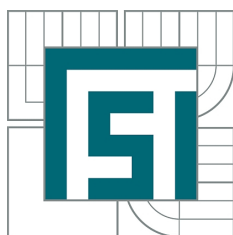


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV MATEMATIKY
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF MATHEMATICS

DIFERENCIÁLNÍ ROVNICE V CHEMII DIFFERENTIAL EQUATIONS IN CHEMISTRY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

HANA BARTLOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. RNDr. JAN FRANČŮ, CSc.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav matematiky

Akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Hana Bartlová

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Matematické inženýrství (3901R021)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Diferenciální rovnice v chemii

v anglickém jazyce:

Differential Equations in Chemistry

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Matematika nachází uplatnění i v chemii. Diferenciální rovnice umožňují například modelovat kinetiku chemických reakcí, neznámými v rovnicích jsou přitom koncentrace reagujících látek.

Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je odvodit matematické modely vybraných reakcí a provést numerické experimenty.

Seznam odborné literatury:

P.W.ATKINS: Fyzikálna chémia, STU Bratislava 1999.

Vedoucí bakalářské práce: prof. RNDr. Jan Franců, CSc.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/2013.

V Brně, dne 9.11.2012

L.S.

prof. RNDr. Josef Šlapal, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan fakulty

Abstrakt

Práce se zabývá studiem kinetiky vybraných chemických reakcí. Práce je rozdělena na tři části. První část shrnuje základní pojmy potřebné pro pochopení studované problematiky. Druhá část se zabývá odvozením modelů reakcí a numerickými experimenty. Závěrečná část je zaměřena na problematiku oscilačních reakcí.

Summary

The work deals with study of chemical reaction kinetics. The work is divided into three parts. In the first part basic concepts are summarized for better understanding of the subject. The second part deals with derivation of the reaction models and numerical experiments. The last part is focused on the oscillating reactions.

Klíčová slova

kinetika chemických reakcí, modely reakcí, chemické oscilace

Keywords

chemical reaction kinetics, models of reactions, chemical oscillation

BARTLOVÁ, H. *Diferenciální rovnice v chemii*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 39 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Jan Franců, CSc.

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně pod vedením prof. RNDr. Jana Franců, CSc. a s použitím zdrojů uvedených v seznamu, jenž je součástí této práce.

Hana Bartlová

Děkuji všem, kteří mi pomohli při přípravě této práce, zejména svému vedoucímu prof. RNDr. Janu Franců, CSc. a konzultantce Doc. Ing. Gabriele Holubové, Ph.D. ze Západočeské univerzity v Plzni za přínosné připomínky.

Hana Bartlová

Obsah

1	Úvod	8
2	Chemická kinetika	9
2.1	Roztřídění reakcí	9
2.2	Rychlost chemické reakce	10
2.3	Zákon účinku hmotností	11
2.4	Řád chemické reakce	12
3	Matematické modely reakcí	13
3.1	Reakce nultého a prvního řádu	13
3.2	Reakce druhého řádu	15
3.3	Reakce třetího řádu	17
3.4	Vratné reakce	20
3.5	Bočné reakce	23
3.6	Následné reakce	26
3.7	Katalýza	29
3.7.1	Autokatalýza	29
3.8	Oscilační reakce a jejich modely	31
3.8.1	Lotka-Volterra model	31
3.8.2	Brusselator	33
3.8.3	Oregonátor	35
4	Závěr	38
	Literatura	39

1. Úvod

Matematika má své uplatnění v mnoha vědních oborech, mimo jiné i v chemii. Jedno z jejích nejširších využití je v oblasti chemické kinetiky, která se věnuje studiu rychlosti chemických reakcí. Tyto modely vedou na řešení obyčejných diferenciálních rovnic a jejich soustav.

Počátky chemické kinetiky spadají do 2. poloviny 19. století, kdy vědci Guldberg a Waage definovali zákon působících hmot, čímž umožnili popis chemické reakce matematickými modely, které využívají jak teoretické, tak empirické výpočty.

V této práci se zabýváme vybranými jednoduchými i složitějšími chemickými reakcemi. Pomocí jejich matematických modelů jsou popsány časové závislosti koncentrací reagujících látek i produktů a je studován vliv změny některých parametrů na průběh kinetiky dané reakce.

V úvodní části je shrnut přehled základních pojmů chemické kinetiky. Hlavní část práce je věnována stručné charakterizaci jednotlivých typů reakcí, sestavení odpovídajících matematických modelů, jejich řešení a následně grafické interpretaci. V poslední části přecházíme od jednoduchých modelů reakcí do oblasti nelineární chemické dynamiky a zabýváme se řešením několika modelů chemických oscilací.

Množství látky v chemické reakci se popisuje její hmotností, počtem molekul, počtem molů nebo molární koncentrací. Koncentrace se udává počtem molů látky v jednotce objemu nejčastěji s jednotkou mol/l.

2. Chemická kinetika

2.1. Roztřídění reakcí

Chemická kinetika se zabývá určováním rychlosti chemických reakcí a zkoumáním její závislosti na podmínkách, při kterých reakce probíhají. Díky získaným poznatkům můžeme objasnit jednotlivé fáze reakčního mechanismu (t.j. proces vedoucí ke vzniku určitých produktů z daných výchozích látek). To následně umožňuje ovlivnit podle potřeby průběh příslušné reakce.

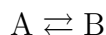
Chemické reakce se třídí podle různých kritérií.

Z kinetického hlediska se reakce dělí na *homogenní*, kdy jsou reagující látky jen v jedné fázi - kapalné nebo plynné, a na *heterogenní*, kdy mají reagující látky rozdílné fáze, takže reakce probíhá na jejich styčné ploše. Mezi heterogenní reakce patří mimo jiné řada fyzikálních procesů (difuze, rozpouštění tuhé látky ap.). Jejich mechanismus a kinetika jsou podrobněji rozebrány v [1], [3]. V této práci jsou dále uvažovány procesy homogenní.

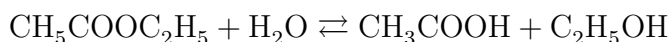
Z hlediska mechanismu pak rozlišujeme reakce *izolované*, kdy látky přítomné v soustavě spolu reagují pouze jedním způsobem (tento případ je poměrně vzácný), a *složité* (*simultánní*) reakce, kdy v soustavě probíhá několik reakcí současně.

Simultánní reakce dělíme na několik typů:

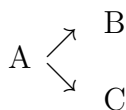
Vratné reakce - současně s reakcí uvažovanou probíhá i zpětná reakce, přitom rychlost zpětné reakce vůči reakci přímé nelze zanedbat. Značí se schematicky



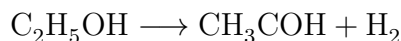
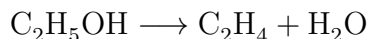
Vratný charakter předpokládáme u každé chemické reakce, která po určité době dospěje do rovnovážného stavu. Příkladem tohoto typu reakce je hydrolýza esteru a zpětná reakce esterifikace:



Bočné reakce (*paralelní*) se vyznačují tím, že látky výchozí reagují zároveň více způsoby za vzniku různých konečných produktů. Označení



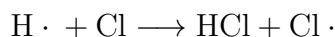
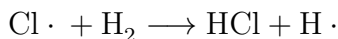
Jako příklad je uveden rozklad ethanolu na ethylen a vodu, provázený přeměnou ethanolu na acetaldehyd a vodík:



Následné reakce (*konsekutivní*) - produkty první reakce reagují mezi sebou nebo s jinými látkami přítomnými ve směsi dále. Schematicky



Mezi konsektivní reakce patří i tzv. reakce *řetězové*. V první části vnikají vysoce reaktivní částice - volné radikály (volné atomy či atomové skupiny s nepárovými valenčními elektrony). Ty reagují s výchozími látkami za vzniku dalších volných radikálů. Aktivační energie radikálových reakcí je nízká (do 10 kcal/mol), zatímco aktivační energie reakcí mezi nasycenými molekulami je o dost vyšší (řádově 100 kcal/mol). Řetězové reakce mají významné uplatnění např. při vzniku makromolekulárních látek, jako jsou polyvinylchlorid, polystyren atd. Podrobněji je jejich mechanismus popsán v [1], [2], [3]. Příkladem řetězové reakce je vznik chlorovodíku



Další příklady k uvedeným typům reakcí je možno najít v [1], [2], [3].

2.2. Rychlost chemické reakce

Reakční rychlost definujeme jako změnu počtu molů (tedy změnu množství) některé reagující látky v objemu za jednotku času. Tedy vztah pro průměrnou rychlost $\vec{v}$ zní [3]

$$\vec{v} = \frac{|\Delta n|}{V \Delta t},$$

kde $|\Delta n|$ značí změnu počtu molů reagující látky v objemu V za čas t . Okamžitá rychlost v je pak limitní hodnotou průměrné rychlosti v časovém intervalu $\Delta t \rightarrow 0$

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{|\Delta n|}{V \Delta t} = \left| \frac{dn}{V dt} \right|.$$

Pokud objem zůstává během reakce konstantní, zřejmě platí

$$\frac{dn}{V} = dc,$$

kde dc označuje změnu *koncentrace* reagující látky za čas t .

Rychlost reakce lze také popsat jako úbytek koncentrace výchozích látek v čase (mínus vyjadřuje snižování koncentrace)

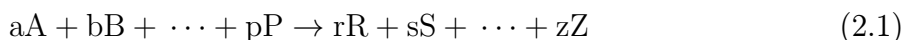
$$v = -\frac{dc_{vych}}{dt},$$

popř. jako přírůstek koncentrace konečných produktů

$$v = +\frac{dc_{kon}}{dt}.$$

Jednotkou reakční rychlosti je $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, t.j. $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Univerzálně můžeme rychlost vyjádřit jako derivaci koncentrace látky podle času, vydělenou počtem jejích molů. Takto definovaná má stejnou číselnou hodnotu bez ohledu na látku, která ji určuje. Tedy obecná reakce



kde a, b, p, r, s, z značí počty molů odpovídajících látek, má rychlost

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \dots = -\frac{1}{p} \frac{dc_P}{dt} = +\frac{1}{r} \frac{dc_R}{dt} = +\frac{1}{s} \frac{dc_S}{dt} = \dots = +\frac{1}{z} \frac{dc_Z}{dt}.$$

2.3. Zákon účinku hmotností

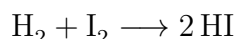
Otázkou závislosti rychlosti reakce na složení směsi se v souvislosti se studiem chemické rovnováhy zabývali vědci C. M. Guldberg a P. Waage (1867)[3]. Dospěli k závěru, že při konstantní teplotě je reakční rychlost přímo úměrná součinu koncentrací reagujících látek (čím více je molekul ve směsi, tím více dochází k jejich střetnutí a tím vyšší je i rychlost reakce). Pro reakci obecného typu (2.1) tedy platí

$$\vec{v} = \vec{k} c_A^a c_B^b \dots c_P^p,$$

zpětná reakce má rychlost

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} c_R^r c_S^s \dots c_Z^z.$$

Konkrétně např. pro rychlost reakce vzniku jodovodíku



platí

$$\begin{aligned}\vec{v} &= \vec{k} c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}, \\ \overleftarrow{v} &= \overleftarrow{k} c_{\text{HI}}^2.\end{aligned}$$

Konstanty úměrnosti $\vec{k}$, $\overleftarrow{k}$ se nazývají *rychlostní konstanty reakce*, popř. *měrné reakční rychlosti* (t.j. rychlosti ve směsi s jednotkovými koncentracemi reagujících látek). Závisí na teplotě (s rostoucí teplotou roste) a na přítomnosti katalyzátoru, nezávisí na koncentraci.

Zákon účinku hmotností platí i pro rozpadové reakce.

