

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Dosud jsme se zabývali odvozováním rychlostních rovnic ze známých reakčních mechanismů. V praxi jsme však většinou postaveni před opačný problém: experimentálně zjistit rychlostní rovnici chemické reakce, zjistit nebo na základě analogických reakcí odhadnout možné meziprodukty, prozkoumat vliv reakčních podmínek na rychlost reakce atd. (viz úvod kap. 1), a na základě těchto informací pak navrhnout reakční mechanismus studované reakce, který je konformní s experimentální rychlostní rovnicí.

Vlastní chemicko-kinetické experimenty spočívají ve stanovení konverzních křivek všech detekovatelných reaktantů, meziproductů a produktů nebo přímo reakčních rychlostí za definovaných reakčních podmínek. Jelikož cílem těchto experimentů jsou kinetické charakteristiky chemických reakcí, je nutné provádět je tak, aby průběh studované reakce byl co nejméně ovlivňován nechemickými faktory, zejména nedefinovanými transporty hmoty a energie uvnitř reakční soustavy a mezi soustavou a jejím okolím. Proto k základním kinetickým experimentům používáme výhradně reaktory, které se co nejvíce blíží k jednomu ze tří základních typů ideálních izotermických reaktorů:

- izotermický, dokonale promíchávaný vsádkový (uzavřený) reaktor;
- izotermický, trubkový reaktor s pístovým tokem reakční směsi;
- izotermický, dokonale promíchávaný průtokový reaktor.

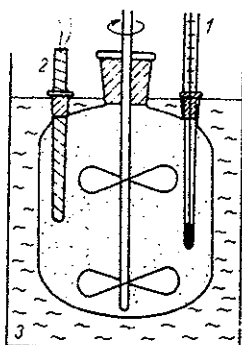
Jednoznačnost a jednoduchost vyhodnocení dějů probíhajících v ideálních reaktorech jsou natolik významné, že jiné typy reaktorů se k základním kinetickým studiím běžných reakcí používají jen zřídka. Výjimkou jsou studie velmi rychlých reakcí, pro které byly vyvinuty speciální metody, při nichž je vlastním reaktorem obvykle květa spektroskopického přístroje nebo oblast fázového rozhraní pracovní elektrody, která spolu s referentní elektrodou tvoří galvanický článek.

#### 3.1 DOKONALE PROMÍCHÁVANÝ VSÁDKOVÝ REAKTOR

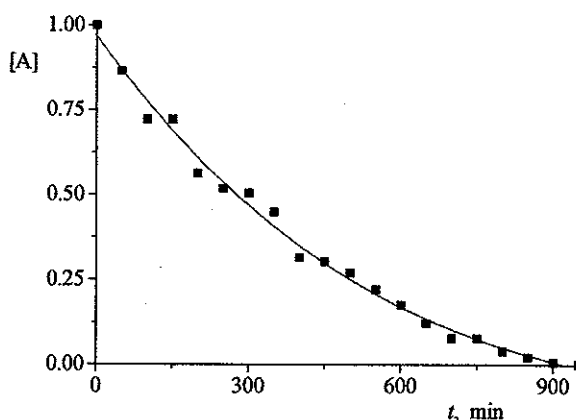
Je to nejběžnější a konstrukčně nenáročný typ reaktoru. V podstatě se jedná o termostatovanou nádobu naplněnou reakční směsí a opatřenou účinným míchadlem, zajišťujícím jednotné složení směsi v celém objemu reaktoru, a případně též vhodnými detektory složení reakční směsi (obr. 3-1). Je-li to možné, detekujeme složení reakční směsi průběžně, např. elektrochemicky, spektroskopicky, prostřednictvím detekce změn indexu lomu apod.; to je tzv. **kontinuální metoda**. V ostatních případech z reakční směsi průběžně odebíráme malé vzorky, které analyzujeme mimo reaktor: **diskontinuální metoda**. Tehdy je nutné zajistit, aby během doby od odběru vzorku do ukončení jeho analýzy nedošlo k významné změně složení reakční směsi (tj. změně převyšující experimentální chyby použitých analytických metod).

