

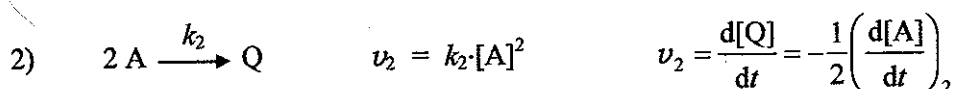
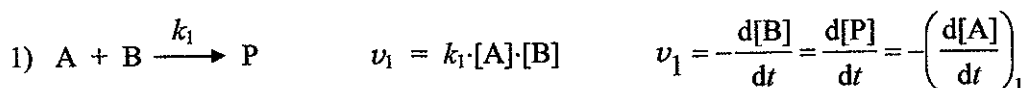
2 ŘEŠENÍ REAKČNÍCH SCHÉMÁT

2.1 KONKURENČNÍ A PROTISMĚRNÉ ELEMENTÁRNÍ REAKCE

Bez jakýchkoli aproximací lze rychlostní rovnice odvodit jen pro nejjednodušší reakční schémata. V ostatních případech jsou možná jen aproximativní analytická řešení nebo numerická řešení soustavy dílčích rychlostních rovnic (najdou se ovšem i výjimky, viz dále).

Příklady.

- **Dvě konkurenční elementární reakce bez stechiometrické vazby mezi produkty.**



Protože úhrnnou reakci tohoto typu nelze popsat přesnou úhrnnou stechiometrickou rovnicí, nelze pro ni ani korektně definovat reakční rychlost. Proto kinetiku takových reakcí charakterizujeme úhrnnou rychlostí zániku klíčového(ých) reaktantu(ů) ve všech dílčích reakčních větvích.

$$v = -\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{\text{celk}} = \left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_1 + \left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_2 = v_1 + 2v_2 = (k_1 \cdot [B] + 2k_2 \cdot [A]) \cdot [A]$$

Limitní případy: Pro $k_1 \cdot [B] \gg k_2 \cdot [A]$ bude $v \cong k_1 \cdot [A] \cdot [B] = v_1$ takže kinetické chování soustavy bude určeno reakcí 1). Naopak, pro $k_1 \cdot [B] \ll k_2 \cdot [A]$ bude $v \cong k_2 \cdot [A]^2 = v_2$ a kinetické chování soustavy bude určeno reakcí 2). V rychlostní rovnici je: +, takže pro reakci nelze definovat její reakční řád.

- **Dvě protisměrné elementární reakce.**



Rychlost úhrnné reakce je rovna rozdílu rychlosti dílčích protisměrných dějů. Protože v rychlostní rovnici je znaménko -, není pro tuto reakci definován reakční řád.

Z odvozené rychlostní rovnice konkurenční reakce: $v = v_1 + 2v_2$ vyplývá, že:

- pro $v_1 \gg v_2$ bude celková reakční rychlost $v \cong v_1$, zatímco

- pro $v_1 \ll v_2$ bude $v \cong 2v_2$.

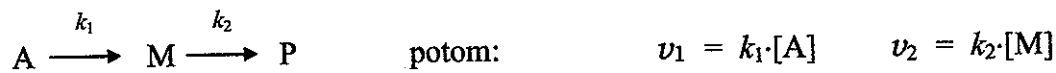
V obou limitních případech o celkové reakční rychlosti rozhoduje rychlejší z dílčích reakcí. Obdobnou kinetickou analýzou nitrace toluenu do poloh *o*-, *m*- a *p*- získáme rovnici

$$v = -\frac{d[\text{toluen}]}{dt} = v_o + v_m + v_p,$$

z níž je zřejmé, že i v tomto případě bude o celkové reakční rychlosti nejvíce rozhodovat nejrychlejší z dílčích konkurenčních reakcí. Odtud vyplývá obecné pravidlo, že **k celkové rychlosti složité reakce konkurenčního typu nejvíce přispívá nejrychlejší z dílčích reakcí**. Je-li jedna z paralelně probíhajících reakcí výrazně rychlejší nežli ostatní dílčí reakce, pak rychlost této nejrychlejší reakce je prakticky rovna rychlosti celkové reakce.

2.2 NÁSLEDNÉ REAKCE – APROXIMACE STACIONÁRNÍHO STAVU

Mějme úhrnnou reakci sestávající ze dvou následných monomolekulárních reakcí:



Obecně se požaduje, aby rychlostní rovnice neobsahovaly koncentrace meziproductů, které jsou většinou obtížně zjistitelné. Koncentraci $[M]$ si tedy můžeme vyjádřit ze stechiometrie úhrnné reakce ($[A]_0$ je počáteční koncentrace A):

$$[M] = [A]_0 - [A] - [P] \quad \text{takže:} \quad v_2 = k_2 \cdot ([A]_0 - [A] - [P])$$

V počátečním stádiu reakce je rychlost zániku reaktantu A, v_1 , vyšší než rychlost tvorby produktu P, v_2 , protože v soustavě se akumuluje meziproduct M. Ovšem, jak koncentrace meziproductu M stoupá, druhá reakce se zrychluje, až po určité době se rychlosti obou dílčích reakcí mohou vyrovnat: $v_1 = v_2$, takže bude platit:

$$k_1 \cdot [A] = k_2 \cdot [M]_{st} \quad \Rightarrow \quad [M]_{st} = \frac{k_1}{k_2} [A] \quad \text{a} \quad v_1 = v_2 = v_{st} = k_1 \cdot [A]$$

Tedy se soustava dostane do tzv. stacionárního stavu (*steady state* nebo *stationary state*), kdy platí, že rychlost zániku meziproductu je rovna rychlosti jeho vzniku. Teprve od tohoto okamžiku platí nezávislost hodnoty rychlosti reakce v nebo rychlosti konverze ξ' na výběru reakční složky použité k definici dané rychlosti (viz. kap. 1.3). Koncentrace meziproductu po ustavení stacionárního stavu je jeho stacionární koncentrace, $[M]_{st}$, a v_{st} označuje rychlost reakce po dosažení stacionárního stavu (index _{st} se obvykle nepíše).

Uvedený princip je známý jako aproximace stacionárního stavu (*steady-state approximation*) nebo, po svém objeviteli, jako **Bodensteinova aproximace**. Aproximace je standardně používána k odvozování rychlostních rovnic následných reakcí, k nimž patří

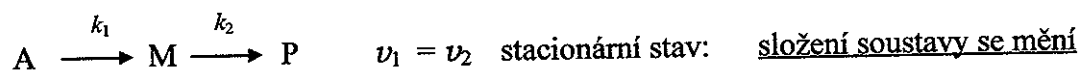
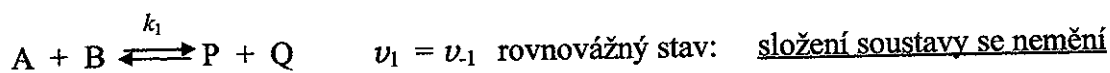
naprostá většina neelementárních reakcí. V chemické kinetice má tato aproximace významné postavení, protože bez ní prakticky nelze odvodit analytické tvary rychlostních rovnic naprosté většiny chemických reakcí.

Aproximace sama má ale širší význam, neboť stacionární stavy se uplatňují v řadě dalších přírodních a dokonce i společenských procesů. Správné chápání tohoto principu ve zobecněné formě: stacionární stav se ustaví vždy, když rychlosti dvou po sobě následujících dějů jsou si prakticky rovny, je důležité i pro pochopení a zhodnocení většiny dějů, které nás ovlivňují, a s nimiž v různých formách denně přicházíme do styku.

Příklady.

- Stacionární stav se ustaví ve vaně, do které přiměřenou rychlostí přitéká voda a zároveň odtéká vypustí ve dně. Tento stav charakterizuje ustálená hladina vody, jejíž výše se nezmění, dokud se nezmění rychlost přítoku či odtoku vody, nebo obě tyto rychlosti.
- Stacionární stav se ustaví na trhu s danou komoditou, odpovídá-li dlouhodobě poptávka nabídce. Tehdy je ve skladech a meziskladech jisté stacionární množství zboží odpovídající optimálnímu uspokojování poptávky a možnostem výroby.
- Stacionární soustavou je každý organismus, který od okolí přijímá živiny a do něj vylučuje nepotřebné produkty svého metabolismu, tedy i každý člověk. V kratším časovém intervalu se aktuální „stacionární“ podoba daného organismu stabilní, v delším časovém horizontu se však viditelně mění.
- Rovněž dílčí metabolické pochody probíhající uvnitř organismu mají stacionární charakter a změny jejich stacionárních hladin se projevují změnami celkového stavu organismu.

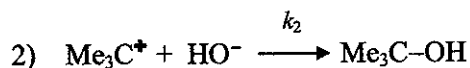
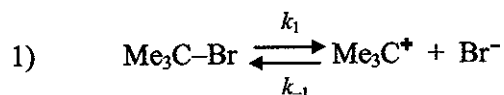
ROZDÍL MEZI STACIONÁRNÍM A ROVNOVÁŽNÝM STAVEM. Po dosažení rovnovážného stavu jsou si rovny rychlosti protisměrných reakcí a složení soustavy se proto již dále nemění. Po dosažení stacionárního stavu jsou si rovny rychlosti následných reakcí a složení soustavy se i nadále mění.



Podmínku ustavení stacionárního stavu při chemických reakcích, $v_1 = v_2$, nelze interpretovat tak, že koncentrace meziprojektu M se s časem nemění, že je konstantní! To je zřejmé např. z výše odvozené rovnice $[M]_{st} = (k_1/k_2) \cdot [A]$, z níž jasně vyplývá, že i při splnění podmínky ustavení stacionárního stavu: $v_1 = v_2$, hodnota $[M]_{st}$ se v průběhu reakce snižuje, protože klesá hodnota $[A]$!

Příklad.

- Použití aproximace stacionárního stavu k odvození rychlostní rovnice přeměny 2-brom-2-methylpropanu (tert.butylbromidu) na 2-methylpropan-2-ol (tert.butylalkohol):



Podmínka stacionárního stavu pro meziprodukt, tert.butylové kationty Me_3C^+ , bude dána vztahem:

$$k_1 \cdot [\text{Me}_3\text{C}-\text{Br}] = k_{-1} \cdot [\text{Me}_3\text{C}^+] \cdot [\text{Br}^-] + k_2 \cdot [\text{Me}_3\text{C}^+] \cdot [\text{HO}^-]$$

rychlost vzniku rychlost zániku

a stacionární koncentrace meziproduktu bude:

$$[\text{Me}_3\text{C}^+]_{\text{st}} = \frac{k_1 [\text{Me}_3\text{C}-\text{Br}]}{k_{-1} [\text{Br}^-] + k_2 [\text{HO}^-]}$$

Rychlostní rovnice celkové reakce pak bude mít tvar:

$$v = k_2 [\text{Me}_3\text{C}^+]_{\text{st}} [\text{HO}^-] = \frac{k_2 k_1 [\text{Me}_3\text{C}-\text{Br}] [\text{HO}^-]}{k_{-1} [\text{Br}^-] + k_2 [\text{HO}^-]}$$

KROK URČUJÍCÍ RYCHLOST (*rate determining step*) NÁSLEDNÉ REAKCE.