Každá reakce probíhá různými rychlostmi v obou směrech, tzn. je v kinetickém smyslu vratná. Pro výslednou rychlost tedy platí vztah

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v} = \vec{k} c_A^a c_B^b \dots - \overleftarrow{k} c_R^r c_S^s \dots$$

Reakci považujeme za *prakticky nevratnou*, jestliže je zpětná rychlost $\overleftarrow{v}$ oproti rychlosti $\vec{v}$ tak malá, že ji lze zanedbat. Pak pozorovatelnou rychlost ztotožňujeme s rychlostí přímé reakce ($v = \vec{v}$). Toto platí v případě, kdy je rychlostní konstanta zpětné reakce $\overleftarrow{k}$ výrazně menší než konstanta reakce přímé ($\vec{k} \gg \overleftarrow{k}$) a v prvních okamžicích reakce, kdy je koncentrace produktů ještě velmi malá.

V průběhu reakce se snižuje rychlost přímé reakce $\vec{v}$ za postupného zvyšování rychlosti zpětné reakce. Ve chvíli, kdy se rychlosti vyrovnají ($\vec{v} = \overleftarrow{v}$), celková rychlost klesne na nulu. Soustava se dostane do *chemické rovnováhy*.

$$v_{\text{rovn}} = \vec{v}_{\text{rovn}} - \overleftarrow{v}_{\text{rovn}} = 0.$$

Z tohoto plyne

$$\vec{k} (c_A^a c_B^b \dots)_{\text{rovn}} - \overleftarrow{k} (c_R^r c_S^s \dots)_{\text{rovn}} = 0$$

a

$$\left[\frac{c_R^r c_S^s \dots}{c_A^a c_B^b \dots} \right]_{\text{rovn}} = \frac{\overleftarrow{k}}{\vec{k}} = K_c, \quad (2.2)$$

kde K_c se nazývá *rovnovážná konstanta*, také nezávislá na koncentraci. V kinetickém smyslu se reakce při chemické rovnováze nepřerušuje, probíhá stejnými rychlostmi oběma směry. Hovoříme o *dynamické rovnováze*.

2.4. Řád chemické reakce

Řád reakce je číslo popisující experimentálně zjištěnou závislost reakční rychlosti na koncentraci látek. Je to součet exponentů, na něž jsou koncentrace reagujících látek umocněny v kinetické rovnici příslušné průběhu dané reakce. Může nabývat hodnot kladných, záporných i nuly. Řád je ovlivňován změnou tlaku, teploty a přítomností katalyzátorů. Způsoby určování řádu reakce jsou popsány v [1], [3].

Jestliže se reakce účastní pouze jedna molekula (např. radioaktivní rozpad $A \rightarrow B$, jedná se o *monomolekulární reakci*). Její rychlost je vyjádřena

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A.$$

Pokud je k proběhnutí reakce potřeba dvou molekul, mluvíme o *bimolekulární reakci* ($A + B \rightarrow R$, resp. $2A \rightarrow R$).

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B,$$

resp.

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2.$$

Trimolekulární reakce žádá interakci tří molekul ($A + B + C \rightarrow R$, resp. $2A + B \rightarrow R$, resp. $3A \rightarrow R$) a rychlost vyjádříme

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_Bc_C,$$

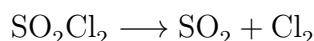
resp.

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2c_B,$$

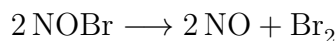
resp.

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^3.$$

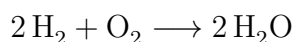
Reakce, které se řídí rovnicí monomolekulární reakce, nazýváme reakcemi *prvního řádu*, nezávisle na jejich mechanismu. Příkladem je rozklad chloridu sulfurylu



Všechny reakce, jejichž rychlost se popisuje kinetickou rovnicí bimolekulární reakce, jsou reakce *druhého řádu*, např. rozklad bromidu nitrosylu



Analogicky se reakce *třetího řádu* řídí kinetickou rovnicí trimolekulárních reakcí, např. reakce slučování vodíku a kyslíku



Jestliže rychlost na koncentraci nezávisí ($V = k$), mluvíme o reakci *nultého řádu*. Tuto kinetiku mají některé složité reakce (fotochemické, enzymově katalyzované) po jejich zjednodušení. Další příklady reakcí jsou uvedeny v [1], [2], [3].

3. Matematické modely reakcí

3.1. Reakce nultého a prvního řádu

Reakce nultého řádu

Vycházíme ze vztahu

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^0 = k.$$

Separujeme proměnné:

$$-dc_A = k dt.$$

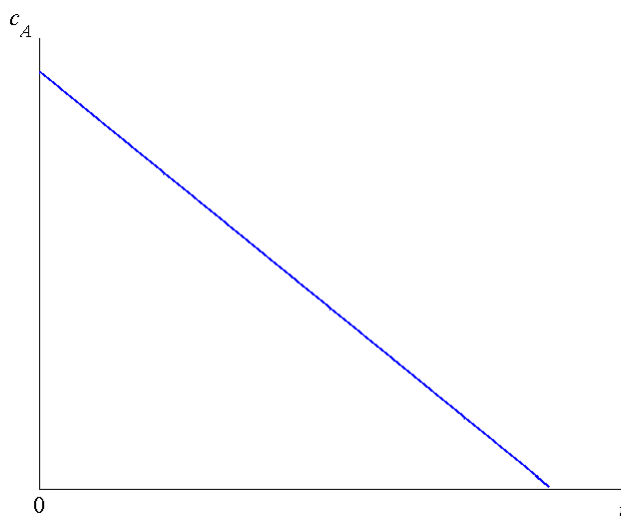
Po integraci v mezích (c_{A_0} je počáteční koncentrace)

$$-\int_{c_{A_0}}^{c_A} dc_A = \int_0^t k dt$$

máme řešení

$$c_A = c_{A_0} - kt,$$

což je rovnice přímky. Znázorněno na obr. 3.1.



Obrázek 3.1: Závislost koncentrace na čase pro rovnice nultého řádu.

Poločas rozpadu $\tau_{\frac{1}{2}}$ je doba, za kterou zreaguje polovina počátečního množství látky:

$$\frac{c_{A_0}}{2} = c_{A_0} - k\tau_{\frac{1}{2}},$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{c_{A_0}}{2k}.$$

Reakce prvního řádu

Reakce tvaru $A \rightarrow B$:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^1 = kc_A.$$

Separací

$$-\frac{dc_A}{c_A} = k dt \quad [c_A \neq 0],$$

následně integrujeme v daných mezích

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = \int_0^t k dt.$$

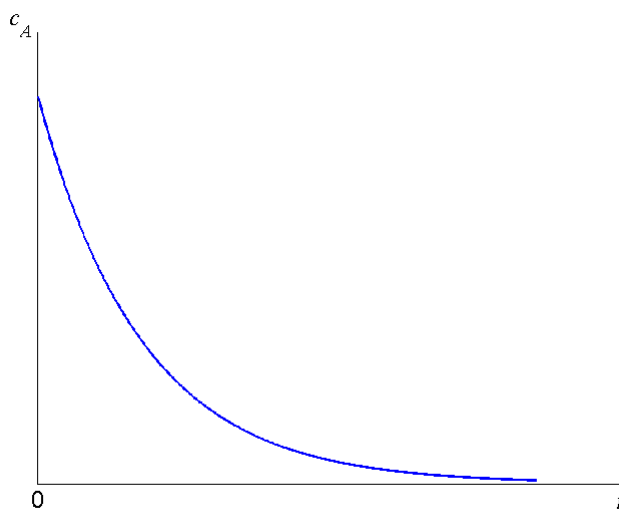
Získáváme řešení v implicitním tvaru

$$\ln \frac{c_{A0}}{c_A} = kt, \quad (3.1)$$

nebo ve tvaru explicitním (řešení $c_A = 0$ neztrácíme, je obsaženo v tomto vztahu vhodnou volbou konstanty)

$$c_A = c_{A0} e^{-kt}.$$

Koncentrace výchozí látky tedy klesá v čase exponenciálně. Závislost je vykreslena na obr. 3.2.



Obrázek 3.2: Závislost koncentrace na čase, reakce prvního řádu.

Poločas rozpadu Pro výpočet budeme vycházet z implicitního tvaru (3.1)

$$\ln \frac{c_{A0}}{\frac{c_{A0}}{2}} = k\tau_{\frac{1}{2}},$$

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Z tohoto je zřejmé, že u reakcí prvního řádu poločas rozpadu není závislý na koncentraci. Také lze vyjádřit koncentraci zreagovaných molekul x_A do okamžiku t :

$$x_A = c_{A0} - c_A = c_{A0} - c_{A0} e^{-kt} = c_{A0}(1 - e^{-kt}).$$

3.2. Reakce druhého řádu

A) Reakce typu $2A \rightarrow R$

Vztah pro výpočet rychlosti:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2.$$

Separujeme a integrujeme

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^2} = \int_0^t k dt,$$

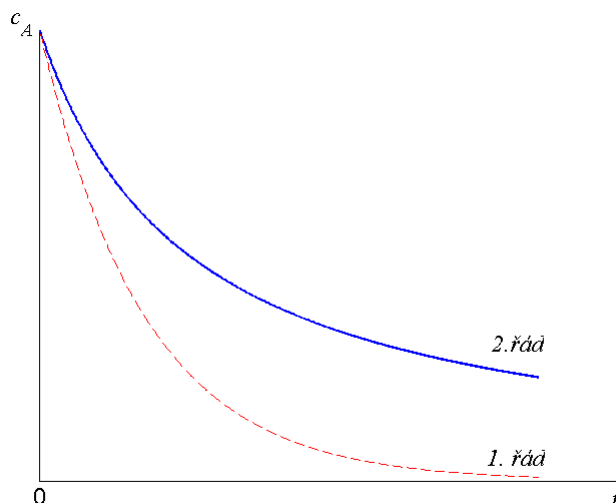
$$\left[\frac{1}{c_A} \right]_{c_{A0}}^{c_A} = kt.$$

Výsledek v implicitním tvaru

$$\frac{1}{c_A} = kt + \frac{1}{c_{A0}},$$

a v explicitním tvaru, závislost na obr. 3.3.

$$c_A = \frac{c_{A0}}{(1 + c_{A0}kt)}.$$



Obrázek 3.3: Závislost koncentrace c_A na čase, reakce druhého řádu (čárkovaně je vyznačen průběh koncentrace u rovnice prvního řádu při stejné hodnotě rychlostní konstanty a počáteční koncentrace).