Výsledkem experimentu ve vsádkovém reaktoru jsou: (i) při kontinuální metodě konverzní křivky, (ii) při diskontinuální metodě uspořádané dvojice hodnot koncentrace - reakční

doba, pro reaktanty, produkty, vedlejší produkty a meziprodukty (pro ty jen vzácně). Tyto závislosti pak vyhodnocujeme dále uvedenými metodami.



**Obr. 3-1.** Schéma vsádkového reaktoru: 1 teploměr; 2 detektor analyzátoru; 3 termostatovaná lázeň



**Obr. 3-2.** Příklad konverzní křivky získané proložením experimentálních bodů polynomem 3. stupně.

První akcí při vyhodnocování dat získaných diskontinuální metodou je vynesení experimentálních bodů do grafu (obr. 3-2) pro ověření plynulosti změn složení reakční směsi s časem. Případně pozorované velké diskontinuity bývají z 99 % způsobeny chybami analytického stanovení a lze je vyřadit, nicméně, je třeba to prověřit.

**INTEGRÁLNÍ METODA** (*integration method*) je použitelná především pro reakce s jednoduchými rychlostními rovnicemi typu:

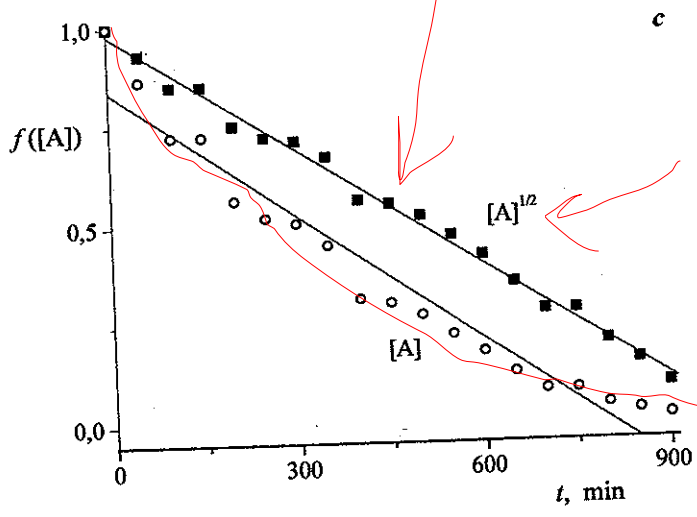
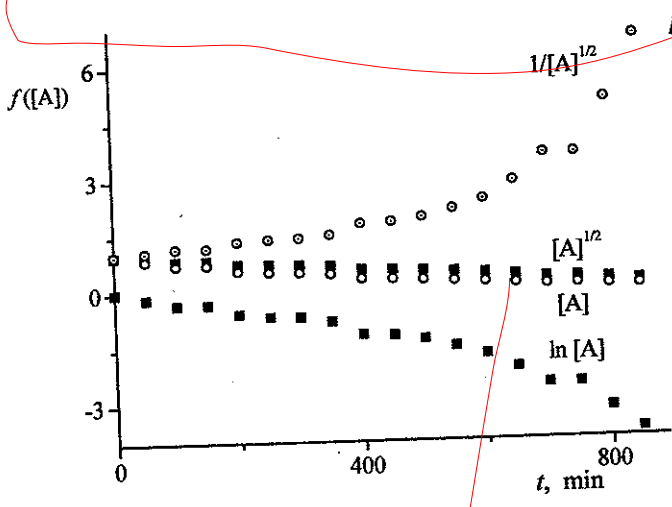
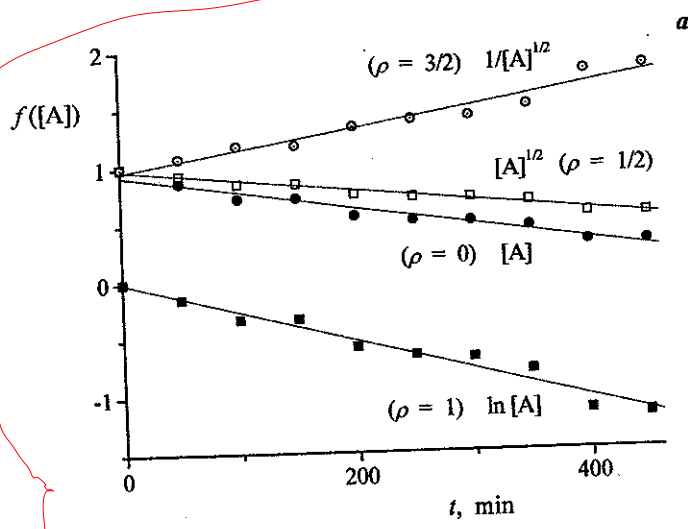
$$v = k \cdot [A]^\alpha$$