Poslední odvozená rychlostní rovnice má ve jmenovateli součet dvou členů. To znamená, že budou existovat dva limitní případy její kinetiky:

$$1) \quad \text{pro: } k_{-1} \cdot [\text{Br}^-] \gg k_2 \cdot [\text{HO}^-] \quad \text{bude: } v = \frac{k_2 K_1 [\text{Me}_3\text{C}-\text{Br}] [\text{HO}^-]}{[\text{Br}^-]}$$

kde $K_1 = k_1/k_{-1}$ je rovnovážná konstanta první reakce: $\text{Me}_3\text{C}-\text{Br} \rightleftharpoons \text{Me}_3\text{C}^+ + \text{Br}^-$. Tento limitní případ odpovídá stavu, kdy se v soustavě rychle ustaví rovnovážná koncentrace meziproduktu Me_3C^+ , který pomalu zaniká následnou rekombinací s ionty HO^- (taková situace nastává, když je v soustavě nízká koncentrace iontů HO^-). Tehdy je rychlost výsledné reakce limitována rychlostí druhé z dílčích následných reakcí, která je pomalejší.

$$2) \quad \text{pro: } k_{-1} \cdot [\text{Br}^-] \ll k_2 \cdot [\text{HO}^-] \quad \text{bude: } v = k_1 \cdot [\text{Me}_3\text{C}-\text{Br}]$$

Tento limitní případ odpovídá stavu, kdy prakticky všechny kationty Me_3C^+ vzniklé disociací $\text{Me}_3\text{C}-\text{Br}$ vzápětí zanikají rekombinací s ionty HO^- (taková situace nastává např. při vysoké koncentraci iontů HO^- v reakční soustavě). Tehdy o rychlosti úhrnné reakce rozhoduje rychlost disociace $\text{Me}_3\text{C}-\text{Br}$ na ionty, která je pomalejší než následná rekombinace iontů Me_3C^+ s ionty HO^- .

Předcházející diskuse ukazuje, že **rychlost složité reakce následného typu je prakticky určena nejpomalejší z dílčích následných elementárních reakcí participujících v úhrnném reakčním mechanismu.** (Srovnej s konkurenčními reakcemi, jejichž výslednou rychlost určuje, přesněji řečeno nejvíce ovlivňuje, ta z reakčních větví celkového mechanismu, která je nejrychlejší.)

2.3 KDY LZE POUŽÍT APROXIMACI STACIONÁRNÍHO STAVU ?

Použitelnost aproximace nejlépe ukáže porovnání konverzních křivek získaných exaktním a aproximativním řešením téhož reakčního schématu. To provedeme pro nejjednodušší případ: čistě následné reakce, a dále pro prakticky důležitější následné reakce se zvrtným krokem. V obou případech porovnáme výsledek exaktního odvození rychlostní rovnice z reakčního schématu s výsledkem získaným s použitím aproximace stacionárního stavu.

ČISTĚ NÁSLEDNÉ ELEMENTÁRNÍ REAKCE



Exaktní řešení.

- Zánik reaktantu A plně popisuje snadno integrovatelná rychlostní rovnice:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Za C dosadíme do vztahu pro $[M]$:

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

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

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

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

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

- Rovnice pro časovou závislost $[P]$ získáme buď: a) řešením diferenciální rovnice $d[P]/dt = k_2 \cdot [M]$ 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:

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

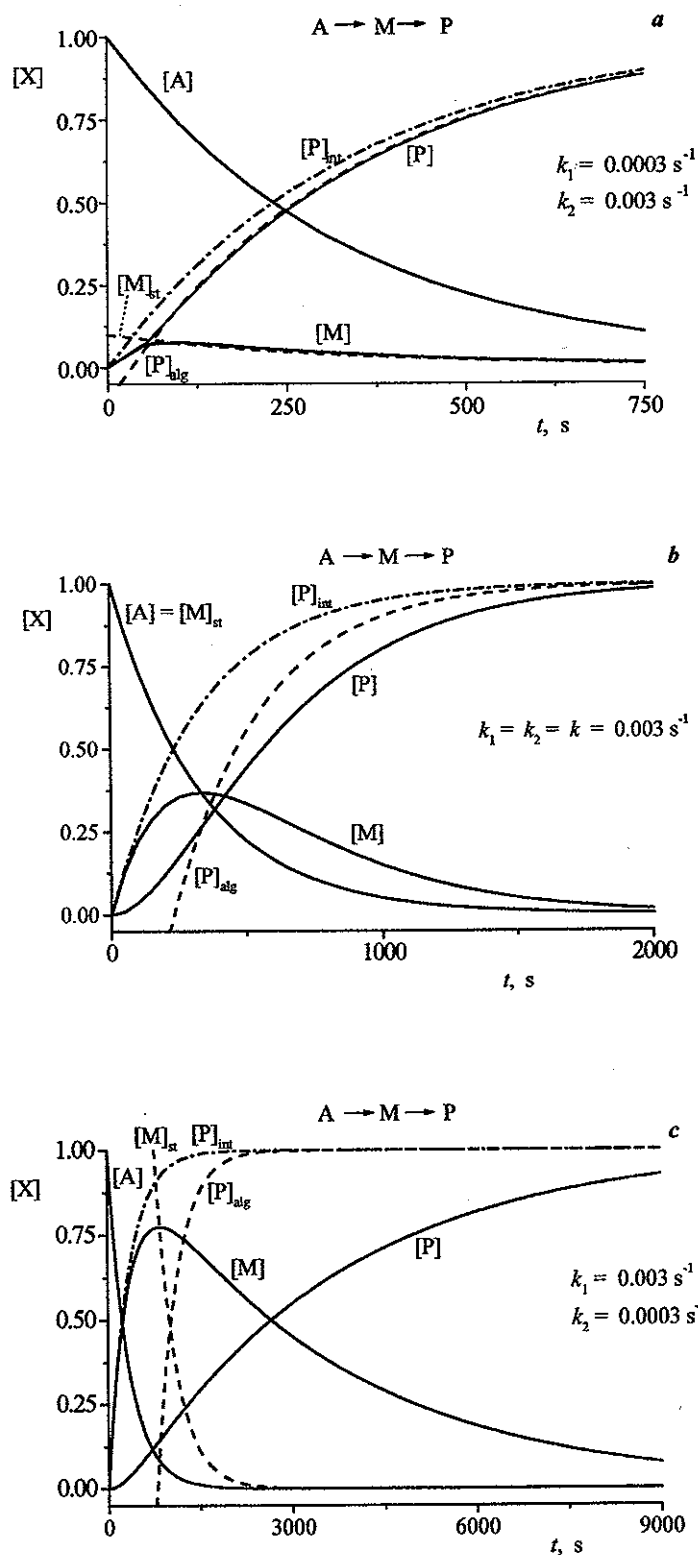
$$[P] = [A]_0 \cdot \{1 - (1 + k \cdot t) \cdot \exp(-k \cdot t)\} \quad \text{pro } k_2 = k_1 = k \quad \text{(vi)}$$

Řešení použitím aproximace stacionárního stavu pro meziprodukt M.

- Pro $[A]$ platí rovnice (i), na kterou nemá použití aproximace vliv. Vztah pro $[M]$ získáme jednoduše z podmínky stacionárního stavu (viz úvod této kap.):

$$[M]_{st} = \frac{k_1}{k_2} [A] \quad \Rightarrow \quad [M]_{st} = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad \text{(vii)}$$

- Časovou závislost pro $[P]$ lze získat dvěma, matematicky stejně oprávněnými, z matematického hlediska čistými postupy:



Obr. 2-1. Porovnání konverzních křivek získaných přesným a aproximativním řešením pro reakci $A \rightarrow M \rightarrow P$: a) $k_2 = 10 \cdot k_1$; b) $k_2 = k_1$; c) $k_2 = k_1/10$. Křivky: $[A]$, $[M]$ a $[P]$ – exaktní řešení (rovn. i až vi); $[M]_{st}$ – stacionární koncentrace M (rovn. vii); $[P]_{int}$ (rovn. viii) a $[P]_{alg}$ (rovn. ix) – různá řešení pro $[P]$ získaná s použitím aproximace stacionárního stavu.

1) Integrací rychlostní rovnice $d[P]/dt = k_2 \cdot [M]$ do níž za $[M]$ dosadíme $[M]_{st}$:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 \cdot [A]_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot t) \quad \Rightarrow \quad [P]_{int} = [A]_0 \cdot \{1 - \exp(-k_1 \cdot t)\} \quad (\text{viii})$$

2) Algebraicky, dosazením $[M]_{st}$ za $[M]$ do rovnice charakterizující stechiometrickou vazbu mezi reaktanty:

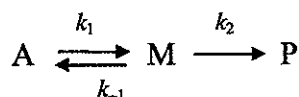
$$[P] = [A]_0 - [A] - [M]_{st} \quad \Rightarrow \quad [P]_{alg} = [A]_0 \cdot \left\{1 - \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right) \cdot \exp(-k_1 \cdot t)\right\} \quad (\text{ix})$$

Konverzní křivky pro reakci $A \longrightarrow M \longrightarrow P$ získané přesným a aproximativním řešením jsou porovnány v **obr. 2-1** pro jednu hodnotu konstanty k_1 a různé hodnoty k_2 .

- V případě **a**, kdy $k_2 = 10 \cdot k_1$, takže rychlost celkové reakce je kontrolována pomalým prvním dílčím dějem, dává aproximativní řešení velmi dobrý výsledek. Odchylka je evidentní pouze v počáteční fázi reakce. Dále je vidět, že $[P]_{alg}$ je lepším řešením než $[P]_{int}$, a to přes to, že nevyhovuje počáteční podmínce $[P] = 0$.
- V případě **b**, kdy $k_2 = k_1$, a dílčí děje tedy mají stejný vliv na výslednou reakční rychlost, je výsledek aproximativního řešení již špatný. I při vyšších konverzích, nad 50 %, je absolutní chyba hodnot $[P]_{alg}$ a $[M]_{st}$ velká, až 0,1 $[A]_0$. Je to proto, že tehdy se reakční soustava ke stacionárnímu stavu pouze přibližuje, ale nikdy ho nedosáhne.
- V případě **c**, kdy $k_2 = k_1/10$, takže výsledná reakční rychlost je kontrolována druhým dílčím dějem, je aproximace stacionárního stavu naprosto nepoužitelná!! Tehdy se reakční soustava ke stacionárnímu stavu ani nepřiblíží!! Na počátku reakce se reaktant A velmi rychle přemění na meziprodukt M, a ten v další fázi reakce pomalu zaniká, prakticky neovlivňován již vyhaslou první dílčí reakcí.