Poločas rozpadu

$$\frac{1}{\frac{c_{A0}}{2}} - \frac{1}{c_{A0}} = k\tau_{\frac{1}{2}},$$

$$\frac{1}{c_{A0}} = k\tau_{\frac{1}{2}}.$$

V rovnicích druhého řádu je poločas rozpadu závislý na c_{A0} podle vztahu

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{kc_{A0}}.$$

B) Reakce typu $A + B \rightarrow R$

Rovnice rychlosti:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_B. \quad (3.2)$$

Látky A a B reagují v poměru 1 : 1. Zavádíme pojem *zreagovaného množství* $x = c_{A_0} - c_A = c_{B_0} - c_B$. Pak můžeme rovnici (3.2) přepsat do tvaru

$$v = \frac{dx}{dt} = k(c_{A_0} - x)(c_{B_0} - x),$$

integrujeme

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_{A_0} - x)(c_{B_0} - x)} = \int_0^t k dt.$$

Řešíme rozkladem na parciální zlomky

$$\frac{1}{(c_{A_0} - x)(c_{B_0} - x)} = \frac{A}{c_{A_0} - x} + \frac{B}{c_{B_0} - x} = \frac{Ac_{B_0} + Bc_{A_0} - (A + B)x}{(c_{A_0} - x)(c_{B_0} - x)}, \quad (3.3)$$

tedy $A = -B$ a $Ac_{B_0} + Bc_{A_0} = 1$, a potom platí

$$B = \frac{1}{c_{A_0} - c_{B_0}},$$

$$A = -\frac{1}{c_{A_0} - c_{B_0}},$$

Zpětně dosadíme do rozkladu na parciální zlomky (3.3)

$$-\int_0^x \frac{1}{c_{A_0} - c_{B_0}} \cdot \frac{1}{c_{A_0} - x} dx + \int_0^x \frac{1}{c_{A_0} - c_{B_0}} \cdot \frac{1}{c_{B_0} - x} dx = kt,$$

dostáváme

$$kt = \frac{1}{c_{A_0} - c_{B_0}} \cdot \ln \left| \frac{c_{B_0}(c_{A_0} - x)}{c_{A_0}(c_{B_0} - x)} \right|.$$

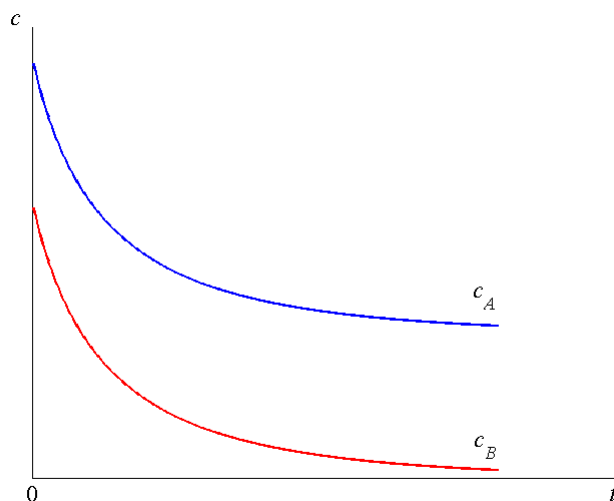
V případě, kdy $c_{A_0} = c_{B_0}$, reakce se řídí kinetikou předchozího případu (typu $2A \rightarrow R$). Po dosazení ze substituce získáváme

$$\ln \frac{c_{B_0}c_A}{c_{A_0}c_B} = kt(c_{A_0} - c_{B_0}).$$

Pokud vyjádříme ze vztahu $c_{A_0} - c_A = c_{B_0} - c_B$ jednu proměnnou pomocí druhé, můžeme určit časové závislosti jednotlivých koncentrací, znázorněny na obr. 3.4:

$$c_A = \frac{(c_{A_0}c_{B_0} - c_{A_0}^2)e^{kt(c_{A_0} - c_{B_0})}}{c_{B_0} - c_{A_0}e^{kt(c_{A_0} - c_{B_0})}},$$

$$c_B = \frac{c_{B_0}c_{A_0} - c_{B_0}^2}{c_{A_0}e^{kt(c_{A_0} - c_{B_0})} - c_{B_0}}.$$



Obrázek 3.4: Závislost koncentrace c_A a c_B na čase ($c_{A0} > c_{B0}$), reakce druhého řádu typu $A + B \rightarrow R$.

3.3. Reakce třetího řádu

A) Typ 3 $A \rightarrow R$

Rychlostní rovnice:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^3,$$

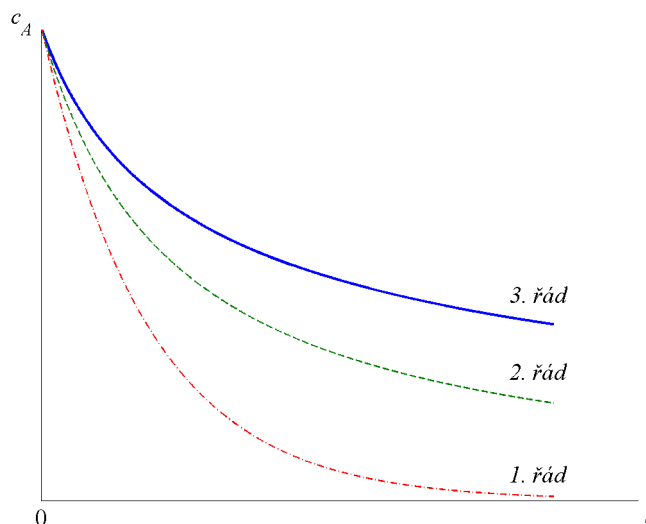
dále integrujeme

$$-\int_{c_{A0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A^3} = \int_0^t k dt,$$

$$\left[\frac{1}{2c_A^2} \right]_{c_{A0}}^{c_A} = kt,$$

po dosazení mezí a úpravě získáváme rovnici (z níž pak lze vyjádřit časovou závislost c_A , viz obr. 3.5)

$$\frac{1}{c_A^2} = 2kt + \frac{1}{c_{A0}^2}.$$



Obrázek 3.5: Závislost koncentrace c_A na čase, reakce třetího řádu typu $3A \rightarrow R$ (čárkovaně průběh koncentrace rovnice druhého řádu, čerchovaně prvního řádu).

Poločas rozpadu

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{kc_{A_0}^2}.$$

Obecně pro poločas rozpadu platí, že je úměrný převrácené hodnotě $(n-1)$ ní mocniny počáteční koncentrace (n je řád reakce):

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \text{konst} \cdot \frac{1}{c_{A_0}^{n-1}}.$$

B) Typ $2A + B \rightarrow R$

Vztah pro rychlost:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2c_B.$$

Množství zreagované látky A je dvojnásobné oproti B. Opět zavedeme substituci $x = c_{A_0} - c_A = 2(c_{B_0} - c_B)$:

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{A_0} - x)^2(c_{B_0} - \frac{x}{2}).$$

Separujeme

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_{A_0} - x)^2(c_{B_0} - \frac{x}{2})} = \int_0^t k dt.$$

Řešíme parciální zlomky

$$\frac{1}{(c_{A_0} - x)^2(c_{B_0} - \frac{x}{2})} = \frac{A}{c_{A_0} - x} + \frac{B}{(c_{A_0} - x)^2} + \frac{D}{c_{B_0} - \frac{x}{2}}, \quad (3.4)$$

a získáváme hodnoty konstant A, B a D :

$$A = -\frac{2}{(c_{A_0} - 2c_{B_0})^2},$$

$$B = -\frac{2}{c_{A_0} - 2c_{B_0}},$$

$$D = \frac{1}{(c_{A_0} - 2c_{B_0})^2}.$$

Dosadíme zpět do (3.4) a integrujeme

$$\int_0^x \left[-\frac{2}{(c_{A_0} - 2c_{B_0})^2(c_{A_0} - x)} - \frac{2}{(c_{A_0} - 2c_{B_0})(c_{A_0} - x)^2} + \frac{1}{(c_{A_0} - 2c_{B_0})^2(c_{B_0} - \frac{x}{2})} \right] dx = kt.$$

Po integraci a dosazení do substituce máme implicitní řešení pro neznámé koncentrace c_A, c_B :

$$\frac{2}{(c_{A_0} - 2c_{B_0})^2} \ln \left| \frac{c_{B_0}c_A}{c_{A_0}(c_{B_0} - \frac{c_{A_0} - c_A}{2})} \right| + \frac{2c_{A_0} - 2c_A}{(c_{A_0} - 2c_{B_0})c_{A_0}c_A} = kt,$$

$$\frac{2}{(c_{A_0} - 2c_{B_0})^2} \ln \left| \frac{c_{B_0}(c_{A_0} - 2c_{B_0} + 2c_B)}{c_{A_0}c_B} \right| + \frac{4c_{B_0} - 4c_B}{(c_{A_0} - 2c_{B_0})c_{A_0}(c_{A_0} - 2c_{B_0} + 2c_B)} = kt.$$

C) Typ $A + B + C \rightarrow R$

Výpočet rychlosti:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_Bc_C,$$

provedeme podobnou substituci jako u předchozího typu.

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{A_0} - x)(c_{B_0} - x)(c_{C_0} - x).$$

Opět separujeme

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_{A_0} - x)(c_{B_0} - x)(c_{C_0} - x)} = \int_0^t k dt.$$

Parciální zlomky

$$\frac{1}{(c_{A_0} - x)(c_{B_0} - x)(c_{C_0} - x)} = \frac{A}{c_{A_0} - x} + \frac{B}{c_{B_0} - x} + \frac{D}{c_{C_0} - x}, \quad (3.5)$$

a vypočteme hodnoty konstant A, B a D :

$$A = \frac{c_{C_0} - c_{B_0}}{c_{A_0}c_{B_0}^2 - c_{A_0}^2c_{B_0} + c_{B_0}c_{C_0}^2 - c_{B_0}^2c_{C_0} + c_{A_0}^2c_{C_0} - c_{A_0}c_{C_0}^2},$$

$$B = \frac{c_{A_0} - c_{C_0}}{c_{A_0}c_{B_0}^2 - c_{A_0}^2c_{B_0} + c_{B_0}c_{C_0}^2 - c_{B_0}^2c_{C_0} + c_{A_0}^2c_{C_0} - c_{A_0}c_{C_0}^2},$$

$$D = \frac{c_{B_0} - c_{A_0}}{c_{A_0}c_{B_0}^2 - c_{A_0}^2c_{B_0} + c_{B_0}c_{C_0}^2 - c_{B_0}^2c_{C_0} + c_{A_0}^2c_{C_0} - c_{A_0}c_{C_0}^2}.$$

Dosadíme zpět do (3.5) a integrujeme ($c_{A_0}c_{B_0}^2 - c_{A_0}^2c_{B_0} + c_{B_0}c_{C_0}^2 - c_{B_0}^2c_{C_0} + c_{A_0}^2c_{C_0} - c_{A_0}c_{C_0}^2 = M$)

$$\frac{1}{M} \int_0^x \left[\frac{c_{C_0} - c_{B_0}}{c_{A_0} - x} + \frac{c_{A_0} - c_{C_0}}{c_{B_0} - x} + \frac{c_{B_0} - c_{A_0}}{c_{C_0} - x} \right] dx = kt.$$

Po integraci a dosazení do substituce máme implicitní řešení pro neznámé koncentrace c_A, c_B a c_C :

$$\frac{1}{M} \left[(c_{B_0} - c_{C_0}) \ln \frac{c_A}{c_{A_0}} + (c_{C_0} - c_{A_0}) \ln \left| \frac{c_{B_0} - c_{A_0} + c_A}{c_{B_0}} \right| + (c_{A_0} - c_{B_0}) \ln \left| \frac{c_{C_0} - c_{A_0} + c_A}{c_{C_0}} \right| \right] = kt,$$

$$\frac{1}{M} \left[(c_{B_0} - c_{C_0}) \ln \left| \frac{c_{A_0} - c_{B_0} + c_B}{c_{A_0}} \right| + (c_{C_0} - c_{A_0}) \ln \frac{c_B}{c_{B_0}} + (c_{A_0} - c_{B_0}) \ln \left| \frac{c_{C_0} - c_{B_0} + c_B}{c_{C_0}} \right| \right] = kt,$$

$$\frac{1}{M} \left[(c_{B_0} - c_{C_0}) \ln \left| \frac{c_{A_0} - c_{C_0} + c_C}{c_{A_0}} \right| + (c_{C_0} - c_{A_0}) \ln \left| \frac{c_{B_0} - c_{C_0} + c_C}{c_{B_0}} \right| + (c_{A_0} - c_{B_0}) \ln \frac{c_C}{c_{C_0}} \right] = kt.$$

3.4. Vratné reakce

Vratné reakce jsou typu $A \rightleftharpoons B$, přičemž rychlostní konstanta přímé reakce je $\vec{k}$ a zpětné reakce $\overleftarrow{k}$. Výsledná rychlost vratných reakcí je rozdíl rychlostí přímé a zpětné reakce ($v = \vec{v} - \overleftarrow{v}$)

$$-\frac{dc_A}{dt} = \vec{k} c_A - \overleftarrow{k} c_B,$$

pokud počáteční koncentrace látky B je *nulová*, platí (pro všechna t) $c_A + c_B = c_{A_0}$. Tedy

$$-\frac{dc_A}{dt} = \vec{k} c_A - \overleftarrow{k} (c_{A_0} - c_A),$$

$$\frac{dc_A}{dt} = -(\vec{k} + \overleftarrow{k}) c_A + \overleftarrow{k} c_{A_0}. \quad (3.6)$$