nebo

$$v = k \cdot [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

tj. pro reakce, jimž lze přisoudit reakční řád. Metoda spočívá v porovnávání ("fitování") experimentálních konverzních křivek se vztahy získanými integrací rychlostních rovnic uvedeného typu. Nejběžnější z těchto vztahů jsou uvedeny v Tab. 3-1. Tato porovnávání lze velmi efektivně provádět pomocí tabulkových kalkulátorů.

Záludností integrální metody je její nejednoznačnost v případech, když experimentální data nepokrývají velký koncentrační rozsah. Takový příklad je ukázán v obr. 3-3a, kde jsou experimentální body reakce  $A \rightarrow \text{produkty}$ , získané v poměrně velkém koncentračním rozsahu od  $[A]_0$  do  $0,3 [A]_0$ , vyneseny ve tvarech odpovídajících čtyřem různým rychlostním rovnicím (řády 0, 1/2, 1 a 3/2). Všechny čtyři závislosti jsou "stejně dobře" lineární, takže nelze rozhodnout, která z nich je ta správná. To se ukáže až po získání údajů o koncentracích při vyšších stupních konverze: (i) z obr. 3-3b je zřejmé, že reakční řady 1 a 3/2 lze vyloučit, neboť odpovídající závislosti,  $1/[A]^{1/2}$  vs.  $t$  a  $\ln[A]$  vs.  $t$ , jsou při vyšších konverzích silně nelineární; (ii) detail ukázaný na obr. 3-3c pak ukazuje, že se jedná o reakci s řádem vůči  $[A]$  rovným 1/2.



Obr. 3-3. Ukázka zpracování konverzní křivky integrální metodou: *a*) data v rozsahu od  $[A]_0$  do  $0,3 [A]_0$  zpracovaná podle vztahů pro reakce s řádem:  $3/2$  ( $1/[A]^{1/2} \sim t$ ),  $1$  ( $\ln [A] \sim t$ ),  $1/2$  ( $[A]^{1/2} \sim t$ ) a  $0$  ( $[A] \sim t$ ); *b*) stejné závislosti pro data v rozsahu od  $[A]_0$  do  $0,1 [A]_0$ ; *c*) jako *b*, detail pro rozhodnutí mezi řády  $0$  a  $1/2$ ; nulový řád nevyhovuje: přímka nejde do  $[A]_0$  a má jasně nižší regresní koeficient.

Tabulka 3-1. Integrované rychlostní rovnice a zlomkové časy reakce pro chemické reakce typu  $aA + bB \longrightarrow pP + qQ$ .

Diferenciální rovnice	Integrovaná rovnice	Poločas $t_{1/2}$	Zlomkový čas $t_{1/y}$
$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = k$	$c_A = c_A^0 - akt$	$\frac{c_A^0}{2ak}$	$\frac{c_A^0}{yak}$
$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = kc_A$	$\ln c_A = \ln c_A^0 - akt$	$\frac{\ln 2}{ak}$	$\frac{\ln\{y/(y-1)\}}{ak}$
$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2$	$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_A^0} + akt$	$\frac{1}{akc_A^0}$	$\frac{1}{(y-1)akc_A^0}$
$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^3$	$\frac{1}{c_A^2} = \frac{1}{(c_A^0)^2} + 2akt$	$\frac{3}{2ak(c_A^0)^2}$	$\frac{\{y/(y-1)\}^2 - 1}{2ak(c_A^0)^2}$
$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^n$	$\frac{1}{c_A^{(n-1)}} = \frac{1}{(c_A^0)^{(n-1)}} + (n-1)kt$	$\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1)ak(c_A^0)^{(n-1)}}$	$\frac{\{y/(y-1)\}^{(n-1)} - 1}{(n-1)ak(c_A^0)^{(n-1)}}$