NÁSLEDNÉ REAKCE SE ZVRATNÝM KROKEM

Nejjednodušší reakční schéma tohoto typu je:



Exaktní řešení reakčního schématu $A \rightleftharpoons M \longrightarrow P$

- Ze schématu vyplývá následující soustava diferenciálních rovnic, kterou si pro přehlednost řešení vyjádříme jednodušším zápisem bez závorek u koncentrací a označením derivací apostrofy ':

$$d[A]/dt = -k_1 \cdot [A] + k_{-1} \cdot [M] \quad \equiv \quad A' = -k_1 \cdot A + k_{-1} \cdot M \quad (\text{i})$$

$$d[M]/dt = k_1 \cdot [A] - (k_{-1} + k_2) \cdot [M] \quad \equiv \quad M' = k_1 \cdot A - (k_{-1} + k_2) \cdot M \quad (\text{ii})$$

$$d[P]/dt = k_2 \cdot [M] \quad \equiv \quad P' = k_2 \cdot M \quad (\text{iii})$$

- Soustavu řešíme tak, že první rovnici derivujeme podle času, a do získaného vztahu pro druhou derivaci $d^2[A]/dt^2 = A''$ dosadíme za M' z rovnice (ii) a za M výraz získaný řešením rovnice (i) pro M , tj.: $M = (A' + k_1 \cdot A) / k_{-1}$. Tak získáme rovnici s jedinou proměnnou A :

$$\begin{aligned} A'' &= -k_1 \cdot A' + k_{-1} \cdot M' = -k_1 \cdot A' + k_{-1} \cdot [k_1 \cdot A - (k_{-1} + k_2) \cdot M] = \\ &= -k_1 \cdot A' + k_{-1} \cdot [k_1 \cdot A - (k_{-1} + k_2) \cdot (A' + k_1 \cdot A) / k_{-1}] \end{aligned}$$

- Algebraickou úpravou získáme následující diferenciální rovnici druhého řádu:

$$A'' + (k_1 + k_{-1} + k_2) \cdot A' + k_1 \cdot k_2 \cdot A = 0 \quad \text{obecně:} \quad A'' + p \cdot A' + q \cdot A = 0$$

- Tuto rovnici řešíme postupem blízkým k řešení kvadratických rovnic. Rovnice má obecné řešení:

$$[A] \equiv A = C_1 \cdot \exp(\lambda_1 \cdot t) + C_2 \cdot \exp(\lambda_2 \cdot t) \quad \text{kde} \quad \lambda_{1,2} = [-p \pm \sqrt{p^2 - 4q}] / 2 \quad (\text{iv})$$

- Konstanty C_1 a C_2 zjistíme pomocí okrajových podmínek: pro $t=0$ je: $A = A_0$ a $A'_0 = -k_1 \cdot A_0$, protože $M_0 = 0$, viz rovnice (i):

$$A_0 = C_1 + C_2 \quad A'_0 = C_1 \cdot \lambda_1 + C_2 \cdot \lambda_2 = -k_1 \cdot A_0 \quad \Rightarrow$$

$$C_1 = A_0 \cdot (k_1 + \lambda_2) / (\lambda_2 - \lambda_1) \quad C_2 = -A_0 \cdot (k_1 + \lambda_1) / (\lambda_2 - \lambda_1)$$

- Závislost pro M získáme snadno, bez integrace, dosazením do rovnice (i) vyřešené pro M :

$$\begin{aligned} M &= (A' + k_1 \cdot A) / k_{-1} = \\ &= (1/k_{-1}) \cdot \{[\lambda_1 \cdot C_1 \cdot \exp(\lambda_1 \cdot t) + \lambda_2 \cdot C_2 \cdot \exp(\lambda_2 \cdot t)] + k_1 \cdot [C_1 \cdot \exp(\lambda_1 \cdot t) + C_2 \cdot \exp(\lambda_2 \cdot t)]\} \quad \Rightarrow \end{aligned}$$

$$[M] \equiv M = [(C_1 \cdot (k_1 + \lambda_1) / k_{-1}) \cdot \exp(\lambda_1 \cdot t) + [(C_2 \cdot (k_1 + \lambda_2) / k_{-1}) \cdot \exp(\lambda_2 \cdot t)] \quad (\text{v})$$

- Vztah pro P získáme buď ze stechiometrické vazby $P = A_0 - A - M$ nebo, v tomto případě snadněji, integrací rovnice (iii) po dosazení za M z rovnice (v) s okrajovou podmínkou $P_0 = 0$; výsledek:

$$[P] \equiv P = k_2 \cdot \{[(C_1 \cdot (k_1 + \lambda_1) / \lambda_1 \cdot k_{-1}) \cdot [\exp(\lambda_1 \cdot t) - 1] + [(C_2 \cdot (k_1 + \lambda_2) / \lambda_2 \cdot k_{-1}) \cdot [\exp(\lambda_2 \cdot t) - 1]]\} \quad (\text{vi})$$

Řešení reakčního schématu $A \rightleftharpoons M \longrightarrow P$ s použitím aproximace stacionárního stavu.

- Vyjádříme si podmínku stacionárního stavu pro meziprodukt M :

$$k_1 \cdot [A] = (k_{-1} + k_2) \cdot [M]_{\text{st}} \quad \Rightarrow \quad [M]_{\text{st}} = k_1 \cdot [A] / (k_{-1} + k_2)$$

- Do rovnice (i) dosadíme $[M] = [M]_{st}$ a provedeme integraci:

$$d[A]/dt = -k_1 \cdot [A] + k_{-1} \cdot [M]_{st} = -k_1 \cdot [A] + k_{-1} \cdot k_1 \cdot [A] / (k_{-1} + k_2) = -[k_1 \cdot k_2 / (k_{-1} + k_2)] \cdot [A]$$

$$[A]_{(st)} = [A]_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot t) \quad \text{kde} \quad \alpha = k_1 \cdot k_2 / (k_{-1} + k_2) \quad \text{(vii)}$$

$[A]_{(st)}$ není stacionární koncentrace (!), nýbrž koncentrace vypočtená pomocí aproximace stacionárního stavu. Proto je index $_{(st)}$ v závorkách.

- Prostým dosazením za $[A] = [A]_{(st)}$ z rovnice (vii) do vztahu pro $[M]_{st}$ získáme $[M]_{st}$ jako funkci reakční doby:

$$[M]_{st} = (\alpha/k_2) \cdot [A]_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot t) \quad \text{(viii)}$$

Vztah opět nespĺňuje počáteční podmínku $[M]_{st,0} = 0$, což je dáno podstatou aproximace stacionárního stavu.

- Vztah pro $[P]$ lze opět získat buď algebraicky, $[P]_{alg}$, ze stechiometrické podmínky:

$$[P]_{alg} = [A]_0 - [A]_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot t) - (\alpha/k_2) \cdot [A]_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot t)$$

$$[P]_{alg} = [A]_0 \cdot [1 - (1 + \alpha/k_2) \cdot \exp(-\alpha \cdot t)] \quad \text{(ix)}$$

nebo integrací, $[P]_{int}$, z rovnice (iii) po dosazení za $[M]$ ze vztahu (viii):

$$d[P]/dt = k_2 \cdot [M]_{st} = \alpha \cdot [A]_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot t)$$

$$[P]_{int} = [A]_0 \cdot [1 - \exp(-\alpha \cdot t)] \quad \text{(x)}$$

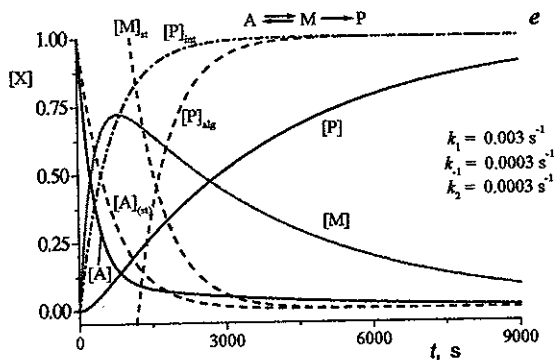
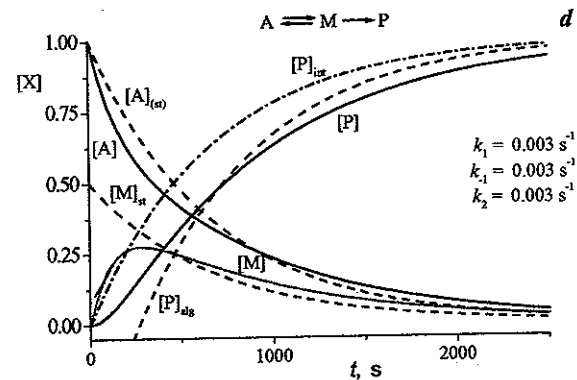
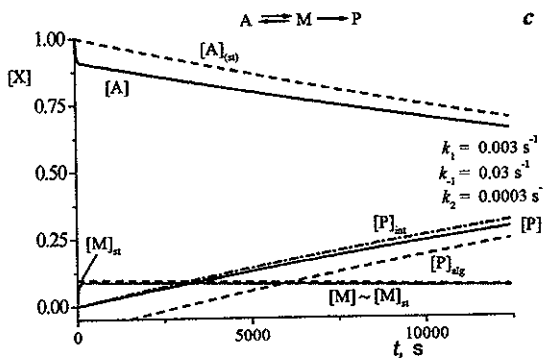
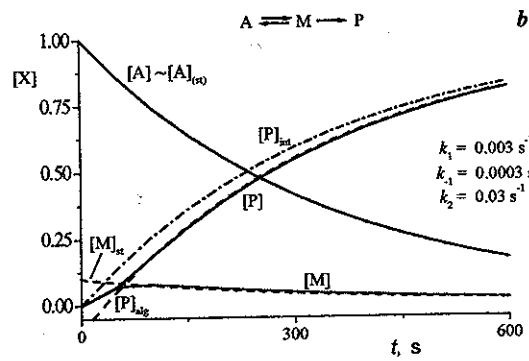
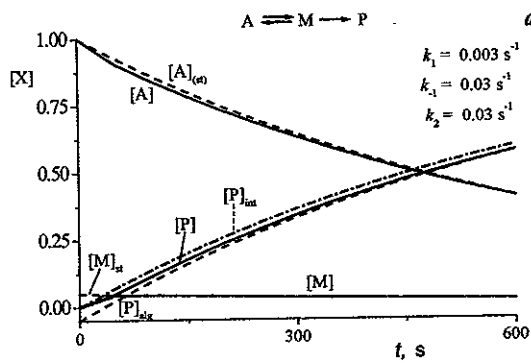
- Stejně, jako v případě čistě následných reakcí, $[P]_{alg}$ nespĺňuje počáteční podmínku $[P]_0 = 0$, zatímco $[P]_{int}$ je rovno součtu skutečných koncentrací P a M: $[P]_{int} = [P] + [M]$.

Konverzní křivky pro reakci $A \rightleftharpoons M \longrightarrow P$ získané přesným i aproximativním řešením jsou porovnány v obr. 2-2 *a až e* a stručně charakterizovány v legendě k obrázkům. Je zřejmé, že přítomnost zvratného kroku rozšiřuje oblast použitelnosti aproximace stacionárního stavu i na případy, kdy $k_1 \gg k_2$, je-li současně $k_1 \ll k_{-1}$. Pro následné reakce se zvratným krokem lze tedy aproximaci stacionárního stavu použít tehdy, když $k_1 \ll (k_{-1} + k_2)$.

