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:

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

- 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:

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

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

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

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

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

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

Za C dosadíme do vztahu pro [M]:

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

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

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

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

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

- 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] = $[A]_0$ − [A] − [M]; výsledek je vždy stejný:

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

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