viz  
dále

Diferenciální rovnice	Integrovaná rovnice	Poločas $t_{1/2}$ pro A
$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B$	$\ln \frac{c_A}{c_B} = \ln \frac{c_A^0}{c_B^0} + (bc_A^0 - ac_B^0)kt$	$\frac{\ln(2 - bc_A^0 / ac_B^0)}{k(ac_B^0 - bc_A^0)}$
$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 c_B$	$\frac{1/c_A - 1/c_A^0}{ac_B^0 - bc_A^0} + \frac{b \ln(c_A c_B^0 / c_A^0 c_B)}{(ac_B^0 - bc_A^0)^2} = kt$	$\frac{1}{k c_A^0 (ac_B^0 - bc_A^0)} - \frac{b \ln(2 - bc_A^0 / ac_B^0)}{k (ac_B^0 - bc_A^0)^2}$
$-\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = kc_A c_P$	$\ln \frac{c_A}{c_P} = \ln \frac{c_A^0}{c_P^0} - k(ac_P^0 + pc_A^0)kt$	$\frac{\ln(2 + pc_A^0 / ac_P^0)}{k(ac_P^0 + bc_A^0)}$ (autokatalyzovaná reakce)

**METODA ZLOMKOVÉHO ČASU REAKCE** (*fractional lifetime method*), nejčastěji aplikovaná jako **METODA POLOČASU** (*half-life method*). Zlomkový čas reakce,  $t_{1/y}$ , je definován jako doba, během níž koncentrace reaktantu  $[A]$ , který není v reakční směsi ve stechiometrickém přebytku, klesne ze zvolené výchozí hodnoty  $[A]_v$  na hodnotu  $(1 - 1/y) \cdot [A]_v$ , tj., poklesne o hodnotu  $(1/y) \cdot [A]_v$ . Jinak řečeno, během doby  $t_{1/y}$  zanikne  $1/y$ -tina reaktantu A přítomného v reakční směsi na počátku měření  $t_{1/y}$ , neboli, uskuteční se  $1/y$ -tina totální konverze reaktantu A vztaheno na  $[A]_v$ :

- poločas reakce,  $t_{1/2}$ , je doba, během které se výchozí koncentrace reaktantu A sníží o polovinu, tj. z hodnoty  $[A]_v$  na hodnotu  $[A]_v/2$  (reakce proběhne z jedné poloviny);
- třetinový čas reakce je doba, během které se výchozí koncentrace reaktantu A sníží o jednu třetinu, tj. z hodnoty  $[A]_v$  na hodnotu  $2[A]_v/3$  (reakce proběhne z jedné třetiny);
- pětinnový čas reakce je doba, během které se výchozí koncentrace reaktantu A sníží o jednu pětinu, tj. z hodnoty  $[A]_v$  na hodnotu  $4[A]_v/5$  (reakce proběhne z jedné pětiny).

Jako výchozí hodnotu  $[A]_v$  můžeme volit libovolnou hodnotu  $[A]$ , pro kterou ještě na konverzní křivce nalezneme odpovídající hodnotu  $(1 - 1/y) \cdot [A]_v$ . Nejsme omezeni jen na počáteční hodnotu  $[A]_0$ , která ani nemusí být spolehlivá: v počáteční fázi, kdy se mísí reaktanty a ustavují stacionární stavy a předřazené dílčí rovnováhy, může kinetika reakce být jiná než v následujícím stabilizovaném stádiu.

Vztahy pro  $t_{1/y}$  odvodíme z integrovaných rychlostních rovnic, jejich algebraickou úpravou po dosazení:  $t = t_{1/y}$ ,  $[A]_0 = [A]_v$  a  $[A] = (1 - 1/y) \cdot [A]_v$ . Vztahy pro zlomkové časy a poločasy kineticky jednoduchých reakcí jsou uvedeny v Tab. 3-1.