Uvedené rozbory pro oba typy následných reakcí (bez zvratného děje a s ním) ukazují následující **slabá místa aproximace stacionárního stavu**:

- Aproximace dává nenulovou počáteční koncentraci meziprojektu:
 $[M]_{st} = (k_1/(k_2 + k_{-1})) \cdot [A]_0$, takže nevyhovuje podmínce $[M] = 0$ pro $t \rightarrow 0$.
- Aproximace nabízí dvě možná, významně rozdílná řešení pro $[P]$.

1. Řešení získané integrací, $[P]_{\text{int}}$, které vyhovuje počáteční podmínce $[P]_{\text{int}} = 0$ pro $t \rightarrow 0$ (je použita při integraci!), avšak nevyhovuje stechiometrické vazbě $[A]_0 = [A] + [M] + [P]$, jak vyplývá z následující bilance* (pro čistě následnou reakci je $\alpha = k_1$):



a a b – výsledná rychlost kontrolována rychlostí přeměny A na M;

c - výsledná rychlost kontrolována rychlostí přeměny M na P; předřazená rovnováha mezi A a M se ustavuje rychle;

d - rovnoměrné uplatnění všech tří dílčích dějů;

e - případ, kdy se neustaví ani stacionární stav, ani předřazená rovnováha.

Obr. 2-2. Konverzní křivky pro reakci: $A \rightleftharpoons M \rightarrow P$. Křivky: $[A]$, $[M]$ a $[P]$ – exaktní řešení; $[M]_{\text{st}} = k_1 \cdot [A]_{(\text{st})} / (k_{-1} + k_2)$ – stacionární koncentrace M; $[A]_{(\text{st})}$, $[P]_{\text{int}}$ a $[P]_{\text{alg}}$ – řešení pro $[A]$ a $[P]$ získaná s použitím aproximace stacionárního stavu.

* $[P]_{\text{int}}$ je ve skutečnosti rovno součtu koncentrací $[M] + [P]$ odpovídajících přesnému řešení!

$$[A] + [M]_{st} + [P]_{int} = [A]_0 \cdot \exp(-\alpha t) + [M]_{st} + [A]_0 \cdot \{1 - \exp(-\alpha t)\} = [A]_0 + [M]_{st} \neq [A]_0$$

2. **Algebraické řešení**, $[P]_{alg}$, které sice vyhovuje podmínce stechiometrické (je použita při odvození), avšak nevyhovuje podmínce počáteční:

$$\text{pro } t \rightarrow 0 \text{ je } [P]_{alg} = [A]_0 \cdot \{1 - (1 + \alpha/k_2)\} = -(\alpha/k_2) \cdot [A]_0 = -[M]_{st,0}$$

Chyba aproximativního řešení je tím větší, čím vyšší je aproximací předpokládaná stacionární koncentrace meziprojektu $[M]_{st}$, tj., čím vyšší hodnota poměru rychlostních konstant dílčích dějů: $k_1/(k_2 + k_{-1}) = \alpha/k_2$.

ZÁVĚR:

- Aproximace stacionárního stavu je dostatečně přesná jen pro reakční soustavy s nízkou stacionární koncentrací meziprojektu, tj., když $k_1 \ll (k_2 + k_{-1})$. Ani tehdy ji však nelze použít pro počáteční fázi reakce, kdy ještě hodnota $[M]$ vzrůstá*.
- Aproximaci nelze použít v případech, kdy $k_1 \geq (k_2 + k_{-1})$.

2.4 LINEÁRNÍ ŘETĚZOVÉ REAKCE (*linear chain reactions*)

Aktivní centra řetězových reakcí splňují podmínky použitelnosti aproximace stacionárního stavu. Jsou to velmi reaktivní částice, které obvykle vznikají pomalou iniciací a ihned vstupují do následné série velmi rychlých reakcí tvořících propagační cyklus. Jejich reakční řetězec pak obvykle končí terminací aktivních center, nebo spotřebováním reaktantu.

Lineární řetězové reakce lze rozdělit do dvou skupin:

- Reakce, jejichž mechanismus neobsahuje terminaci. Protože při nich aktivní centra samovolně nezanikají, potenciálně mohou "žít" po neomezenou dobu, bývají tyto reakce nazývány „živé řetězové reakce“.
- Reakce, při nichž je terminace nedílnou součástí jejich reakčního mechanismu.

2.4.1 LINEÁRNÍ ŘETĚZOVÉ REAKCE PROBÍHAJÍCÍ BEZ TERMINACE.

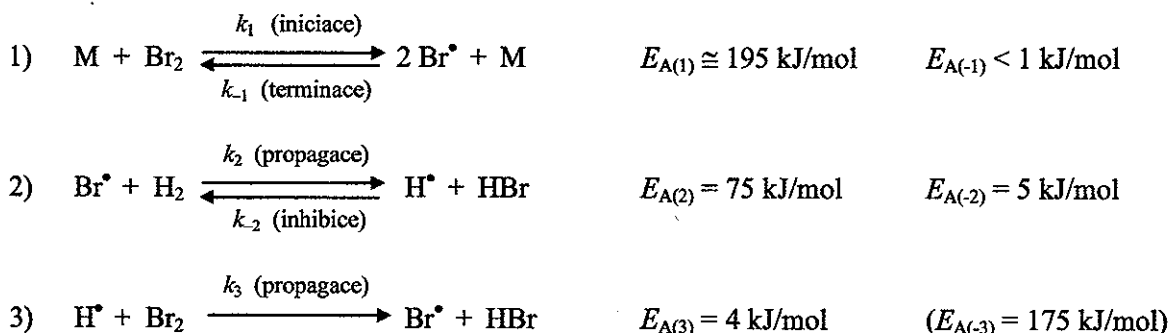
Příkladem těchto reakcí jsou živé aniontové polymerizace (*living anionic polymerizations*), např. aniontová polymerizace styrenu (vinylbenzenu) iniciovaná organo-lithnou sloučeninou R^-, Li^+ :

* Proto je použitelnost aproximace vázána na rychlost dosažení stacionárního stavu, viz. oddíl 2.5.

Rychlostní rovnici živé aniontové polymerizace styrenu jsme odvodili bez použití aproximace stacionárního stavu! Přestože se jedná o složitou řetězovou reakci zahrnující velký počet dílčích reakčních kroků, její rychlostní rovnice je jednoduchá.

2.4.2 LINEÁRNÍ ŘETĚZOVÉ REAKCE PROBÍHAJÍCÍ S TERMINACÍ

Typickými reakcemi tohoto druhu jsou radikálové řetězové reakce, protože radikály snadno zanikají vzájemnými reakcemi. Při řešení reakčních schémat radikálových řetězových reakcí se proto bez aproximace stacionárního stavu neobejdeme. Typickou reakcí tohoto druhu je **SYNTEZA BROMOVODÍKU** z prvků: $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2 \text{HBr}$, jejíž mechanismus lze rozepsat následujícím způsobem:



Uvedený mechanismus neobsahuje dvě další, potenciálně možné terminace: *a)* $\text{H}^\bullet + \text{Br}^\bullet + \text{M} \longrightarrow \text{HBr} + \text{M}^*$, *b)* $\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet + \text{M} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{M}^*$. Tyto reakce lze zanedbat proto, že reaktivita radikálů H^\bullet je tak vysoká, že jejich koncentrace v reakční směsi je, jak bylo zjištěno, asi 10^6 -krát nižší, než koncentrace radikálů Br^\bullet (viz rozdíly aktivačních energií reakcí H^\bullet a Br^\bullet). Rekombinace atomárních radikálů mají aktivační energii blízkou nule, takže jejich rychlost je prakticky určena pouze jejich koncentrací v reakční směsi. Proto reakce *a)* bude asi 10^6 -krát a reakce *b)* asi 10^{12} -krát pomalejší než rekombinace dvou bromových radikálů, takže jejich příspěvek k celkové terminaci je zcela zanedbatelný.

Vysokou reaktivitu radikálů H^\bullet dokumentuje i jejich reakce s HBr (zpětná reakce 2), která jde proti směru výsledné reakce, tj., působí jako inhibice. Zpětná reakce 3 se prakticky neuplatňuje, protože má vysokou aktivační energii.

Řešení reakčního schématu - odvození rychlostní rovnice.

- Definujeme si reakční rychlost a vyjádříme ji pomocí rychlostí dílčích elementárních reakcí:

$$v = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = (v_2 + v_3 - v_{-2}) / 2 \quad (\text{i})$$

- Napišeme si podmínky stacionárního stavu pro meziproducty – aktivní centra H^\bullet a Br^\bullet :

$$\text{H}^\bullet: \quad v_2 = v_{-2} + v_3 \quad (\text{ii})$$

$$\text{Br}^\bullet: \quad 2v_1 + v_3 + v_{-2} = 2v_{-1} + v_2 \quad (\text{iii})$$

- Z rovnice (ii) vyplývá, že: $v_2 - v_{-2} = v_3$, což lze dosadit do (i) a tak získat pro celkovou reakční rychlost jednoduchý vztah:

$$v = v_3 = k_3 \cdot [\text{H}^\bullet]_{\text{st}} \cdot [\text{Br}_2] \quad (\text{iv})$$

- Sečtením rovnic (ii) a (iii) dostaneme vztah: $v_1 = v_{-1}$, který indikuje, že rychlost terminace je rovna rychlosti iniciace. Toto je obecná podmínka stacionárního stavu pro celkovou koncentraci aktivních center. Z této rovnice lze snadno vypočítat stacionární koncentraci radikálů Br^\bullet .

$$k_1 \cdot [\text{M}] \cdot [\text{Br}_2] = k_{-1} \cdot [\text{M}] \cdot [\text{Br}^\bullet]^2 \quad \Rightarrow \quad [\text{Br}^\bullet]_{\text{st}} = (k_1 \cdot [\text{Br}_2] / k_{-1})^{1/2} \quad (\text{v})$$

- Známe-li $[\text{Br}^\bullet]_{\text{st}}$, můžeme z rovnice (ii) vypočítat $[\text{H}^\bullet]_{\text{st}}$:

$$k_2 \cdot [\text{Br}^\bullet] \cdot [\text{H}_2] = k_{-2} \cdot [\text{H}^\bullet] \cdot [\text{HBr}] + k_3 \cdot [\text{H}^\bullet] \cdot [\text{Br}_2] \quad \Rightarrow$$

$$[\text{H}^\bullet]_{\text{st}} = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{k_3 [\text{Br}_2] + k_{-2} [\text{HBr}]}$$

a tu dosadit do rovnice (iv). Po vydělení jejího čitatele i jmenovatele součinem $k_3 \cdot [\text{Br}_2]$ pak získáme rychlostní rovnici syntézy HBr z prvků ve tvaru odpovídajícím experimentu (kap. 1.3):

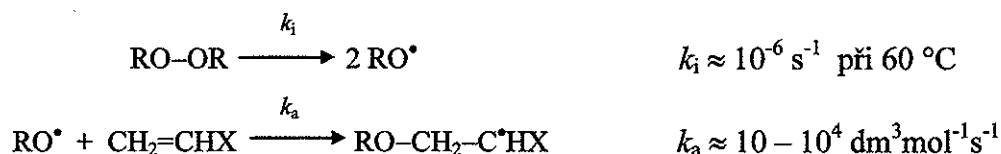
$$v = \frac{k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + \frac{k_{-2} [\text{HBr}]}{k_3 [\text{Br}_2]}} = \frac{k_{\text{exp},1} [\text{H}_2] [\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + k_{\text{exp},2} \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

Doporučení. Při odvozování rychlostních rovnic pomocí aproximace stacionárního stavu je výhodné pracovat nejprve s rychlostmi dílčích elementárních reakcí v_i a teprve po maximálním zjednodušení tyto rychlosti vyjádřit pomocí koncentrací a výpočet dokončit. Vyvarujete se tak chyb obvyklých při práci se složitými, málo přehlednými výrazy.