Řešení homogenní rovnice je

$$c_A = A e^{-(\vec{k} + \overleftarrow{k})t}, \quad (3.7)$$

kde A je funkcí času. Derivujeme:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dA}{dt} e^{-(\vec{k} + \overleftarrow{k})t} - (\vec{k} + \overleftarrow{k}) A e^{-(\vec{k} + \overleftarrow{k})t},$$

poté dosadíme do rovnice (3.6):

$$\frac{dA}{dt} e^{-(\vec{k} + \overleftarrow{k})t} - (\vec{k} + \overleftarrow{k}) A e^{-(\vec{k} + \overleftarrow{k})t} = -(\vec{k} + \overleftarrow{k}) A e^{-(\vec{k} + \overleftarrow{k})t} + \overleftarrow{k} c_{A_0},$$

$$\frac{dA}{dt} = \overleftarrow{k} c_{A_0} e^{(\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k})t}.$$

Následně integrujeme s integrační konstantou i

$$A = \overleftarrow{k} c_{A_0} \int e^{(\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k})t} dt + i,$$

$$A = \frac{\overleftarrow{k} c_{A_0}}{\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k}} e^{(\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k})t} + i.$$

Dosadíme do (3.7)

$$c_A = \left(\frac{\overleftarrow{k} c_{A_0}}{\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k}} e^{(\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k})t} + i \right) e^{-(\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k})t}.$$

Integrační konstantu určíme díky počátečním podmínkám $t = 0, c_A = c_{A_0}$:

$$i = c_{A_0} - \frac{\overleftarrow{k} c_{A_0}}{\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k}}.$$

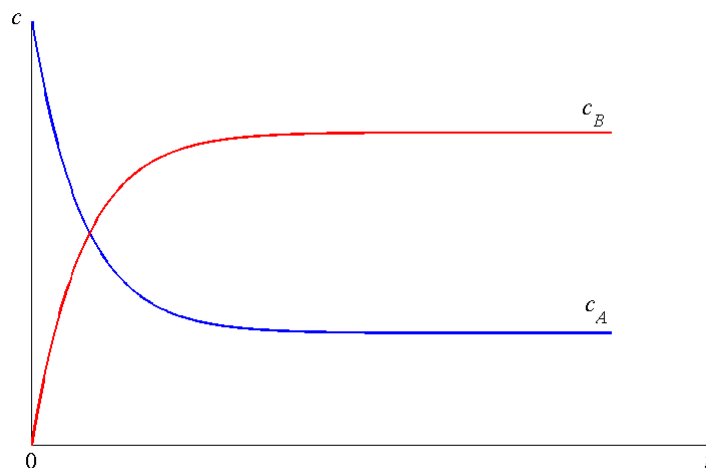
Po úpravě získáváme

$$c_A = c_{A_0} \frac{\overrightarrow{k} e^{-(\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k})t} + \overleftarrow{k}}{\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k}},$$

závislost c_B vyjádříme ze vztahu $c_A + c_B = c_{A_0}$, tedy

$$c_B = c_{A_0} \left(1 - \frac{\overrightarrow{k} e^{-(\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k})t} + \overleftarrow{k}}{\overrightarrow{k} + \overleftarrow{k}} \right).$$

Graficky viz obr. 3.6, $\overrightarrow{k} > \overleftarrow{k}$.



Obrázek 3.6: Závislost koncentrace c_A a c_B na čase u vratných reakcí, $c_{B_0} = 0$).

Nyní předpokládáme, že v čase $t = 0$ byla v soustavě obsažena látka B a zavádíme proměnnou $x = c_{A_0} - c_A = c_B - c_{B_0}$ (koncentrace látky B roste). Získáme kinetickou rovnici

$$\frac{dx}{dt} = \overrightarrow{k} (c_{A_0} - x) - \overleftarrow{k} (c_{B_0} + x),$$

$$\frac{dx}{dt} = \vec{k} c_{A_0} - \overleftarrow{k} c_{B_0} - (\vec{k} + \overleftarrow{k})x,$$

substituuujeme $M = \vec{k} c_{A_0} - \overleftarrow{k} c_{B_0}$ a $N = \vec{k} + \overleftarrow{k}$. Následně separujeme proměnné a integrujeme v příslušných mezích:

$$\int_0^x \frac{dx}{M - Nx} = \int_0^t dt,$$

tedy

$$\frac{1}{N} \ln \frac{M}{M - Nx} = t.$$

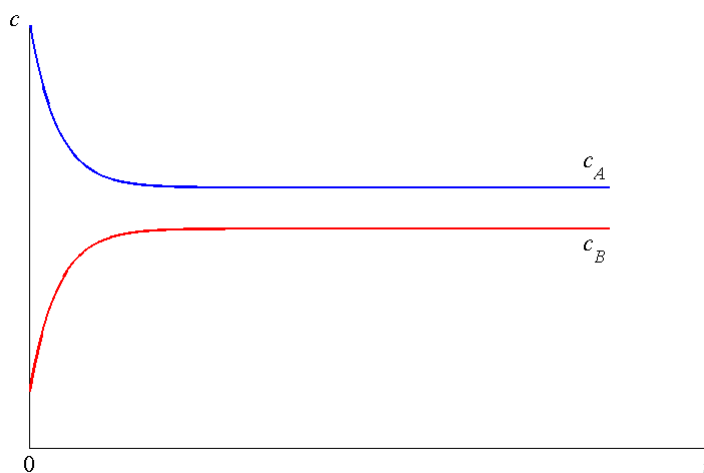
Zpětně dosadíme ze substituce

$$t = \frac{1}{\vec{k} + \overleftarrow{k}} \ln \frac{\vec{k} c_{A_0} - \overleftarrow{k} c_{B_0}}{\vec{k} c_{A_0} - \overleftarrow{k} c_{B_0} - (\vec{k} + \overleftarrow{k})x}.$$

Nyní lze pomocí proměnné x vyjádřit časovou závislost koncentrace látky A:

$$c_A = \frac{(\vec{k} c_{A_0} - \overleftarrow{k} c_{B_0})(1 - e^{-(\vec{k} + \overleftarrow{k})t})}{(\vec{k} + \overleftarrow{k})e^{-(\vec{k} + \overleftarrow{k})t}} + c_{A_0},$$

podobně časovou závislost koncentrace látky B (obě závislosti na obr. 3.7, $\vec{k} < \overleftarrow{k}$):

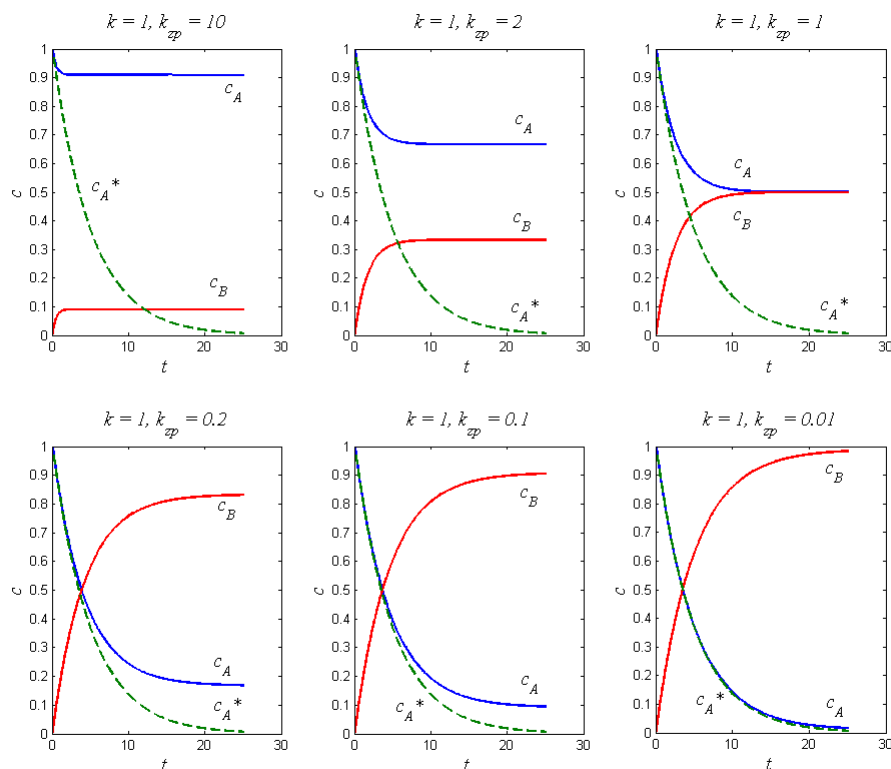


Obrázek 3.7: Závislost koncentrace c_A a c_B na čase, vratné reakce, $c_{B_0} \neq 0$.

Při dosažení chemické rovnováhy se dle (2.2) podíl rychlostních konstant rovná rovnovážné konstantě:

$$K_c = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}.$$

Na obr.3.8 porovnáváme průběhy koncentrací látek A a B při rozdílných konstantách $\vec{k}$ a $\overleftarrow{k}$. Čárkovaně je pro srovnání vyznačen průběh koncentrace u jednosměrné reakce prvního řádu. Při vysoké hodnotě rovnovážné konstanty ($K_c = 100$) křivka koncentrací látky A splývá s křivkou koncentrace u jednosměrné reakce.



Obrázek 3.8: Průběhy koncentrací látek A a B při různých poměrech přímé a zpětné konstanty. Čárkovaně průběh koncentrace u jednosměrné reakce (c_A^*).

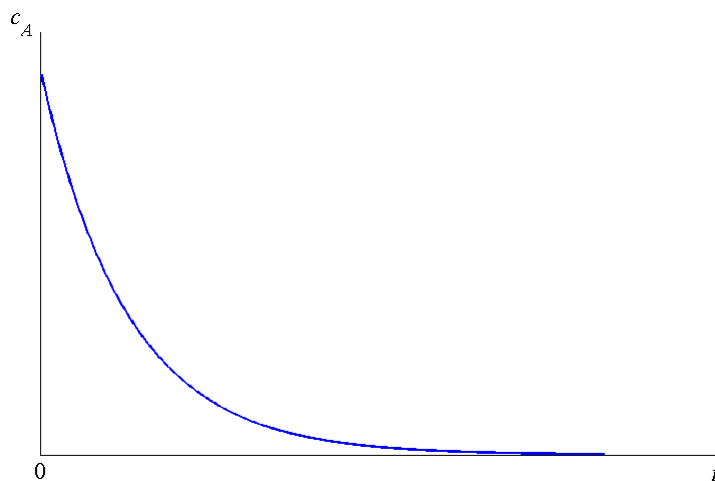
3.5. Bočné reakce

Reakce, kdy se látka A mění na látku B nebo na látku C. Tedy $A \xrightarrow{k_1} B$ nebo $A \xrightarrow{k_2} C$. Rychlostní rovnice:

$$-\frac{dc_A}{dt} = v_1 + v_2 = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A,$$

integrujeme ($k = k_1 + k_2$) a závislost znázorníme na obr. 3.9.

$$c_A = c_{A0} e^{-kt} = c_{A0} e^{-(k_1+k_2)t}.$$

Obrázek 3.9: Závislost koncentrace c_A na čase pro bočné reakce.

