[\mathrm{M}]}_{\text{zánik}} = \underbrace{k_1 \cdot [\mathrm{A}]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) - k_2 \cdot [\mathrm{M}]}_{\text{po dosazení za [A] z rovn. (i)}} \qquad \text{(ii)}$$

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

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

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

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

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

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

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

Za C dosadíme do vztahu pro [M]:

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

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

Aplikací okrajové podmínky: [M] = 0 pro t = 0 dostaneme vztahy pro integrační konstantu: $C_0 = -k_1\cdot[\mathrm{A}]_0/(k_2-k_1)$ 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:

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

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

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

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

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