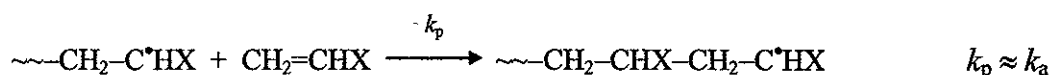
KINETIKA RADIKÁLOVÉ POLYMERIZACE. Nejlépe prostudovanými řetězovými reakcemi jsou různé polymerizace, neboť detailní znalost jejich kinetiky je důležitá pro zvládnutí nejen laboratorní syntézy, ale především průmyslové výroby polymerů. Jako další příklad si proto uvedeme odvození rychlostní rovnice radikálové polymerizace vinylového (vinylického) monomeru, tj. monomeru obsahujícího vinylovou skupinu $\text{CH}_2=\text{CH}-^*$. Reakční schéma polymerizace monomeru $\text{CH}_2=\text{CHX}$ iniciované peroxidem $\text{RO}-\text{OR}$ je následující:

* Vinylovým monomerem je např. již uvedený styren $\text{CH}_2=\text{CHPh}$, vinylchlorid (chlorethen) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, akrylová (prop-2-enová) kyselina $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$, její estery $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOR}$ a další. Radikálově dobře polymerizují ty vinylické monomery $\text{CH}_2=\text{CHX}$, jejichž substituent X odčerpává elektrony z dvojné vazby.

Iniciace zahrnuje vznik primárního radikálu RO^\bullet a jeho adici na molekulu $CH_2=CHX$, již teprve vzniká aktivní centrum o struktuře $-CH_2-C^\bullet HX$, která se propagací nemění.

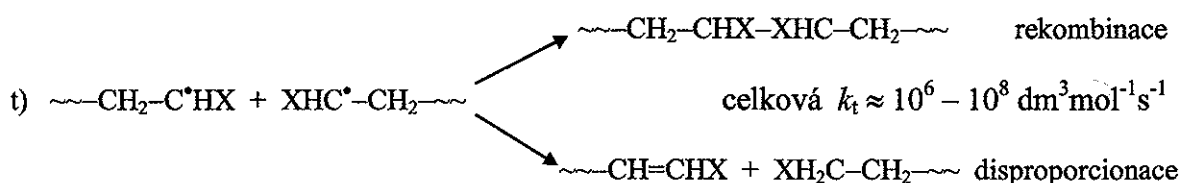


Propagace probíhá jako opakující se adice koncového radikálu na molekuly monomeru:



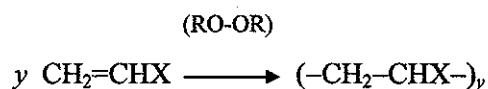
Každou adicí se narůstající makromolekulární řetězec prodlouží o jednu monomerní jednotku, což je část řetězce odpovídající jedné zabudované molekule monomeru.

Terminace probíhá rekombinací nebo disproporcionací dvojice rostoucích radikálů:



Rychlostní rovnice obou typů terminace jsou stejné! Při nižších teplotách obvykle převažuje rekombinace, při vyšších teplotách naopak disproporcionace.

Stechiometrii úhrnné reakce popisujeme neexaktně, jako chemickou rovnici klíčového děje, která nespecifikuje koncové skupiny vzniklých makromolekul (viz varianty terminace) a nezahrnuje stechiometrii přeměny iniciátoru $RO-OR$ (reakcí se spotřebovává).



Řešení reakčního schématu s použitím aproximace stacionárního stavu.

Pro monomer $CH_2=CHX$ budeme používat symbol M , pro radikálová aktivní centra symbol R^\bullet a pro iniciátor $RO-OR$ symbol I .

- Definujeme si reakční rychlost a vyjádříme ji pomocí rychlostí dílčích elementárních reakcí:

Taková vinylová skupina dobře aduje radikály a karboaniony (viz polymerizace styrenu). Všechny výše uvedené monomery tuto podmínku splňují.

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = v_p + v_a \cong v_p = k_p \cdot [M] \cdot [R^*]_{st} \quad (\text{protože } v_a \cong v_i \ll v_p)$$

První fáze iniciace je o mnoho řádů pomalejší než její druhá fáze. Rychlost tvorby aktivních center je proto kontrolována rychlostí tvorby primárních radikálů: $v_a = v_i = k_i \cdot [I]$, která je vůči rychlosti propagace zanedbatelná.

Protože reaktivita koncových radikálů prakticky nezávisí na délce řetězce, lze všechny radikály považovat z kinetického hlediska za identické. $[R^*]_{st}$ označuje úhrnnou stacionární koncentraci všech radikálů s různě dlouhými řetězci.

- Aplikujeme podmínku stacionárního stavu na radikály R^* . Propagací se koncentrace radikálů nemění! Proto stačí bilancovat tvorbu radikálů iniciací a jejich zánik terminací:

$$\left(-\frac{d[R^*]}{dt} \right)_{\text{iniciace}} = \left(-\frac{d[R^*]}{dt} \right)_{\text{terminace}} \Rightarrow 2 k_i [I] = 2 k_t [R^*]_{st}^2$$

Odtud snadno získáme vztah pro stacionární koncentraci radikálů $[R^*]_{st}$:

$$[R^*]_{st} = \sqrt{\frac{k_i [I]}{k_t}}$$

- Dosazením za $[R^*]_{st}$ do vztahu pro v získáme poměrně jednoduchou rychlostní rovnici radikálové polymerizace $CH_2=CHX$ iniciované peroxidem RO-OR:

$$v = k_p \cdot [M] \cdot [R^*]_{st} = k_p \sqrt{\frac{k_i [I]}{k_t}} [M]$$

2.5 KINETICKÉ CHARAKTERISTIKY ŘETĚZOVÝCH REAKCÍ

2.5.1 STŘEDNÍ DOBA ŽIVOTA AKTIVNÍHO CENTRA (*mean lifetime of ..*)

Rychlost ustavení stacionárního stavu. Při syntéze HBr z prvků (reakční mechanismus - viz. oddíl 2.3.2) jsou iniciace (1) a terminace (-1) protisměrné reakce. Časové změny $[Br^*]$ tedy popisuje níže uvedená diferenciální rovnice, jejíž integrací získáme vztah popisující ustavování stacionárního stavu při syntéze HBr.

$$\frac{d[Br^*]}{dt} = 2 v_1 - 2 v_{-1} = 2 k_1 \cdot [M] \cdot [Br_2] - 2 k_{-1} \cdot [M] \cdot [Br^*]^2$$

Řešení

- a) $[M]$ se reakcí nemění a na počátku reakce se prakticky nemění ani $[Br_2]$. Diferenciální rovnici lze tedy přepsat do přehlednějšího tvaru:

$$\frac{d[Br^*]}{dt} = a^2 - b^2 \cdot [Br^*]^2 \quad \text{kde} \quad a^2 = 2 k_1 \cdot [M] \cdot [Br_2] \quad b^2 = 2 k_{-1} \cdot [M]$$

- b) Rovnici upravíme obvyklým způsobem:

$$dt = \frac{d[Br^*]}{a^2 - b^2 [Br^*]^2} = \left(\frac{A}{a - b[Br^*]} + \frac{B}{a + b[Br^*]} \right) d[Br^*]$$

Tato rovnost je splněna když: $bA - bB = 0$ a $aA + aB = 1$, odkud vyplývá, že $A = B = 1/2a$.

Integrujeme: $2a \cdot t = (1/b) \cdot \ln(a + b \cdot [Br^*]) - (1/b) \cdot \ln(a - b \cdot [Br^*])$

odlogaritmuje: $e^{2ab \cdot t} = (a + b \cdot [Br^*]) / (a - b \cdot [Br^*])$

vyřešíme pro $[Br^*]$ $[Br^*] = (a/b) \cdot (1 - e^{2ab \cdot t}) / (1 + e^{2ab \cdot t})$

upravíme rozšířením zlomku $e^{-ab \cdot t}$ $[Br^*] = (a/b) \cdot (e^{ab \cdot t} - e^{-ab \cdot t}) / (e^{-ab \cdot t} + e^{ab \cdot t})$

$$\Rightarrow [Br^*] = (a/b) \cdot \tanh(ab \cdot t) \quad (\text{viz. pozn.}^*)$$

- c) Dosadíme za a/b a ab :

$$a/b = \sqrt{k_1 \cdot [Br_2] / k_{-1}} = [Br^*]_{st}$$

$$ab = b^2 a/b = 2 k_{-1} \cdot [M] \cdot [Br^*]_{st} = 2 \nu_t / [Br^*]_{st} = 1/\tau$$

- d) výsledek:

$$[Br^*] = [Br^*]_{st} \cdot \tanh \frac{t}{\tau}$$

Veličina τ je **střední doba života aktivního centra (radikálu)**, která je rovna průměrné době jež uplyne od vzniku radikálu iniciací do okamžiku zániku posledního z jeho nástupců terminací. Je-li v soustavě N_{st} radikálů které zanikají rychlostí $-dN/dt$, pak podíl: $N_{st}/(-dN/dt)$ udává průměrnou dobu života radikálu. Při přechodu ke koncentracím je τ rovna podílu $[Br^*]_{st}/2\nu_t$ (každou dílčí terminací zaniknou dva radikály, proto $2\nu_t$).

$$\tau = \frac{[Br^*]_{st}}{2\nu_t} = \frac{1}{2k_{-1}[M][Br^*]_{st}} = \frac{1}{2[M]\sqrt{k_1 k_{-1}[Br_2]}}$$

Ustavování stacionárního stavu při radikálové polymerizaci vinylového monomeru inicivané peroxidem ROOR. V tomto případě z reakčního mechanismu (kap. 2.3.2) vyplývá pro časovou závislost $[R^*]$ rovnice:

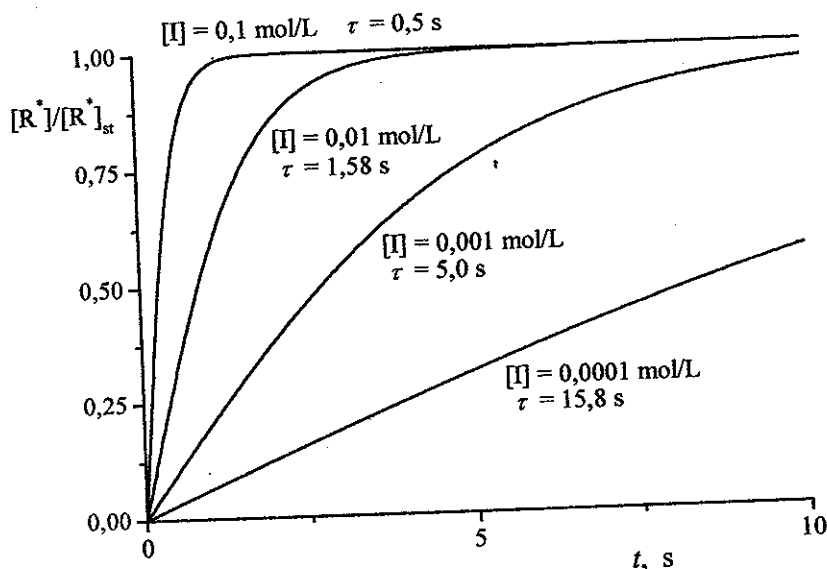
* Hyperbolické goniometrické funkce: $\sinh x = (e^x - e^{-x})/2$; $\cosh x = (e^x + e^{-x})/2$; $\tanh x = \sinh x / \cosh x = (e^x - e^{-x}) / (e^x + e^{-x})$.