**Příklad: odvození vztahu pro  $t_{1/y}$  pro reakci s řádem  $\rho = 1/2$ .**

- Rychlostní rovnice reakce polovinového řádu je:  $-(1/a) d[A]/dt = k[A]^{1/2}$ . Po separaci proměnných:  $-d[A]/[A]^{1/2} = a \cdot k \cdot dt$  a integraci dostaneme vztah (viz. též obr. 3-2 a Tab. 3-1):

$$[A]^{1/2} = [A]_0^{1/2} - a \cdot k \cdot t / 2$$

- Do integrované rovnice dosadíme výše uvedené vztahy a vyjádříme  $t_{1/y}$ :

$$[A]_v^{1/2} \cdot (1 - 1/y)^{1/2} = [A]_v^{1/2} - (a/2) \cdot k \cdot t_{1/y}$$

$$t_{1/y} = 2 \cdot [A]_v^{1/2} \{1 - (1 - 1/y)^{1/2}\} / (a \cdot k)$$

Při vyhodnocování konverzních křivek metodou zlomkových časů postupujeme takto:

- zvolíme si hodnotu  $y$ ;
- z konverzní křivky odečteme časy  $t_{1/y}$  pro sérii výchozích hodnot  $[A]_v$ , popř. i  $[B]_v$ ;
- zjistíme, jak závisí  $t_{1/y}$  na  $[A]_v$  (popř.  $[B]_v$ ), k čemuž obvykle používáme logaritmickou závislost odvozenou z rovnice pro zlomkový čas reakce  $n$ -tého řádu (Tab. 3-1):

$$\log t_{1/y} = \log \left\{ \left[ \frac{y}{y-1} \right]^{(n-1)} - 1 \right\} / (n-1) \cdot a \cdot k + (1-n) \cdot [A]_v \quad (3-1)$$

- ze směrnice této závislosti vypočteme řád reakce  $n$ ;
- z úseku této závislosti,  $u$ , vypočteme hodnotu experimentální rychlostní konstanty  $k$ :

$$k = \{[y/(y-1)]^{(n-1)} - 1\} / [(n-1) \cdot a \cdot e^u] \quad (3-2)$$

**Příklad: Vyhodnocení dat z obr. 3-2 metodou zlomkového času reakce**

- Pro vyhodnocení zvolíme metodu poločasu,  $y = 2$ , a metodu pětinnového času,  $y = 5$ .
- Na konverzní křivce proložené experimentálními body zvolíme sérii výchozích bodů  $[A]_v$  pokrývajících co největší rozsah hodnot  $[A]$ .
- K těmto bodům na téže křivce nalezneme body  $[A] = [A]_v/2$ , a vypočteme odpovídající hodnoty  $t_{1/2} = t([A]_v/2) - t([A]_v)$  a sestrojíme tabulku dvojic hodnot:  $[A]_v$ ;  $t_{1/2}([A]_v)$ , viz. Tab. 3-2.
- Ke stejným bodům  $[A]_v$  (lze zvolit i jiné nebo přidat další) nalezneme body  $[A] = [A]_v/5$ , a vypočteme odpovídající hodnoty  $t_{1/5} = t(4[A]_v/5) - t([A]_v)$  a doplníme tabulku o hodnoty  $t_{1/5}([A]_v)$ .

**Tab. 3-2.** Hodnoty  $[A]_v$ ,  $t_{1/2}([A]_v)$  a  $t_{1/5}([A]_v)$  odečtené z konverzní křivky z obr. 3-2.

$[A]_v$	0,9	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15
$t_{1/2}([A]_v)$	281	270	256	241	225	204	194	182	166	146	123
$t_{1/5}([A]_v)$	100	94	90	83	80	74	66	63	59	50	46

- Data z Tab. 3-2 vyneseme ve formě závislostí  $\log t_{1/2}$  vs.  $[A]_v$  a  $\log t_{1/5}$  vs.  $[A]_v$  (obr. 3-4) a z jejich směrnic, které jsou dle rovn. (3-1) rovny  $(1 - n)$ , zjistíme hodnotu reakčního řádu:  $n = 0,55$  pro  $\log t_{1/2}$  a  $n = 0,56$  pro  $\log t_{1/5}$ . Řád reakce je tedy roven ca.  $1/2$ , takže studované reakci přísluší experimentální rychlostní rovnice:  $d[A]/dt = -k[A]^{1/2}$ .
- Z úseků vnesených závislostí,  $u = 2,48142$  pro  $t_{1/2}$  a  $u = 2,02316$  pro  $t_{1/5}$ , vypočteme podle rovn. (3-2) hodnotu rychlostní konstanty  $k$ : výsledek:  $k = 0,0019 \text{ mol}^{1/2} \text{ L}^{1/2} \text{ min}^{-1}$  z  $t_{1/2}$  a  $k = 0,0020 \text{ mol}^{1/2} \text{ L}^{1/2} \text{ min}^{-1}$  z  $t_{1/5}$ . Správná hodnota má být  $0,002 \text{ mol}^{1/2} \text{ L}^{1/2} \text{ min}^{-1}$ .