Pro látku B pak platí

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A = k_1 c_{A_0} e^{-kt},$$

$$\int_{c_{B_0}}^{c_B} dc_B = \int_0^t k_1 c_{A_0} e^{-kt} dt,$$

výpočet integrálu

$$\int_0^t e^{-kt} dt = -\frac{1}{k} [e^{-kt}]_0^t = \frac{1}{k} (1 - e^{-kt}),$$

analogicky pro látku C

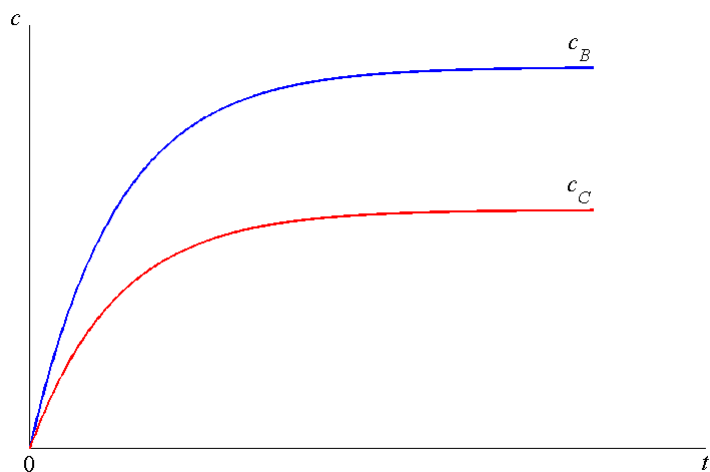
$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A = k_2 c_{A_0} e^{-kt},$$

$$\int_{c_{C_0}}^{c_C} dc_C = \int_0^t k_2 c_{A_0} e^{-kt} dt.$$

odtud plyne (viz obr. 3.10).

$$c_B = c_{B_0} + k_1 c_{A_0} \frac{1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}),$$

$$c_C = c_{C_0} + k_2 c_{A_0} \frac{1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}).$$

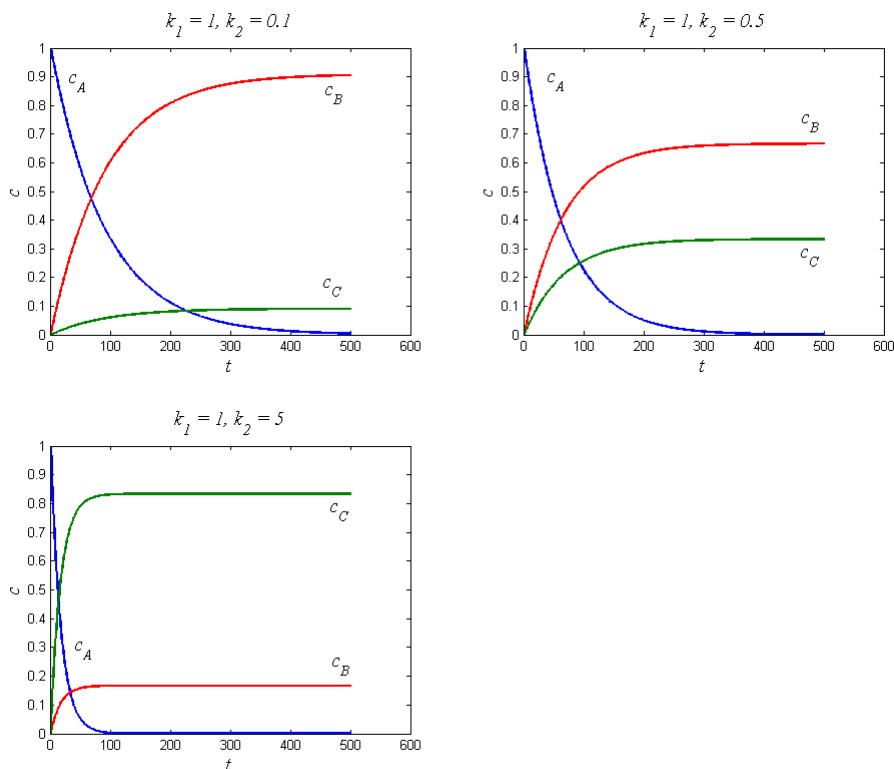


Obrázek 3.10: Závislost koncentrace produktů c_B a c_C na čase, bočné reakce (počáteční koncentrace je nulová a $k_1 > k_2$).

Jestliže je na počátku koncentrace látek B a C ve směsi nulová, zřejmě platí

$$\frac{c_B}{c_C} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Na obr. 3.11 jsou srovnány průběhy koncentrací reagující látky A i produktů B a C při různých poměrech rychlostních konstant k_1 a k_2 .



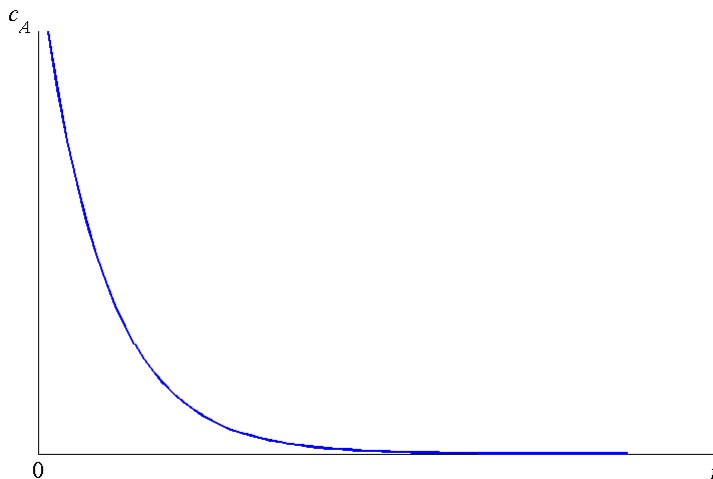
Obrázek 3.11: Průběhy koncentrací látek A, B a C při rozdílných poměrech rychlostních konstant.

3.6. Následné reakce

Reakce typu $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Vztahy pro rychlost úbytku, resp. přírůstku složek A, resp. B a C:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad \frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B.$$

Řešení první rovnice je $c_A = c_{A_0} e^{-k_1 t}$ (obr. 3.12).



Obrázek 3.12: Závislost koncentrace c_A na čase, následné reakce.

Druhou rovnici můžeme upravit do tvaru

$$\frac{dc_B}{dt} + k_2 c_B = k_1 c_{A_0} e^{-k_1 t}, \quad (3.8)$$

homogenní rovnice má řešení

$$c_B = A e^{-k_2 t}, \quad (3.9)$$

kde veličina A je funkcí času. Řešení derivujeme:

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{dA}{dt} e^{-k_2 t} - A k_2 e^{-k_2 t},$$

dosadíme do (3.8) a upravíme:

$$\frac{dA}{dt} e^{-k_2 t} + (-k_2) A e^{-k_2 t} + k_2 A e^{-k_2 t} = k_1 c_{A_0} e^{-k_1 t},$$

$$\frac{dA}{dt} = k_1 c_{A_0} e^{(k_2 - k_1)t}.$$

Integrujeme (i značí integrační konstantu)

$$A = k_1 c_{A_0} \int e^{(k_2 - k_1)t} dt + i,$$

$$A = \frac{k_1 c_{A_0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + i,$$

a dosadíme do (3.9)

$$c_B = \left(\frac{k_1 c_{A_0}}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + i \right) e^{-k_2 t}.$$

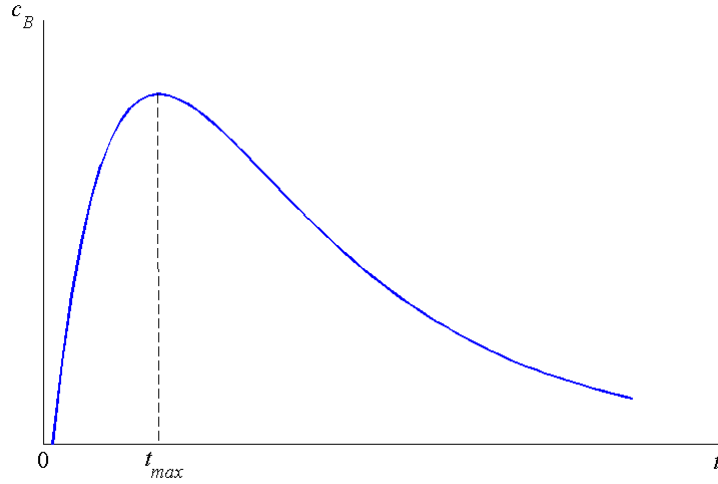
Pro počáteční podmínky $t = 0, c_B = 0$ určíme hodnotu integrační konstanty:

$$i = -\frac{k_1 c_{A_0}}{k_2 - k_1},$$

potom tedy máme

$$c_B = \frac{k_1 c_{A_0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}).$$

Závislost zobrazíme na obr. 3.13.



Obrázek 3.13: Závislost koncentrace meziprojektu c_B na čase, následné reakce.

Pro určení t_{max} , kdy je hodnota c_B maximální, hledáme extrém, tedy pokládáme $\frac{dc_B}{dt} = 0$:

$$\frac{dc_B}{dt} = \frac{k_1 c_{A_0}}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}) = 0,$$

toto je rovno nule v případě, že

$$-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t} = 0,$$

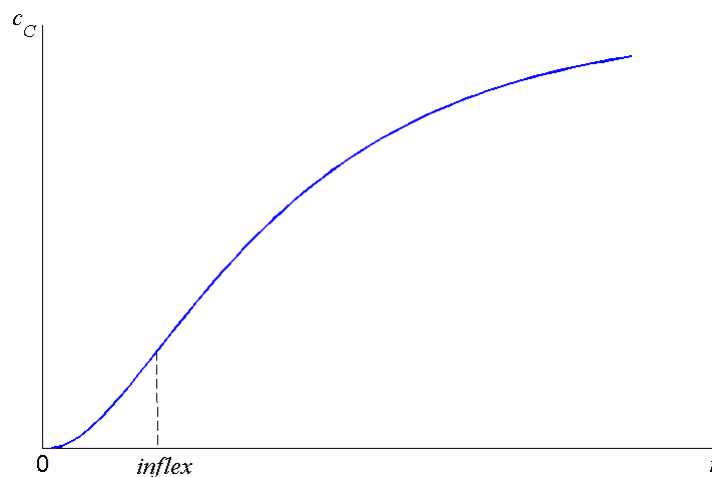
$$\frac{k_1}{k_2} = e^{(k_1 - k_2)t},$$

logaritmujeme a vyjádříme neznámou

$$t_{max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right).$$

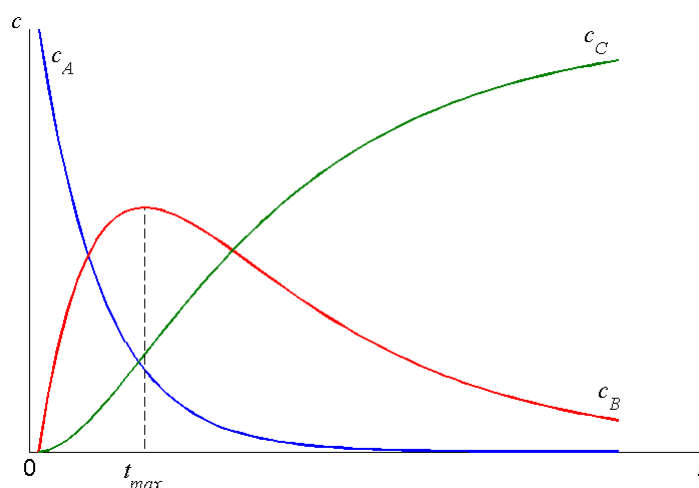
Průběh c_C v čase (viz obr. 3.14): Platí $c_{A_0} = c_A + c_B + c_C \Rightarrow c_C = c_{A_0} - c_B - c_A$. Tedy po úpravě

$$c_C = c_{A_0} \left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right). \quad (3.10)$$



Obrázek 3.14: Závislost koncentrace produktu c_C na čase, následné reakce.

Graficky je tato závislost S křivkou, poloha změny inflexe je odpovídající poloze maxima časové závislosti c_B . V tomto bodě dosahuje rychlost reakce své nejvyšší hodnoty [1]. Koncentrace znázorníme do jednoho obrázku (obr. 3.15).



Obrázek 3.15: Závislost koncentrace výchozí látky c_A , meziproduktu c_B a produktu c_C na čase.