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 2k_i[I] - 2k_t[R^*]^2 = a^2 - b^2 \cdot [R^*]^2 = (a + b \cdot [R^*]) \cdot (a - b \cdot [R^*])$$

kterou řešíme výše uvedeným způsobem a tak získáme formálně stejný vztah:

$$[R^*] = [R^*]_{st} \cdot \tanh \frac{t}{\tau} \quad \text{kde} \quad \tau = \frac{1}{2\sqrt{k_t k_i [I]}} = \frac{1}{2k_t [R^*]_{st}}$$

Průběh ustavování stacionárního stavu při radikálové polymerizaci je ukázán v obr. 2-3. Funkce $\tanh(t/\tau)$ nabývá hodnotu 0,965 pro $t = 2\tau$ a hodnotu 0,995 pro $t = 3\tau$. To znamená, že i při nejnižší uvedené koncentraci iniciátoru se stacionární stav ustaví během první minuty polymerizace, která obvykle trvá 1 až 2 hodiny. Při syntéze HBr z prvků a řadě dalších řetězových reakcí je tomu obdobně. Proto aproximace stacionárního stavu poskytuje pro lineární řetězové reakce dostatečně přesné rychlostní rovnice.



Obr. 2-3. Ustavování stacionárního stavu při radikálové polymerizaci při různých koncentracích iniciátoru. K výpočtům použité hodnoty rychlostních konstant: $k_i = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_t = 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ odpovídají typickým experimentálním hodnotám.

2.5.2 STŘEDNÍ DÉLKA KINETICKÉHO ŘETĚZCE (*mean kinetic-chain length*)

Tato veličina, obvykle označovaná symbolem $\langle \nu \rangle$, je definována jako počet elementárních reakcí připadající v průměru na jedno iniciací vzniklé aktivní centrum.

Při uvedené radikálové polymerizaci vinylického monomeru M je hodnota $\langle \nu \rangle$ prakticky rovna počtu propagačních kroků připadajících na jeden vzniklý radikál. Vztah

pro $\langle \nu \rangle$ lze v tomto případě odvodit z kinetické rovnice polymerizace následujícím způsobem. Když obě strany rychlostní rovnice této polymerizace: $-d[M]/dt = k_p [M] \cdot [R^*]_{st}$, vynásobíme součinem Avogadrovy konstanty N_A a objemu reakční směsi V , dostaneme vztah, který udává počet molekul monomeru N_M , které za jednotku času zaniknou na všech radikálech přítomných v reakční směsi: $-dN_M/dt$. Vydělíme-li pak tuto veličinu počtem aktivních center, N_{R^*} , získáme výraz pro počet molekul, které v průměru zreagují za jednotku času na jednom aktivním centru. Tento počet je roven součinu $k_p[M]$:

$$-N_A \cdot V \cdot \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] \cdot [R^*]_{st} \cdot N_A \cdot V \quad \Rightarrow \quad -\frac{dN_M}{dt} = k_p [M] \cdot N_{R^*} \quad \Rightarrow$$

$$-\frac{1}{N_{R^*}} \frac{dN_M}{dt} = k_p [M]$$

Vynásobíme-li součin $k_p [M]$ střední dobou života radikálu τ , dostaneme průměrný počet propagačních kroků připadající na jeden radikál od jeho vzniku iniciací do zániku posledního z jeho nástupců terminací, tj., **střední délku kinetického řetězce**:

$$\langle \nu \rangle = k_p [M] \cdot \tau = \frac{k_p [M]}{2k_t [R^*]_{st}} = \frac{k_p [M]}{2\sqrt{k_i k_t [I]}}$$

Dosazením za $k_p [M] = v_p / [R^*]_{st}$ lze získat prakticky významný vztah pro výpočty $\langle \nu \rangle$:

$$\langle \nu \rangle = \frac{v_p}{2k_t [R^*]_{st}} = \frac{v_p}{2k_t [R^*]_{st}^2} = \frac{v_p}{2v_t}$$

Z uvedené rovnice vyplývá, že hodnotu $\langle \nu \rangle$ snadno zjistíme jako podíl rychlosti propagace v_p a rychlosti zániku aktivních center $2v_t$ (jedním terminačním krokem zanikají dva radikály!).

Tabulka 2-1. Typické hodnoty střední doby života radikálu, τ , a střední délky kinetického řetězce, $\langle \nu \rangle$, pro radikálové polymerizace vinylových monomerů při cca 60 °C. Hodnoty použité pro výpočty: $k_i = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_p = 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_t = 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $[M] = 8 \text{ mol/L}$.

[I] mol/L	$[R^*]_{st}$ mol/L	τ s	$\langle \nu \rangle$
10^{-1}	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,50	4 000
10^{-2}	$3,2 \cdot 10^{-8}$	1,58	12 640
10^{-3}	$1,0 \cdot 10^{-8}$	5,00	40 000
10^{-4}	$3,2 \cdot 10^{-9}$	15,8	124 600

Typické hodnoty kinetických charakteristik radikálových polymerizací vinylových monomerů jsou uvedené v Tab. 2-1, a to pro různé hodnoty koncentrace iniciátoru. Jak je patrné, tyto reakce se vyznačují nízkou hodnotou $[R^*]_{st}$ a poměrně krátkou dobou života radikálů, což obojí je důsledkem rychlé terminace rostoucích radikálů. Přesto jsou jejich kinetické řetězce dostatečně dlouhé, aby daly vzniknout dlouhým makromolekulám.

Pro syntézu HBr z prvků vypočteme střední délku kinetického řetězce $\langle \nu \rangle$ obdobným způsobem. Při tom ale musíme vzít v úvahu to, že do kinetického řetězce patří i inhibiční krok (viz. dříve uvedené reakční schéma). Proto do kinetického řetězce patří nejen reakce 2) a 3), ale i reakce -2). Protože terminací je při této reakci děj -1), bude platit:

$$\langle \nu \rangle = \frac{\nu_2 + \nu_{-2} + \nu_3}{2\nu_{-1}}$$

Při řešení reakčního schématu syntézy HBr byla odvozena podmínka (ii): $\nu_2 = \nu_{-2} + \nu_3$, takže:

$$\langle \nu \rangle = \frac{2\nu_2}{2\nu_{-1}} = \frac{\nu_2}{\nu_{-1}}$$

Po dosazením za ν_{-1} a ν_2 z odpovídajících rychlostních rovnic a úpravě dostaneme vztah:

$$\langle \nu \rangle = \frac{k_2[H_2][Br^*]_{st}}{k_{-1}[M][Br^*]_{st}^2} = \frac{k_2[H_2]}{k_{-1}[M][Br^*]_{st}} = \frac{k_2[H_2]}{[M]\sqrt{k_1 k_{-1}[Br_2]_{st}}}$$

Kinetické charakteristiky syntézy HBr z prvků jsou uvedeny v Tab. 2-2. Porovnáme-li je s údaji uvedenými pro polymerizace, vidíme, že při syntéze HBr je:

- o několik řádů vyšší stacionární koncentrace radikálů,
- o 2 až 3 řády delší střední doba života radikálů a
- podstatně větší střední délka kinetického řetězce.

Tabulka 2-2. Hodnoty kinetických charakteristik syntézy HBr z prvků v přítomnosti CO_2 (1 mol/L) při různých teplotách vypočtené podle výše uvedených vztahů. Hodnoty použité pro výpočty: $k_{-1} = 5,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = k_{-1} \cdot K_r$ kde K_r je rovnovážná konstanta disociace Br_2 na Br^* , $k_2 = 10^{6,3} \cdot T^{1/2} \cdot \exp(-75000/RT) \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $[H_2] = [Br_2] = 0,1 \text{ mol/L}$; $[M] = [H_2] + [Br_2] + [CO_2]$.

T °C	K_r mol/L	$[R^*]_{st}$ mol/L	τ s	$\langle \nu \rangle$
727	$4,36 \cdot 10^{-7}$	$2,09 \cdot 10^{-4}$	2 217	565 000
927	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	341	429 000
1127	$2,64 \cdot 10^{-4}$	$5,14 \cdot 10^{-3}$	90	358 000
1327	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-2}$	33	316 000

To je způsobeno tím, že rychlostní konstanta trimolekulární terminace radikálů Br^\bullet je asi milionkrát nižší než rychlostní konstanta bimolekulární terminace při polymerizaci.

2.6 ROZVĚTVENÉ ŘETĚZOVÉ REAKCE

2.6.1 REAKCE VODÍKU S KYSLÍKEM V PLYNNÉ FÁZI

O reakci vodíku s kyslíkem každý ví, že probíhá převážně explozivně. Technicky zvládnutým způsobem se provádí pomocí hořáků, jimiž přivádíme reagující plyny do spalovacího prostoru, který je z chemicko-kinetického hlediska otevřeným reaktorem, ve kterém se tato explozivně probíhající reakce jeví jako plamen. Produktem takto provedené reakce je voda.

Namíříme-li kyslíko-vodíkový plamen na kovovou desku chlazenou kapalným dusíkem, nalezneme v kondenzovaných produktech značné množství (až 20 %) peroxidu vodíku H_2O_2 . Toto pozorování indikuje, že H_2O_2 a jeho prekursorů jsou meziproducty reakce vodíku s kyslíkem, které se při vyšších teplotách rozkládají. Prekursorů H_2O_2 jsou zřejmě hydroperoxylové radikály, jejichž koncentrace v reakční směsi je vysoká, probíhá-li reakce neexplozivně při středních tlacích do 1 MPa a teplotách do cca 350 °C. Peroxid vodíku vzniká z těchto radikálů reakcí: $2 \text{HOO}^\bullet \rightarrow \text{HOOH} + \text{O}_2$ (viz. kap. 1.2).