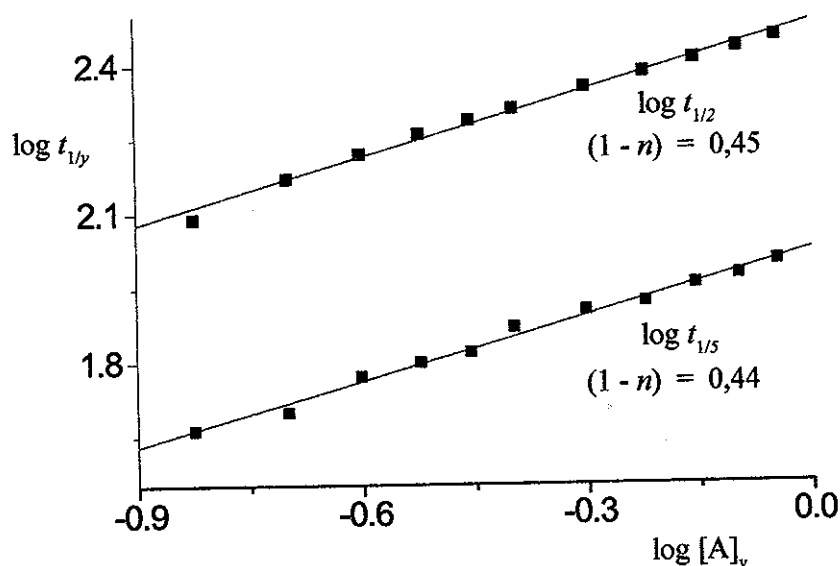
**DIFERENCIÁLNÍ (DERIVAČNÍ) METODA** spočívá v tom, že derivací konverzní křivky "odhadneme" hodnoty reakční rychlosti při různých reakčních dobách. Takto určeným rychlostem  $v_t$  přiřadíme hodnoty koncentrací  $[A]_t$  příslušející odpovídajícím reakčním časům  $t$  a z logaritmické závislosti  $v_t$  na  $[A]_t$ :

$$\log v_t = \log k + \alpha \cdot \log [A]_t \quad (3-3)$$

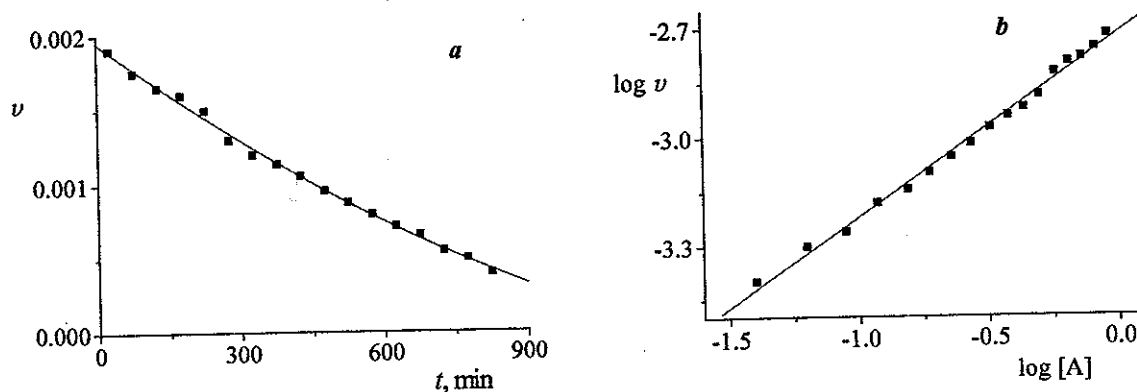
zjistíme hodnotu reakčního řádu  $\alpha$  a rychlostní konstanty  $k$ .

Derivací konverzní křivky provádíme obvykle numericky. Protože skutečnou rovnici popisující konverzní křivku vesměs neznáme, prokládáme ji nejčastěji polynomy, které se

však lokálně vlní tím více, čím vyšší je jejich stupeň. Proto je přesnější prokládat konverzní křivku po částech, nejlépe polynomem 2. stupně:  $[A]_t = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$ , a jeho derivací zjištěné rychlosti:  $v_t = -d[A]_t/dt = a_1 + 2 a_2 t$ , dodatečně vyrovnat (viz. obr. 3-5).