Pokud je jedna z rychlostních konstant výrazně větší než druhá, tedy $k_2 \gg k_1$, rovnice (3.10) přechází na

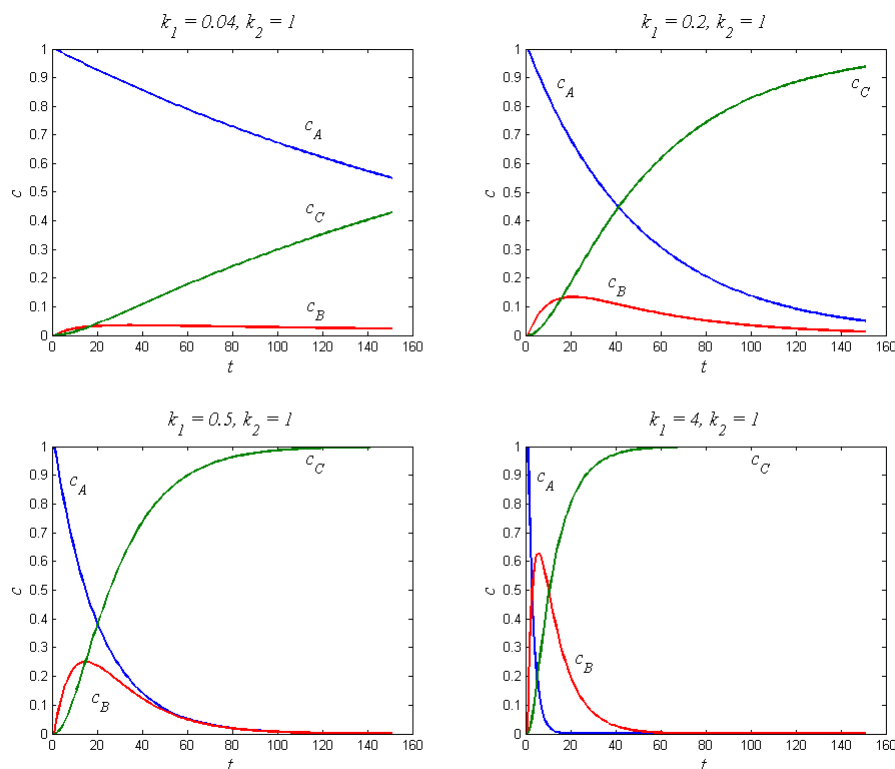
$$c_C = c_{A_0} (1 - e^{-k_1 t}),$$

naopak ve chvíli, kdy $k_1 \gg k_2$, nabývá rovnice (3.10) tvaru

$$c_C = c_{A_0} (1 - e^{-k_2 t}),$$

tedy o rychlosti reakce rozhoduje nejpomalejší z jejích kroků.

Na obr. 3.16 je možné sledovat proměny křivek koncentrací při změně poměrů rychlostních konstant k_1 a k_2 .



Obrázek 3.16: Průběhy koncentrací látek A, B a C při rozdílných poměrech rychlostních konstant.

3.7. Katalýza

Kromě teploty má na reakční rychlost v některých případech vliv přítomnost určitých látek, které se reakcí chemicky nemění. Tyto látky se nazývají *katalyzátory*. Jejich vliv na reakční rychlost se pak označuje jako *katalýza*. Pokud dochází k urychlování procesu, jedná se o *kladnou katalýzu*, v opačném případě o *zápornou katalýzu* (*inhibici*). Další dělení katalýzy:

- *Homogenní* - probíhá v jedné fázi (kyselina ve vodném roztoku)
- *Heterogenní* - katalyzátor tvoří samostatnou fázi (plyn na pevném katalyzátoru)
- *Mikroheterogenní* - enzymová katalýza (v živých organismech)

Na katalýze se zakládá mnoho důležitých procesů, jako je výroba kyseliny sírové, syntéza amoniaku, výroba syntetického kaučuku a další. Homogenní i heterogenní katalýza je podrobněji zkoumána a popisována např. v [1], [3].

3.7.1. Autokatalýza

O *autokatalýze* hovoříme v případě, že reakci katalyzuje některý z jejích produktů. U tohoto typu reakcí rychlost prudce vzrůstá s tvorbou produktů až do maximální hodnoty a poté zpět klesá v důsledku snížení koncentrace výchozích látek. Rychlost reakce je tedy možné maximalizovat optimálním poměrem koncentrace reaktantu a produktu.

Rychlostní zákon pro autokatalytické reakce prvního řádu ($A \rightarrow R$) zní

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = kc_Ac_R,$$

zavádíme substituci $x = c_{A_0} - c_A = c_R - c_{R_0}$ a dostáváme

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{A_0} - x)(c_{R_0} + x).$$

Integrujeme

$$\int_0^x \frac{dx}{(c_{A_0} - x)(c_{R_0} + x)} = \int_0^t k dt,$$

a řešíme rozklad na parciální zlomky

$$\frac{1}{(c_{A_0} - x)(c_{R_0} + x)} = \frac{A}{c_{A_0} - x} + \frac{B}{c_{R_0} + x}. \quad (3.11)$$

Ze dvou rovnic o dvou neznámých určíme

$$A = B = \frac{1}{c_{A_0} + c_{R_0}},$$

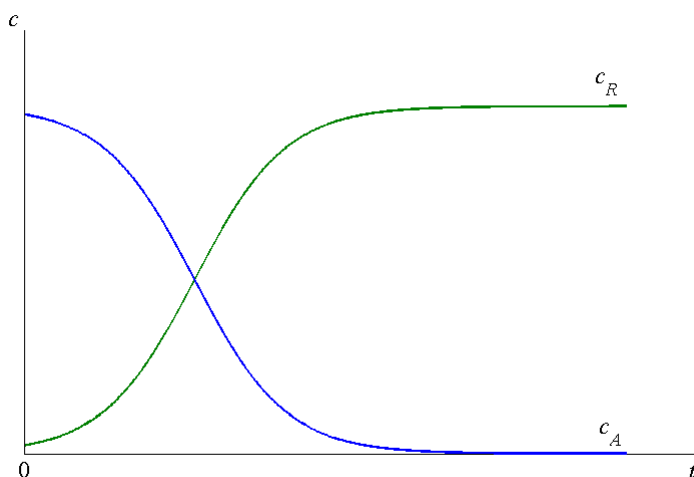
dosadíme zpět do (3.11) a upravíme:

$$\frac{1}{c_{A_0} + c_{R_0}} \ln \left(\frac{c_{A_0}(c_{R_0} + x)}{(c_{A_0} - x)c_{R_0}} \right) = kt.$$

Odlogaritmuje a díky vztahům $x = c_{A_0} - c_A = c_R - c_{R_0}$ vypočteme neznámé koncentrace, jejich průběhy znázorníme do obr. 3.17.

$$c_A = c_{A_0} - \frac{c_{A_0}c_{R_0}(e^{kt(c_{A_0}+c_{R_0})} - 1)}{c_{A_0} + c_{R_0}e^{kt(c_{A_0}+c_{R_0})}},$$

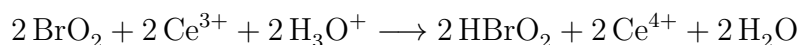
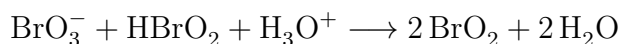
$$c_R = c_{R_0} + \frac{c_{A_0}c_{R_0}(e^{kt(c_{A_0}+c_{R_0})} - 1)}{c_{A_0} + c_{R_0}e^{kt(c_{A_0}+c_{R_0})}}.$$



Obrázek 3.17: Závislost koncentrace výchozí látky c_A a produktu c_R (který je zároveň katalyzátorem) na čase. Rychlost reakce je zpočátku nízká (koncentrace produktu R je malá), poté prudce vzrůstá a nakonec opět klesá (spolu s vymizením výchozí látky A).

3.8. Oscilační reakce a jejich modely

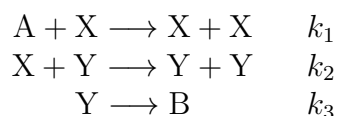
Chemické oscilační reakce jsou autokatalytické reakce vzdálené od své rovnováhy, kdy se koncentrace výchozích látek, meziproductů a produktů periodicky mění v čase (popř. v prostoru). Představují modelový jev nelineární chemické dynamiky. (Soustava vykazuje nelineární chování pouze tehdy, když je dostatečně vzdálená od svého rovnovážného stavu). Mezi nejznámější homogenní oscilační reakce patří reakce Bělousova-Žabotinského (BŽ reakce) [7]. Tato reakce neprobíhá monotónně do rovnováhy, ale osciluje mezi barevným a bezbarvým stavem.



Kyselina bromitá (HBrO_2) je zároveň produktem i reaktantem. Oscilační reakce se mimo jiné hojně vyskytují v biochemických systémech. Krátce představíme tři modely oscilačních reakcí. Více o chemických oscilacích a jejich modelech v [4], [5], [7].

3.8.1. Lotka-Volterra model

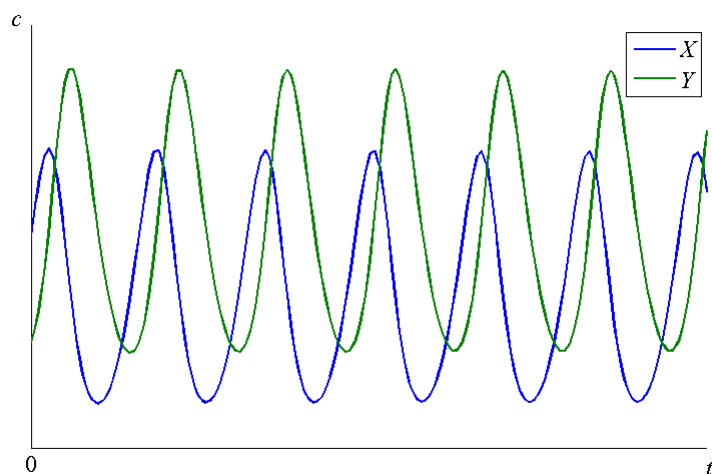
Nejprve uvažujeme jednoduchou autokatalytickou reakci, která dobře ilustruje periodické chování. Tento model je populační a později uvidíme, že doposud zkoumané chemické systémy se svým chováním trochu liší. Mechanismus sestává ze tří kroků:



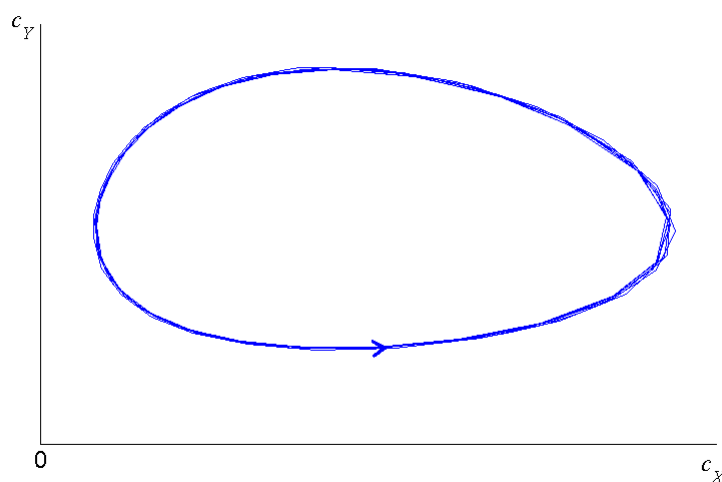
Koncentrace látky A je udržována konstantní. Látka B se po své produkci reakce dále neúčastní, tedy ji neuvažujeme. Jako proměnné zůstávají koncentrace meziproductů X a Y. Pro tyto proměnné napíšeme rychlostní rovnice a získáme soustavu dvou diferenciálních rovnic:

$$\begin{aligned} \frac{dc_X}{dt} &= k_1 c_A c_X - k_2 c_X c_Y, \\ \frac{dc_Y}{dt} &= k_2 c_X c_Y - k_3 c_Y, \end{aligned}$$

kde k_1 značí, jak rychle se tvoří látka X, k_2 udává, jak rychle se tvoří látka Y s daným množstvím látky X, k_3 potom rychlost úbytku látky Y. Koncentrace látek X a Y oscilují s frekvencí a periodou, které jsou určeny konstantami k_1, k_2, k_3 a koncentrací c_A . Systém rovnic řešíme programem MATLAB. Výsledky můžeme zobrazit jako průběh koncentrací c_X a c_Y v čase (obr. 3.18), nebo jako průběh jedné koncentrace vůči druhé (obr. 3.19). Z obrázků je dobře vidět, že ve chvíli, kdy je přítomno malé množství látky X, první reakcí se začne tvořit více. Ovšem s produkcí X jí autokatalyticky vzniká ještě více. Jak se vytváří více látky X, rozbíhá se druhá reakce. Nejdříve pomalu, protože látky Y je obsaženo málo, ovšem s přísunem X se autokatalyticky produkuje více Y. Toto ovšem způsobí úbytek látky X a první reakce se zpomalí. S poklesem koncentrace látky X se zpomalí i druhá reakce, tedy ubývá i látka Y. Opět je pak přítomno pouze malé množství látky Y, které by ubíralo látku X, a ta se tedy znovu začíná více tvořit.