Provádí-li se reakce H_2 s O_2 při hodně nízkých tlacích (do 100 Pa) a teplotách do cca 450 °C, může rovněž probíhat neexplozivně, ale bez významné tvorby H_2O_2 . Navíc, rychlost reakce a její případný přechod do explozivního průběhu závisejí na velikosti a kvalitě stěn reaktoru. Čím vyšší je poměr povrchu stěn ku objemu reakční směsi, tím je reakce pomalejší a její přechod do explozivního stádia méně pravděpodobný.

Tato pozorování indikují, že za nízkých tlaků dochází k terminaci radikálů na stěnách reaktoru. Tu lze vysvětlit tak, že s klesajícím tlakem vzrůstá střední volná dráha radikálů, které se proto častěji mohou dostat do přímého kontaktu se stěnami reaktoru a na nich se adsorbují. Adsorbované radikály pak zanikají vzájemnými reakcemi na sorbujícím povrchu, který při těchto rekombinacích plní funkci molekul M odebírajících částicím ve stavu zrodu nadbytečnou energii! Při nízkých tlacích naopak není efektivní trimolekulární terminace vedoucí k hydroperoxylovým radikálům, protože pravděpodobnost trimolekulárních srážek limituje k nule.

Uvedené poznatky vedly k formulaci základního mechanismu reakce H_2 s O_2 (viz též kap. 1.2), ze kterého lze pro reakce probíhající při středních tlacích odvodit rychlostní rovnici, která popisuje nejen stacionární průběh reakce, ale i možnost jejího přechodu do stádia exploze v důsledku nedostatečné kompenzace větvení kinetického řetězce terminací.

Základní mechanismus reakce $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

	<u>dílčí elementární reakce</u>	ΔH_{298}°	<u>typ reakce</u>
1)	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{HO}^\bullet$	+ 72 kJ/mol	iniciace
2)	$\text{HO}^\bullet + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}^\bullet$	- 62 kJ/mol	propagace
3)	$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}^\bullet + \text{O}^\bullet$	+ 70 kJ/mol	větvení
4)	$\text{O}^\bullet + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet$	+ 8 kJ/mol	větvení
5)	$\text{H}^\bullet + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HOO}^\bullet + \text{M}$	- 196 kJ/mol	terminace v plynné fázi
6)	stěna + $\text{R}^\bullet \longrightarrow \text{R}^\bullet(\text{ads})$	adsorpce radikálů na stěny reaktoru	
7)	$2 \text{R}^\bullet(\text{ads}) \longrightarrow \text{R}-\text{R}(\text{ads})$	terminace adsorbovaných radikálů	

R^\bullet je: $\text{H}^\bullet, \text{HO}^\bullet, \text{O}^\bullet, \text{HOO}^\bullet$

Odvození rychlostní rovnice reakce $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ řízené terminací v plynné fázi

- Definice reakční rychlosti:

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{1}{2} v_2 = \frac{1}{2} k_2 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{HO}^\bullet]_{\text{st}}$$

- Podmínky stacionárního stavu pro meziprodukty:

meziprodukt	podmínka podle reakčního schématu	podmínka po dosazení:
a) HO^\bullet	$2v_1 + v_3 + v_4 = v_2$	z c) a b2) $2v_1 + 2v_3 = v_5$ (a2)
b) H^\bullet	$v_2 + v_4 = v_3 + v_5$	z c) $v_2 = v_5$ (b2)
c) O^\bullet	$v_3 = v_4$	

V rovnici a2) je výhodné mít v_5 , která obsahuje H^\bullet , a ne v_2 obsahující HO^\bullet , protože druhý člen v rovnici, v_3 , obsahuje také H^\bullet a člen v_1 zahrnuje pouze reaktanty. Proto z takto upravené rovnice a2) po dosazení za dílčí v_3 snadno získáme vztah pro $[\text{H}^\bullet]_{\text{st}}$:

$$2 k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{O}_2] + 2 k_3 \cdot [\text{H}^\bullet]_{\text{st}} \cdot [\text{O}_2] = k_5 \cdot [\text{H}^\bullet]_{\text{st}} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{M}]$$

$$[\text{H}^\bullet]_{\text{st}} = \frac{2k_1[\text{H}_2]}{k_5[\text{M}] - 2k_3}$$

- Podmínka b2) nabízí jednoduché finále odvozování rychlostní rovnice bez výpočtu stacionárních koncentrací dalších radikálů. Podle b2) pro celkovou reakční rychlost v platí:

$$v = \frac{1}{2} v_2 = \frac{1}{2} v_5 = \frac{1}{2} k_5 \cdot [\text{H}^\bullet]_{\text{st}} \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{M}]$$

takže po dosazení za $[\text{H}^\bullet]_{\text{st}}$ získáme žádanou rychlostní rovnici:

$$v = \frac{k_1 k_5 [\text{H}_2][\text{O}_2][\text{M}]}{k_5 [\text{M}] - 2k_3}$$

2.6.2 EXPLOZNÍ LIMITY

Odvozená rychlostní rovnice se vyznačuje tím, že má ve jmenovateli **rozdíl** dvou členů, z čehož vyplývají následující důsledky:

- Protože reakční rychlost je nezáporná veličina, rovnice platí jen v oboru hodnot $[\text{M}]$, pro které je rozdíl $(k_5 \cdot [\text{M}] - 2k_3) \geq 0$!
- Pro $k_5 \cdot [\text{M}] \gg 2k_3$, tj. když reakční směs dostatek částic (např. inertního plynu) efektivních při terminaci v plynné fázi reakcí 5), přejde rychlostní rovnice do tvaru:

$$v = k_1 \cdot [\text{H}_2] \cdot [\text{O}_2]$$

Tedy je reakční rychlost vlastně rovna rychlosti iniciace, v_1 . Řetězová reakce se tedy prakticky ani nerozběhne, neboť všechny vzniklé radikály H^* zaniknou reakcí 5).

- Pro $k_5 \cdot [\text{M}] > 2k_3$ se v reakční směsi ustaví stacionární stav. To znamená, že rychlost terminace, $v_t = v_5$, je dostatečně vysoká, aby kompenzovala nárůst počtu radikálů iniciací, $v_i = v_1$, i větvením kinetického řetězce, $v_b = v_3 + v_4$, avšak ne tak velká, aby prakticky blokovala průběh propagace.

$$v_t = v_i + v_b$$

- Pro $(k_5 \cdot [\text{M}] - 2k_3) \rightarrow 0$ limituje reakční rychlost k nekonečnu, $v \rightarrow \infty$, což při exotermickém průběhu reakce znamená, že tato přechází do stádia **exploze**. V kontextu s bodem a) je tento přechod důsledkem snížení koncentrace částic v reakční směsi (pokles $[\text{M}]$) pod prahovou hodnotu nezbytnou k tomu, aby trimolekulární terminace stačila kompenzovat nárůst počtu radikálů, takže:

$$v_t < (\text{až} \ll) v_i + v_b$$

Hodnota členu $(k_5 \cdot [\text{M}] - 2k_3)$ závisí na hodnotě $[\text{M}]$, tj., na úhrnné koncentraci všech částic v reakční směsi. Protože je to plynná reakční směs, můžeme $[\text{M}]$ v prvním přiblížení vyjádřit ze stavové rovnice ideálního plynu: $[\text{M}] = n/V = p/RT$ a splnění podmínky pro explozní průběh reakce: $[\text{M}]_u = 2k_3/k_5$, charakterizovat limitním tlakem p_u :

$$p_u = 2RTk_3/k_5$$

Index $_u$ je od anglického upper (vyšší, horní) a používá se proto, že z oblasti stacionárního průběhu se k oblasti explozivního průběhu reakce blížíme směrem od vyšších tlaků k tlakům nižším. Limitní tlak p_u se tedy nachází na horní hranici tlaků při nichž reakce probíhá explozivně (viz. Obr. 2-5 a 2-6).

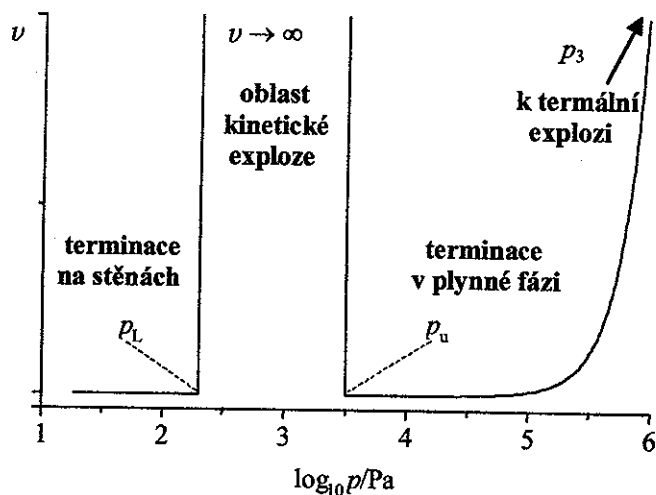
Reakce vodíku s kyslíkem při nízkých tlacích. I pro tento případ lze z uvedeného reakčního schématu odvodit rychlostní rovnici. Rovnice je však komplikovaná a navíc jen velmi přibližná, neboť nevystihuje závislost reakční rychlosti na poměru povrch/objem reakční směsi a na kvalitě povrchu. Proto zůstaneme u kvalitativního vysvětlení.

Nechť reakce probíhá v reaktoru s konstantními geometrickými parametry a konstantní kvalitou stěn. Je-li reakční tlak dostatečně nízký, je terminace radikálů na stěnách reaktoru (viz výše) dostatečně účinná a v reakční směsi se ustaví stacionární stav, kdy $v_t = v_i + v_b$ charakterizovaný jistou celkovou stacionární koncentrací radikálů, $[R^*]_{st}$. Zvýšíme-li tlak v reakční směsi přidáním inertního plynu (tj. tak, abychom zároveň neměnili koncentrace reaktantů), klesne pravděpodobnost proniknutí radikálů z nitra reakční směsi ke stěnám reaktoru, takže klesne rychlost terminace. V příznivém případě se ustaví nový stacionární stav o vyšší $[R^*]_{st}$, takže celková reakce se urychlí. Postupným zvyšováním tlaku přidáváním dalších dávek inertního plynu bude postupně klesat rychlost terminace a tudíž i stoupat $[R^*]_{st}$ a rychlost reakce. Při překročení jistého tlaku, p_L , nastane stav, kdy $v_t < v_i + v_b$ a reakce přejde do stádia neomezeného růstu koncentrace radikálů a reakční rychlosti - přejde do explozivního stádia. Index L je od anglického *lower* (nižší, dolní, spodní), protože v tomto případě se do oblasti exploze dostaneme zdola, zvyšováním tlaku.