**Obr. 3.4.** Bilogaritmická závislost poločasu,  $t_{1/2}$ , a pětinového času,  $t_{1/5}$ , reakce na  $[A]_v$  pro konverzní křivku z obr. 3-2. Odečtené hodnoty zlomkových časů jsou uvedeny v Tab. 3-2.



**Obr. 3-5.** a) Závislost reakční rychlosti na čase získaná derivací křivky z obr. 3-2; b) bilogaritmická závislost reakční rychlosti v čase  $t$  na koncentraci reaktantu A ve stejném okamžiku: směrnice je rovna  $\alpha = 0,505$ , což je experimentální hodnota reakčního řádu; úsek je roven  $\log k = -2,719$ , což dává experimentální hodnotu  $k = 0,00191 \text{ mol}^{1/2} \text{ L}^{1/2} \text{ min}^{-1}$ .

**METODY ZALOŽENÉ NA ÚČELNÉM PLÁNOVÁNÍ EXPERIMENTŮ.** Je-li reakční rychlost funkcí koncentrací většího počtu látek:

$$v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \cdot [C]^{\gamma} \cdot \dots \text{ atd.} \quad (3-4)$$

postupujeme tak, že se snažíme izolovaně studovat vlivy jednotlivých složek A, B a C na reakční rychlost  $v$ . Předpokladem izolovaného studia jednotlivých vlivů je účelné naplánování prováděných experimentů. Metodiky vypracované pro tyto případy jsou známé jako "metoda izolační" a "metoda počátečních rychlostí".

**METODA IZOLAČNÍ** je použitelná pro reakce probíhající bez bočných reakcí, a to jen tehdy, když jsou v reakční směsi přítomny všechny reaktanty. Při jejím použití postupujeme tak, že připravíme reakční směs, v níž je jeden z reaktantů, např. A, přítomen v koncentraci podstatně nižší než reaktanty ostatní (v reakční směsi je velký stechiometrický nedostatek reaktantu A, např. pouze 1 – 3 %). Při reakci ve směsi o takovém složení se koncentrace ostatních složek (B, C, ..) změní jen nepatrně (jen o pár procent), takže je lze považovat za konstantní, a reakci připsat formální rychlostní rovnici:

$$v = k_A \cdot [A]^{\alpha} \quad \text{kde} \quad k_A = k \cdot [B]_0^{\beta} \cdot [C]_0^{\gamma} \cdot \dots \text{ atd.} \quad (3-5)$$

Získanou konverzní křivku pro A vyhodnotíme některou z výše uvedených metod a tak zjistíme hodnoty dílčího reakčního řádu  $\alpha$  a rychlostní konstanty  $k_A$  (použijeme vztah:  $\log v = \log k_A + \alpha \log [A]$ ). Pak provedeme další sérii experimentů, při níž bude značný stechiometrický nedostatek reaktantu B a ostatní složky přítomny v takových množstvích, že jejich koncentrace se reakcí prakticky nezmění. Tehdy bude pro reakci platit:

$$v = k_B \cdot [B]^{\beta} \quad \text{kde} \quad k_B = k \cdot [A]_0^{\alpha} \cdot [C]_0^{\gamma} \cdot \dots \text{ atd.} \quad (3-6)$$

Totéž zopakujeme se stechiometrickým nedostatkem reaktantu C atd.:

$$v = k_C \cdot [C]^{\gamma} \quad \text{kde} \quad k_C = k \cdot [A]_0^{\alpha} \cdot [B]_0^{\beta} \cdot \dots \text{ atd.} \quad (3-7)$$

Tak postupně zjistíme všechny dílčí reakční řády:  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ , a na závěr, ze stanovených hodnot  $k_A$ ,  $k_B$  a  $k_C$  a známých hodnot počátečních koncentrací  $[A]_0$ ,  $[B]_0$  a  $[C]_0$ , vypočteme i hodnotu experimentální rychlostní konstanty  $k$ .

