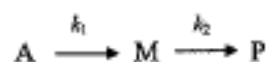


## ČISTĚ NÁSLEDNÉ ELEMENTÁRNÍ REAKCE



### 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 konečně 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:

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

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