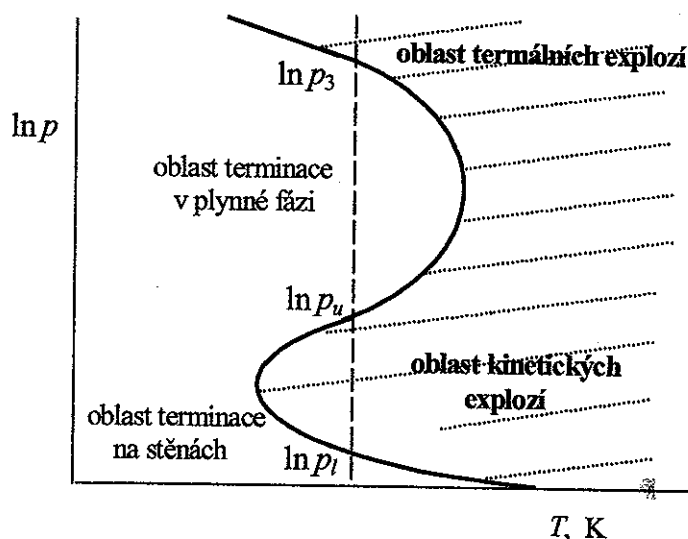
Oblasti explozivního průběhu reakce kyslíku s vodíkem. Z uvedených rozborů vyplývá, že do oblasti explozivního průběhu se můžeme dostat dvojím způsobem: (i) **zdola**, z oblasti nízkých tlaků, v důsledku klesající účinnosti terminace na stěnách reaktoru při rostoucím tlaku, nebo (ii) **shora**, z oblasti vyšších tlaků, v důsledku klesající účinnosti trimolekulární terminace v plynné fázi při poklesu tlaku. Odtud vyplývá možnost **existence tlakové oblasti od p_L do p_u , kde již není efektivní terminace na stěnách reaktoru a, zároveň, ještě není účinná terminace v plynné fázi.** V této tlakové oblasti rychlost reakce neomezeně roste v důsledku nekontrolovaného větvení kinetického řetězce. Proto tuto tlakovou oblast nazýváme **oblast kinetické exploze** (viz. obr. 2-4).

Je-li v oblasti nad p_u zvyšován tlak v reakční směsi zvyšováním koncentrace inertního plynu, reakční rychlost se snižuje, neboť se usnadňuje terminace v plynné fázi. Je-li však tlak v reakční směsi zvyšován přidáváním reaktantů, může se reakční směs po překročení jistého tlaku p_3 dostat do stádia termální exploze způsobené zvýšenou produkcí tepla a sníženou rychlostí jeho odvádění do okolí (viz obr. 2-4 a 2-5).

Hodnoty limitních tlaků p_L , p_u a p_3 závisejí na teplotě. To je ukázáno v obr. 2-4, kde je pro stechiometrickou směs vodíku s kyslíkem vynesena závislost tlaku, při kterém nastává exploze, na reakční teplotě. Řez touto závislostí pro zvolenou teplotu udává všechny tři explozní tlakové limity platné pro tuto teplotu.



Obr. 2-4. Závislost reakční rychlosti na logaritmu reakčního tlaku pro stechiometrickou směs H_2 a O_2 při teplotě 750 K.



Obr. 2-5. Rozhraní mezi stacionárním a explozivním průběhem reakce H_2 s O_2 jako funkce teploty a tlaku. Kritické tlaky v grafu na obr. 2-4 odpovídají průsečíkům hraniční křivky s kolmicí vztyčenou při 750 K.

2.6.3 OBECNÉ ŘEŠENÍ KINETIKY ROZVĚTVENÝCH ŘETĚZOVÝCH REAKCÍ

Průběh rozvětvených řetězových reakcí závisí na tom, zda se v reakční směsi ustaví či neustaví stacionární koncentrace aktivních center R (většinou se jedná o radikály). Proto je užitečné znát, jak se vyvíjí koncentrace aktivních center v průběhu reakce. Při odvozování příslušné rovnice můžeme vyjít z následujícího **obecného schématu**:

dílčí děj	formální reakce	změna [R], rychlostní rovnice
1) iniciace	$I + J \longrightarrow n R$	$(d[R]/dt)_i = n \cdot v_i \quad (n = 1, 2)$
2) propagace	$R + A \longrightarrow R + P$	$(d[R]/dt)_p = 0$
3) větvení	$R + X \longrightarrow \alpha R$	$(d[R]/dt)_b = (\alpha - 1) \cdot v_b = (\alpha - 1) \cdot k_b \cdot [R]$
4) terminace	$R + Y \longrightarrow \text{vedl. produkty}$	$(d[R]/dt)_t = -v_t = -k_t \cdot [R]$

Odvození obecného řešení pro časovou závislost [R]

- Celková změna [R] s časem je dána součtem příspěvků všech dílčích dějů:

$$d[R]/dt = (d[R]/dt)_i + (d[R]/dt)_b + (d[R]/dt)_t = n \cdot v_i + (\alpha - 1) \cdot k_b \cdot [R] - k_t \cdot [R]$$

úprava vztahu: $d[R]/dt = n \cdot v_i + \{(\alpha - 1) \cdot k_b - k_t\} \cdot [R] = n \cdot v_i + \phi \cdot [R] \quad (i)$

kde $\phi = \{(\alpha - 1) \cdot k_b - k_t\}$ je tzv. **čistý faktor větvení** (*net branching factor*).

- Integrace pro $\phi \neq 0$. Nejdříve řešíme rovnici: $d[R]/dt = \phi \cdot [R]$, přičemž získanou integrační konstantu C považujeme za funkci času:

$$[R] = C(t) \cdot e^{\phi t} \quad \Rightarrow \quad d[R]/dt = (dC/dt) \cdot e^{\phi t} + \phi \cdot C \cdot e^{\phi t} \quad (ii)$$

Potom z těchto vztahů dosadíme za [R] a $d[R]/dt$ do úplné výchozí rovnice (i) s členem $n \cdot v_i$:

$$(dC/dt) \cdot e^{\phi t} + \phi \cdot C \cdot e^{\phi t} = n \cdot v_i + \phi \cdot C \cdot e^{\phi t} \quad \Rightarrow \quad (dC/dt) \cdot e^{\phi t} = n \cdot v_i$$

jejíž integrací získáme výraz pro konstantu C, který dosadíme do řešení pro [R] (rovn. (ii)) a s použitím okrajové podmínky: $[R] = 0$ pro $t = 0$, řešení dokončíme:

řešení pro C: $dC/dt = n \cdot v_i \cdot e^{-\phi t} \quad \Rightarrow \quad C = C_0 - (n \cdot v_i / \phi) \cdot e^{-\phi t}$

dosazení do vztahu pro [R]: $[R] = C_0 \cdot e^{\phi t} - (n \cdot v_i / \phi) \cdot e^{-\phi t} \cdot e^{\phi t} = C_0 \cdot e^{\phi t} - (n \cdot v_i / \phi) \quad (iii)$

aplikace počáteční podmínky: $0 = C_0 - (n \cdot v_i / \phi) \quad \Rightarrow \quad C_0 = (n \cdot v_i / \phi)$

dosazení za C_0 do (iii): $[R] = (n \cdot v_i / \phi) \cdot (e^{\phi t} - 1) \quad (iv)$

- Integrace pro $\phi = 0$.

Řešíme rovnici: $d[R]/dt = n \cdot v_i \quad \Rightarrow \quad [R] = n \cdot v_i \cdot t \quad (v)$

Výsledky řešení, graficky znázorněné v obr. 2-6, ukazují vliv čistého faktoru větvení na průběh reakce. Z definice $\phi = \{(\alpha - 1) \cdot k_b - k_t\}$ je zřejmé, že **čistý faktor větvení** je vlastně "netto" bilancí mezi rychlostí větvení kinetického řetězce a rychlostí terminace. Je-li $\phi = 0$, pak terminace stačí odstraňovat pouze radikály vzniklé větvením kinetických řetězců, nikoli však radikály vzniklé iniciací! To znamená, že koncentrace radikálů v reakční směsi se bude neustále zvyšovat, byť jen lineárně s časem, což v konečných důsledcích musí vést k explozi reakční směsi, neboť pro $t \rightarrow \infty$ bude i reakční rychlost v limitovat k nekonečnu. Je-li tedy $\phi = 0$, je dosažen explozní limit reakční směsi.

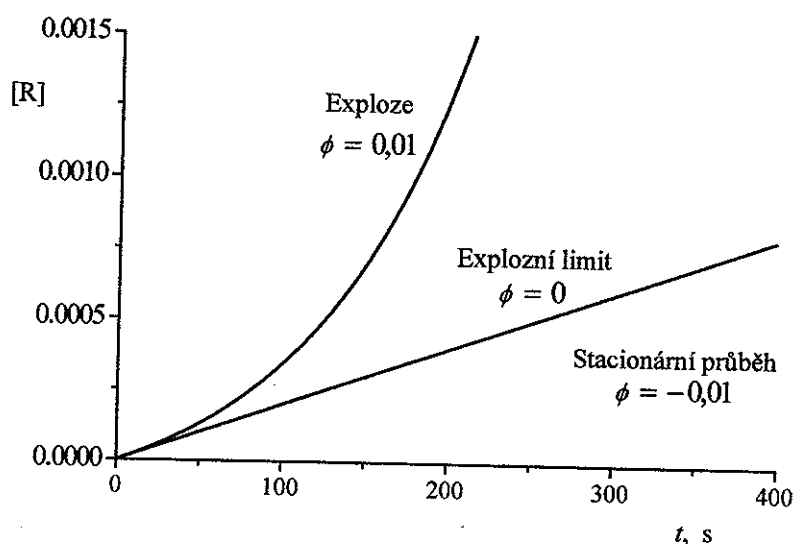
Pro $\phi > 0$ je situace jasná. Hodnota $[R]$ poroste exponenciálně a reakční se velmi rychle dostane do stádia exploze. Pro $\phi < 0$ je vždy alespoň malá část "kapacity" terminace volná pro terminaci center vznikajících iniciací, takže v reakční směsi se po určité době ustaví stacionární stav. Čím menší je "volná kapacita" terminace, tím vyšší bude stacionární koncentrace aktivních center. Hodnotu $[R]_{st}$ můžeme vypočítat buď z podmínky stacionárního stavu:

$$n \cdot v_i + (\alpha - 1) \cdot k_b \cdot [R] = k_t \cdot [R] \quad \Rightarrow \quad (\alpha - 1) \cdot k_b \cdot [R] - k_t \cdot [R] = -n \cdot v_i$$

$$\phi \cdot [R] = -n \cdot v_i \quad \Rightarrow \quad [R]_{st} = -n \cdot v_i / \phi \quad (\phi < 0!)$$

nebo z rovnice (iv) v limitě pro $t \rightarrow \infty$:

$$[R]_{st} = [R]_{t \rightarrow \infty} = (n \cdot v_i / \phi) \cdot (e^{\phi t} - 1) = -n \cdot v_i / \phi, \quad (\text{protože pro } \phi < 0 \text{ je } e^{\phi t} = 0)$$



Obr. 2-6. Časové závislosti $[R]$ pro rozvětvené řetězové reakce pro různé obory hodnot ϕ . Výpočet proveden podle rovnic (iv) a (v) s hodnotami: $n = 2$ a $v_i = 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.