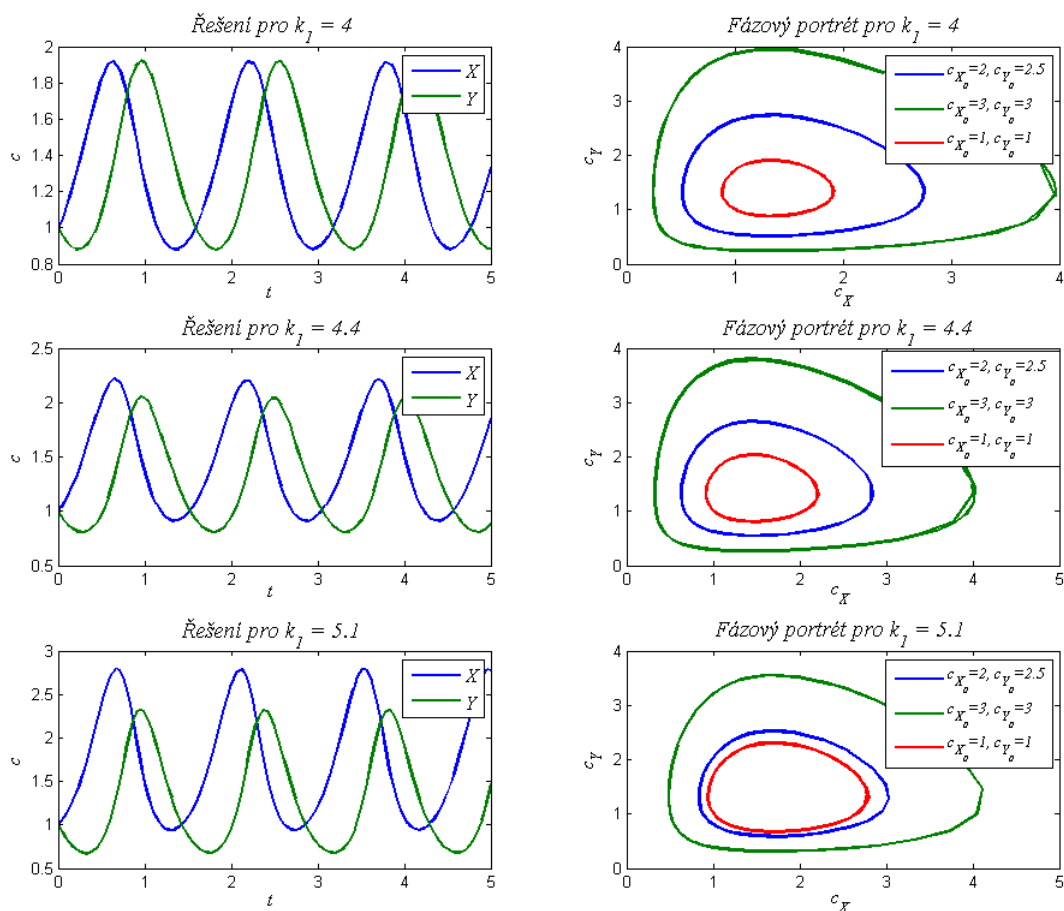


Obrázek 3.18: Závislost koncentrací meziproduktů c_X a c_Y na čase, Lotka-Volterra mechanismus.



Obrázek 3.19: Závislost koncentrace látky c_X na koncentraci látky c_Y (fázový portrét), Lotka-Volterra mechanismus.

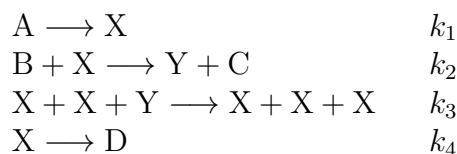
Na obr. 3.20 porovnáváme průběhy koncentrací látek X a Y a jejich fázové portréty při postupném zvyšování konstanty k_1 , která určuje rychlost tvorby látky X. Dochází k růstu koncentrace c_X a současně i k růstu koncentrace c_Y .



Obrázek 3.20: Časové závislosti koncentrací a fázové portréty látek X a Y pro různé hodnoty konstanty k_1 , Lotka-Volterra model.

3.8.2. Brusselator

Přestože mechanismus Lotka-Volterra vykazuje oscilační chování, neodpovídá zcela skutečným chemickým systémům (na rozdíl od systémů populačních). Tento model má periodické řešení pro jakékoli hodnoty látky A, rychlostních konstant a počáteční hodnoty koncentrací látek X a Y . Při narušení systému změnou některých z uvedených hodnot systém pokračuje v oscilaci, ovšem již s jinou amplitudou a frekvencí (až do dalšího narušení). Při významném počtu narušení by systém neustále měnil hodnoty frekvence a amplitudy a jeho chování by nebylo hodnoceno jako oscilační. Chemické systémy fungují jinak. Mají jednu danou frekvenci a amplitudu oscilace, ke které se po narušení vrátí. První model, který byl vytvořen s ohledem na reálné chování chemických systémů, sestavil Ilya Prigogine a jeho spolupracovníci v Bruselu (odtud Brusselator).

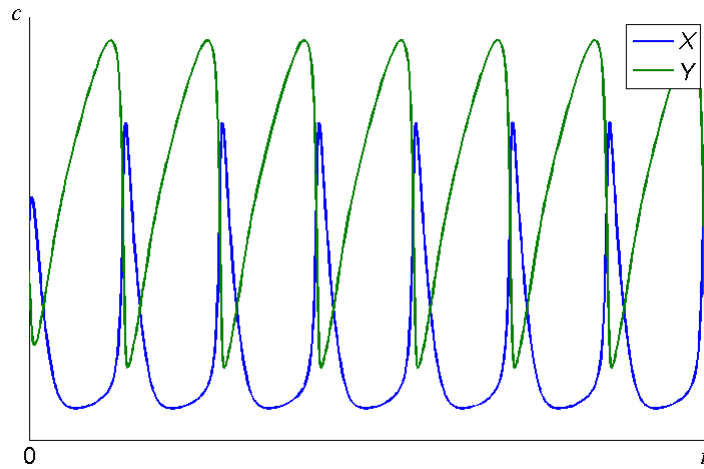


Koncentrace látek A a B jsou ve velkém přebytku, tudíž je považujeme za konstantní. Proměnnými jsou koncentrace látek X a Y. Opět řešíme soustavu diferenciálních rovnic:

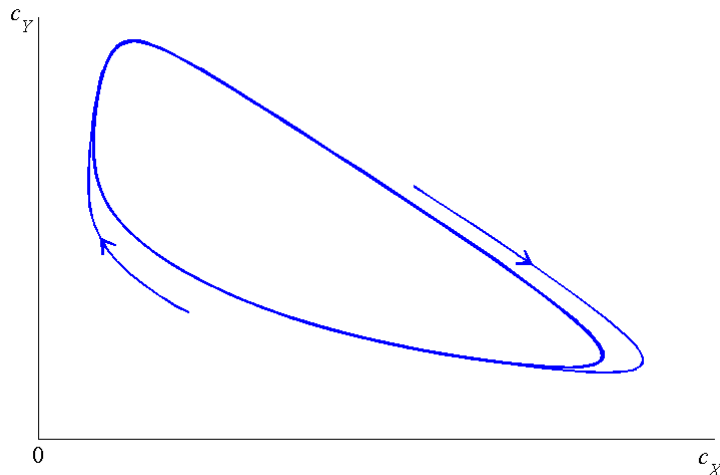
$$\frac{dc_X}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B c_X + k_3 c_X^2 c_Y - k_4 c_X,$$

$$\frac{dc_Y}{dt} = k_2 c_B c_X - k_3 c_X^2 c_Y.$$

Tento systém se ustálí na stejné periodické proměně koncentrací nezávisle na počátečních koncentracích látek X a Y. Perioda a amplituda tohoto tzv. *limitního cyklu* je dána rychlostními konstantami $k_1 - k_4$. Limitní cyklus je příkladem struktury nazývané *atraktor*, protože přitahuje trajektorie ze svého okolí [1]. Časové závislosti koncentrací látek X a Y jsou vykresleny na obr. 3.21, závislost jedné koncentrace na druhé pak na obr. 3.22.

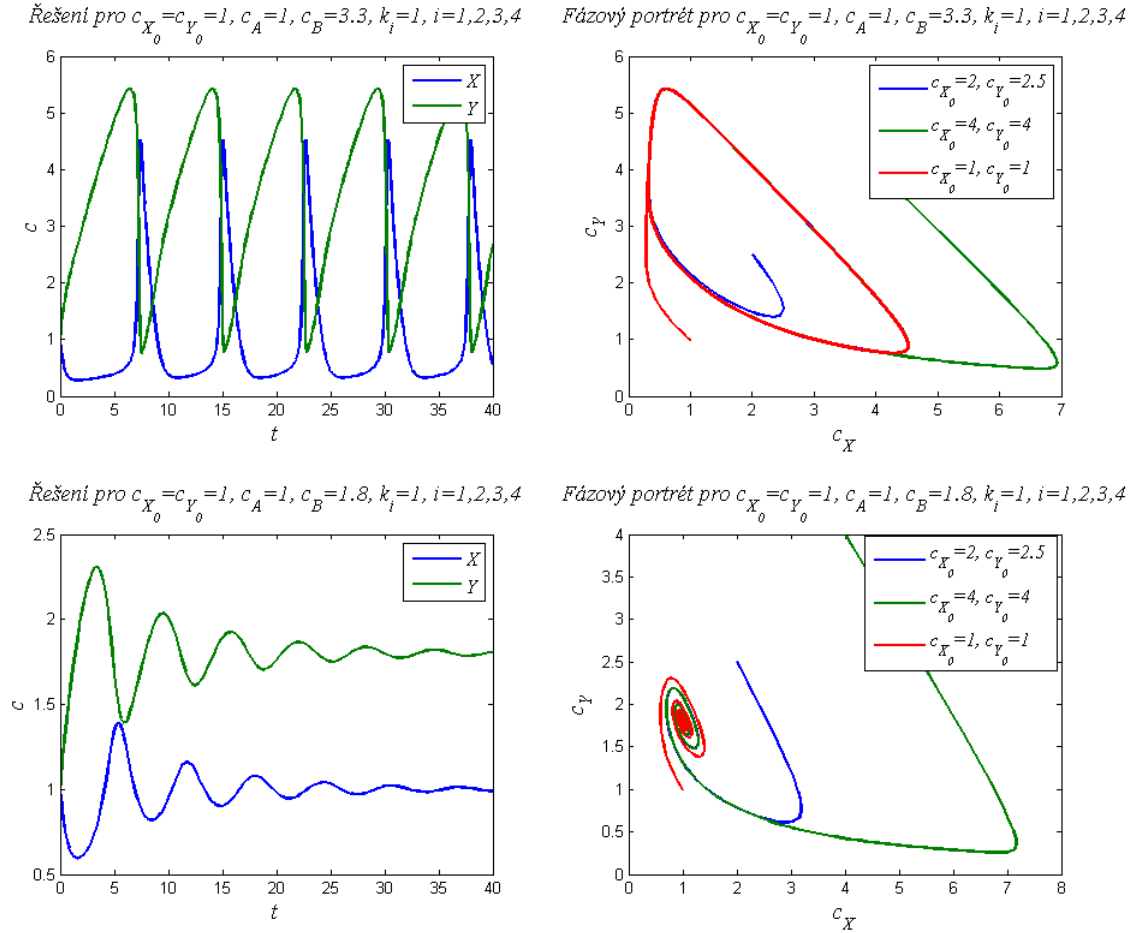


Obrázek 3.21: Závislost koncentrací meziproduktů c_X a c_Y na čase, model Brusselator.



Obrázek 3.22: Závislost koncentrace látky c_X na koncentraci látky c_Y (limitní cyklus), model Brusselator.

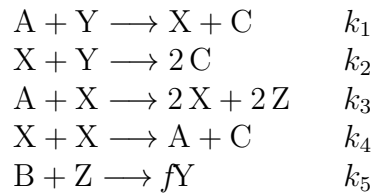
Na obr. 3.23 porovnáváme průběhy koncentrací a fázové portréty látek X a Y v závislosti na hodnotách c_A a c_B . Ve chvíli, kdy je $c_B < c_A^2 + 1$, je systém stabilní a blíží se pevnému bodu [6].



Obrázek 3.23: V horní části je zobrazen průběh koncentrací a fázový portrét c_X a c_Y pro nestabilní systém, blíží se limitnímu cyklu. V dolní části ($c_B < c_A^2 + 1$) pro stabilní systém, který se blíží pevnému bodu.

3.8.3. Oregonátor

Detailní mechanismus výše zmíněné oscilační BŽ reakce, který zanedbává některé interakce meziproduktů, popsali vědci Field, Körös a Noyes - tzv. FKN mechanismus [5]. Ovšem i přesto odpovídající soustavu diferenciálních rovnic nelze řešit analyticky. Proto Field a Noyes formulovali zjednodušený model - Oregonátor (název má podle jména působiště těchto vědců, Oregonu). V tomto modelu $A = \text{BrO}_3^-$, B = kyselina malonová (organický prvek), $C = \text{HBrO}$, $X = \text{HBrO}_2$, $Y = \text{Br}^-$ a $Z = \text{Ce}^{4+}$, f je nastavitelný parametr:



Látky A , B a C jsou udržovány konstantní (přísunem reaktantů a odebíráním produktu). Třetí krok je zde autokatalytický. Máme potom tuto soustavu diferenciálních rovnic:

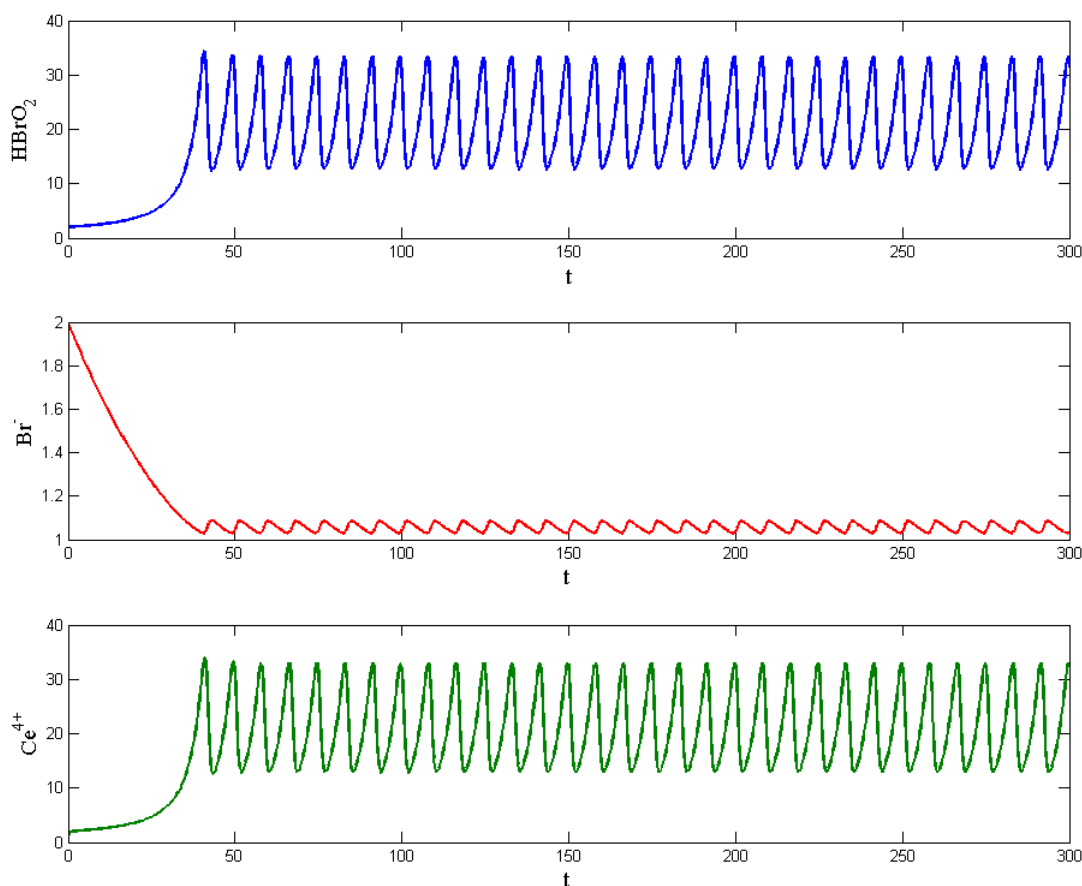
$$\frac{dc_X}{dt} = k_1 c_A c_Y - k_2 c_X c_Y + k_3 c_A c_X - k_4 c_X^2,$$

3.8. OSCILAČNÍ REAKCE A JEJICH MODEL

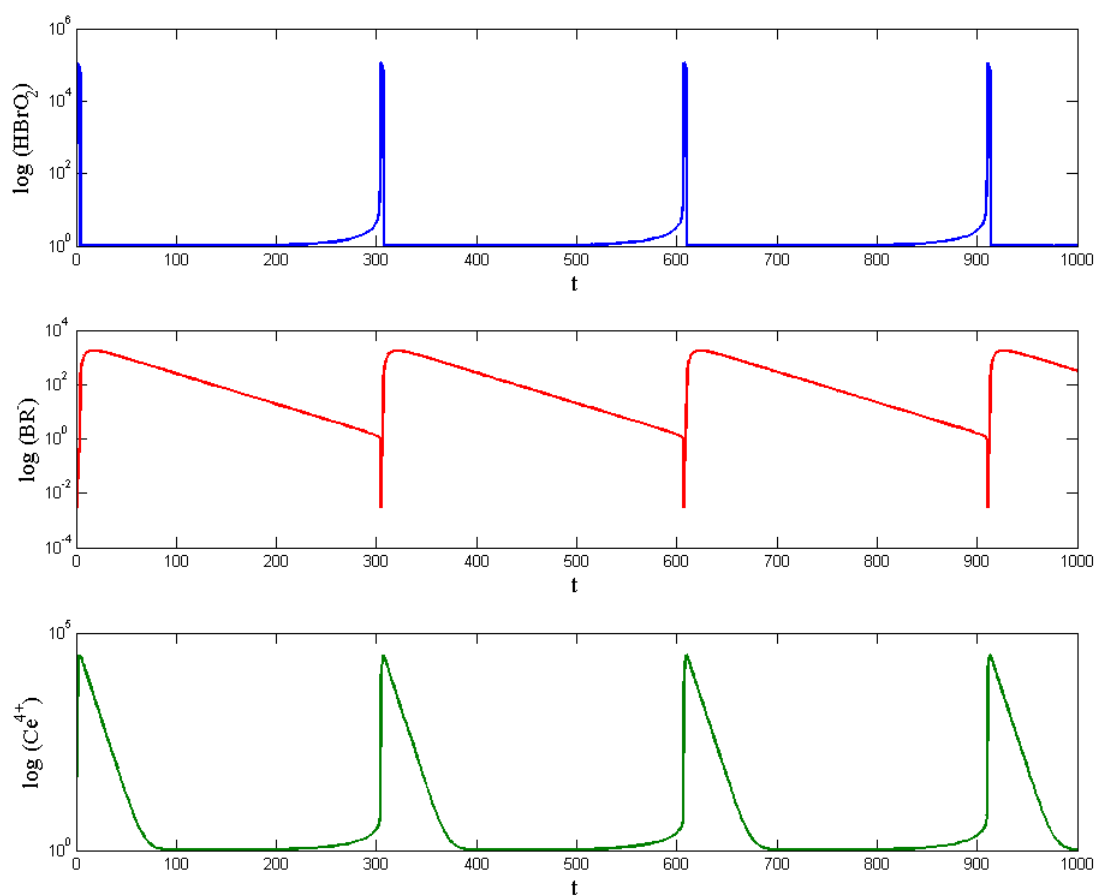
$$\frac{dc_Y}{dt} = -k_1 c_A c_Y - k_2 c_X c_Y + k_5 f c_B c_Z,$$

$$\frac{dc_Z}{dt} = 2k_3 c_A c_X - k_5 c_B c_Z.$$

Tyto rovnice opět řešíme programem MATLAB. Na obr.3.24 lze vidět oscilační chování neznámých koncentrací v čase, na obr. 3.25 totéž v logaritmickém měřítku. Model se podobá výše zmíněnému Brusselatoru.



Obrázek 3.24: *Průběhy koncentrací látek HBrO_2 , Br^- a Ce^{4+} v čase.*



Obrázek 3.25: Průběhy koncentrací látek HBrO_2 , Br^- a Ce^{4+} v logaritmickém měřítku v čase.

4. Závěr

V této práci jsme se seznámili s několika typy chemických reakcí. Postupovali jsme od jednoduchých reakcí k reakcím složitějším. Sestavili jsme matematické modely, které jsou tvořeny jednou nebo více ODR doplněnými počátečními podmínkami.

U jednoduchých reakcí 1. až 3. řádu jsme porovnali průběhy koncentrací reagujících látek při stejných podmínkách. U reakcí vratných, bočných a následných jsme provedli numerické experimenty, týkající se vlivu hodnot rychlostních konstant na průběh reakce.

V poslední části věnované chemickým oscilacím jsme získali nejzajímavější výsledky. Oscilační systémy jsou popsány soustavami ODR, které je možné řešit pouze numericky. Řešení jsme prováděli programem MATLAB. Numerické experimenty v této kapitole opět spočívaly ve změně vstupních parametrů.

Zde se otvírá řada dalších problémů, jako například studium stability systémů, jejich citlivosti na počáteční podmínky apod.

Literatura

- [1] ATKINS, P., W.: *Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1994, 1031 s. ISBN 01-926-9042-6.
- [2] BRDLÍČKA, R., KALOUSEK, A., SCHÜTZ, A.: *Úvod do fyzikální chemie*. Praha: SNTL, 1972, 496 s.
- [3] KELLÖ, V., TKÁČ, A.: *Fyzikálna chémia*. Bratislava: ALFA, 1969, 780 s. Edícia chemickej literatúry.
- [4] POJMAN, J., A.: Studying Nonlinear Dynamics with Numerical Experiments. *Journal of Chemical Education*, 1999, vol. 76, issue 9. ISSN 0021-9584. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed076p1310.2>.
- [5] SAGUÉS, F., EPSTEIN, I., R.: Nonlinear chemical dynamics. *Dalton Transactions*, 2003, issue 7, p.1201-1217. DOI 10.1039/b210932h. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b210932h>.
- [6] STROGATZ, S., H.: *Nonlinear Dynamics and Chaos*. Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub., 1994, 498 s. ISBN 02-015-4344-3.
- [7] TOCKSTEIN, A., TREINDL, L.: *Chemické oscilace*. Praha: ACADEMIA, 1986, 136 s.