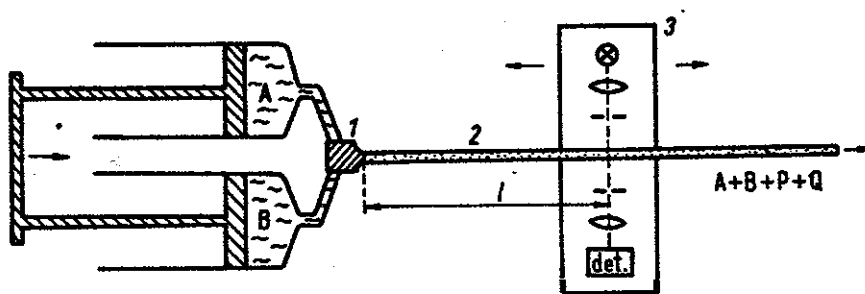
**METODA POČÁTEČNÍCH RYCHLOSTÍ** je použitelná téměř ve všech případech, ale jí získané výsledky jsou plně platné pouze pro počáteční stádia studovaných reakcí. Metoda vychází z faktu, že složení reakční směsi známe nejpřesněji právě na počátku reakce – je dáno tím, jak reakční směs "namícháme". Je-li reakce provedena jen do nízkých stupňů konverze, cca do 5 %, lze složení reakční směsi ztotožnit s jejím počátečním složením, resp. průměrem počátečního a konečného složení směsi.



Při studiu reakce s předpokládanou rychlostní rovnicí (3-4) metodou počátečních rychlostí plánujeme experimenty tak, že při konstantních počátečních koncentracích  $[B]_0$  a  $[C]_0$  provedeme sérii experimentů s několika různými počátečními koncentracemi  $[A]_0$ . Z těchto experimentů zjistíme derivační metodou počáteční rychlosti reakce při různých  $[A]_0$ , a z nich, použitím rovnice (3-5), hodnotu reakčního řádu  $\alpha$  a rychlostní konstanty  $k_A$ . Dále postupujeme v analogii s izolační metodou: (i) měníme  $[B]_0$  a držíme konstantní  $[A]_0$  a  $[C]_0$  a získané výsledky zpracujeme podle rovnice (3-6), (ii) pak měníme  $[C]_0$  a držíme konstantní  $[A]_0$  a  $[B]_0$  a získané výsledky zpracujeme podle rovnice (3-7) atd. Tak postupně získáme hodnoty dílčích reakčních řádů a nakonec i hodnotu experimentální rychlostní konstanty  $k$ .

### 3.2 TRUBKOVÝ REAKTOR S PÍSTOVÝM TOKEM

Tento typ reaktoru je vhodný pro studium rychlejších reakcí s poločasy od cca 0,001 do 1 s. Schéma trubkového reaktoru je ukázáno v obr. (3-6). Tekuté reaktanty nebo jejich roztoky jsou konstantními rychlostmi přiváděny do vysoce účinného směšovače *1*, ze kterého je homogenizovaná reakční směs konstantní rychlostí (objemovým tokem:  $Q_V = dV/dt$ ) vytlačována do trubky *2* o konstantním kruhovém průřezu  $S$ , která je vlastním reaktorem. V místě nástřiku do trubky má reakční směs počáteční složení. Při toku trubkou se ale reaktanty průběžně mění na produkty, takže s rostoucí vzdáleností od směšovače v trubce reaktoru klesají koncentrace reaktantů a naopak stoupají koncentrace produktů. Na konci z trubky vytékají zbylé reaktanty a vzniklé produkty, které se tedy v reaktoru nehromadí. Koncentrace složek v trubce-reaktoru registrujeme analyzátozem *3*, obvykle spektrometrickým nebo elektrochemickým, který se buď může podél trubky posunovat, nebo může být "pevný" (umístěný v určité vzdálenosti od směšovače), nebo může mít více detektorů rozmístěných podél trubky.



Obr. 3-6. Schéma trubkového reaktoru s pístovým tokem. A a B - reaktanty; *1* směšovač, *2* trubka reaktoru, *3* analyzátor, *d* axiální souřadnice analyzátoru.

Důvtipnost tohoto experimentálního uspořádání spočívá v tom, že nahrazuje reakční dobu  $t$  (astronomický čas) vzdáleností detektoru od směšovače, tj. axiální souřadnicí reaktoru,  $d$ . Při konstantním průřezu trubky je: