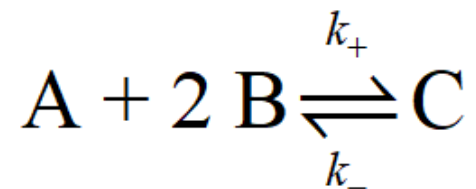


G7501 Fyzikální geochemie

10. Rychlost procesů

Josef Zeman

Rychlost procesů



za stacionárního stavu

$$r_+ = k_+ a_A a_B^2 \quad r_- = k_- a_C$$

$$r_{\text{výsledný}} = r_+ - r_- = k_+ a_A a_B^2 - k_- a_C$$

$$r_{\text{výsledný}} = 0 = k_+ a_{AS} a_{BS}^2 - k_- a_{CS}$$

termodynamická rovnováha

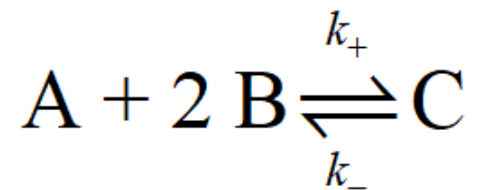
$$K = \frac{a_{Cr}}{a_{Ar} a_{Br}^2}$$

stacionární stav

$$\frac{a_{CS}}{a_{AS} a_{BS}^2} = \frac{k_+}{k_-}$$

$$K = \frac{k_+}{k_-}$$

Rychlost procesů



$$r_{\text{výsledný}} = r_+ - r_- = k_+ a_A a_B^2 - k_- a_C$$

rovnovážná konstanta

$$K = \frac{k_+}{k_-}$$

$$k_- = \frac{k_+}{K}$$

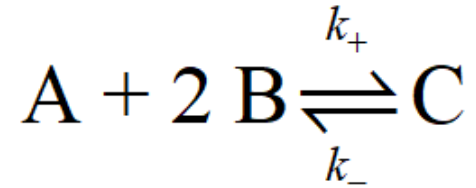
reakční kvocient

$$Q = \frac{a_C}{a_A a_B^2}$$

$$a_C = a_A a_B^2 Q$$

$$r_{\text{výsledný}} = k_+ a_A a_B^2 - \frac{k_+}{K} a_A a_B^2 Q = k_+ a_A a_B^2 \left(1 - \frac{Q}{K} \right)$$

Gibbsova reakční funkce



v průběhu reakce

za rovnováhy

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln K$$

$$Q = e^{\frac{\Delta G_r - \Delta G_r^\circ}{RT}}$$

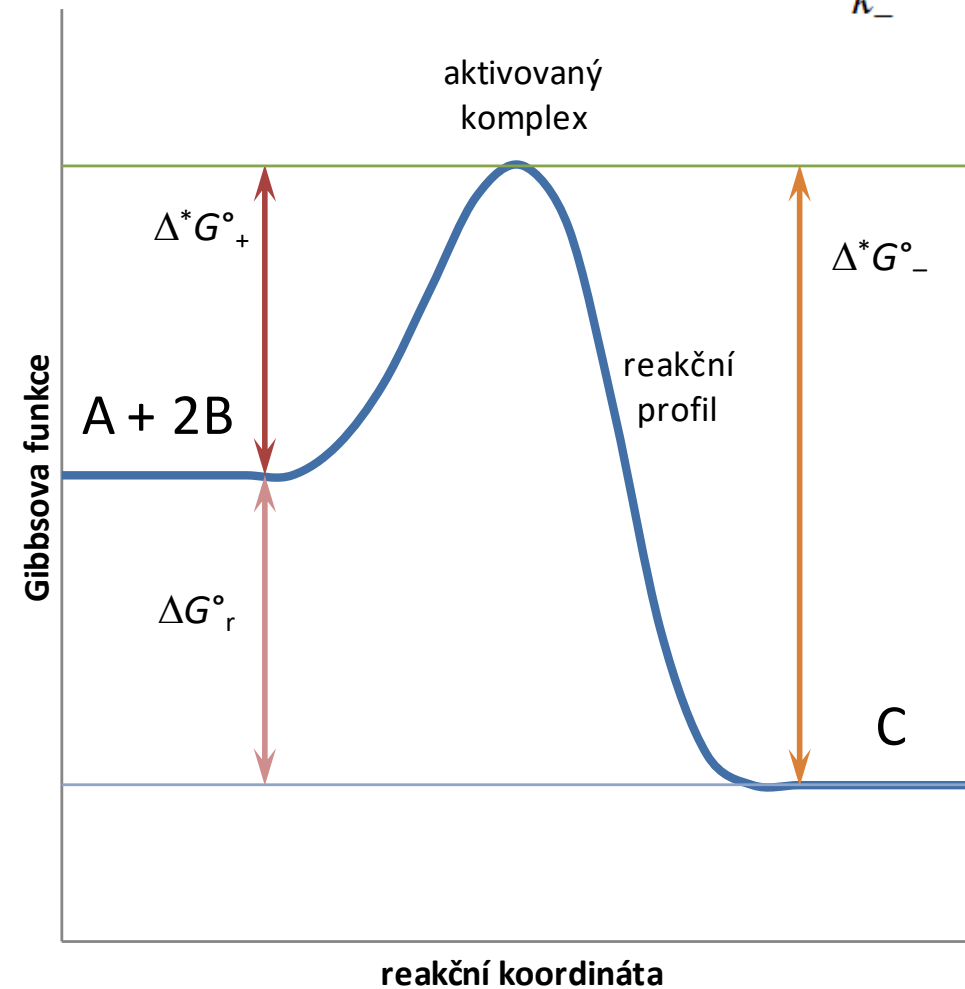
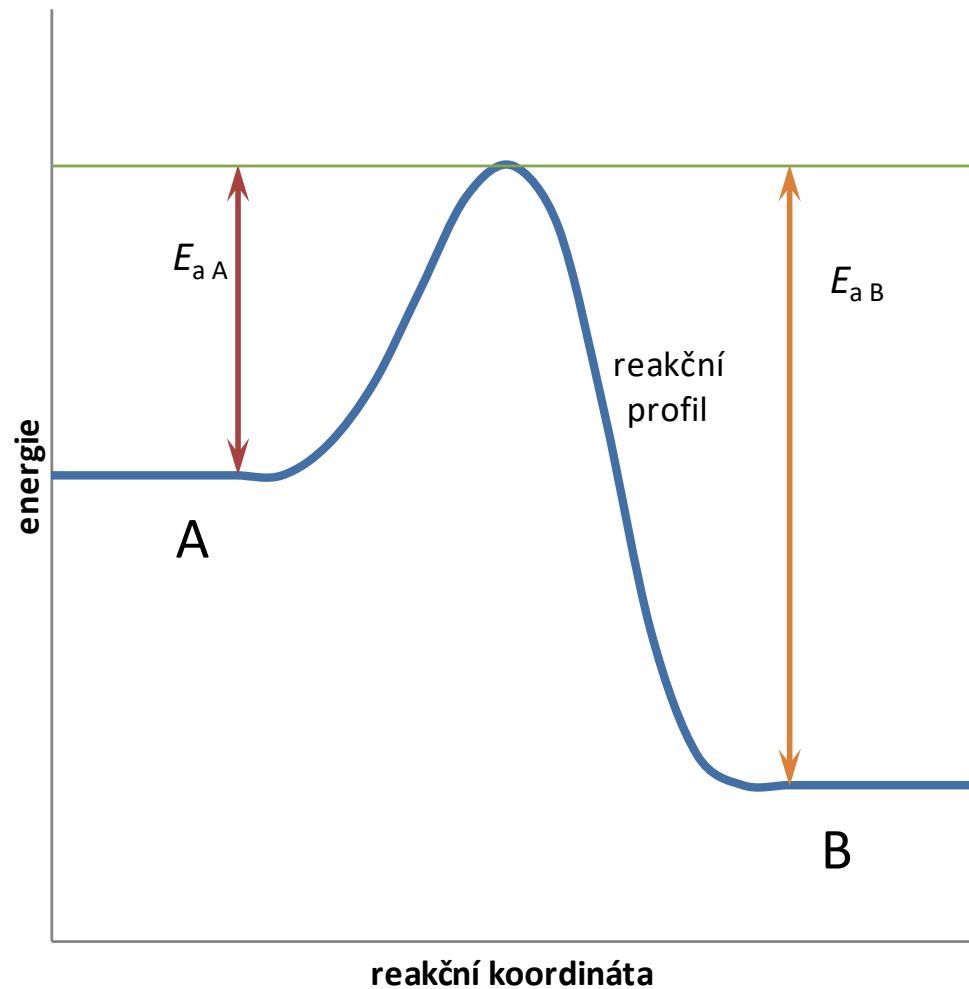
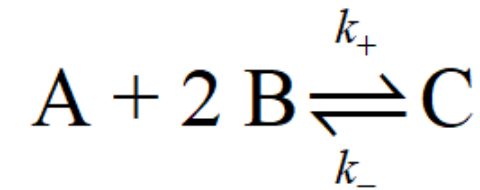
$$K = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}}$$

$$\frac{Q}{K} = \frac{e^{\frac{\Delta G_r - \Delta G_r^\circ}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}}} = e^{\frac{\Delta G_r - \Delta G_r^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} = e^{\frac{\Delta G_r - \Delta G_r^\circ + \Delta G_r^\circ}{RT}} = e^{\frac{\Delta G_r}{RT}}$$

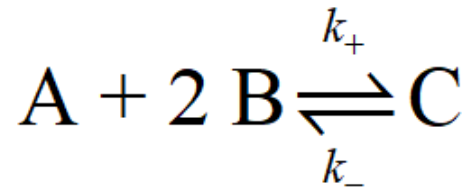
$$r_{\text{výsledný}} = k_+ a_A a_B^2 \left(1 - \frac{Q}{K} \right) = k_+ a_A a_B^2 \left(1 - e^{\frac{\Delta G_r}{RT}} \right)$$

Aktivační energie

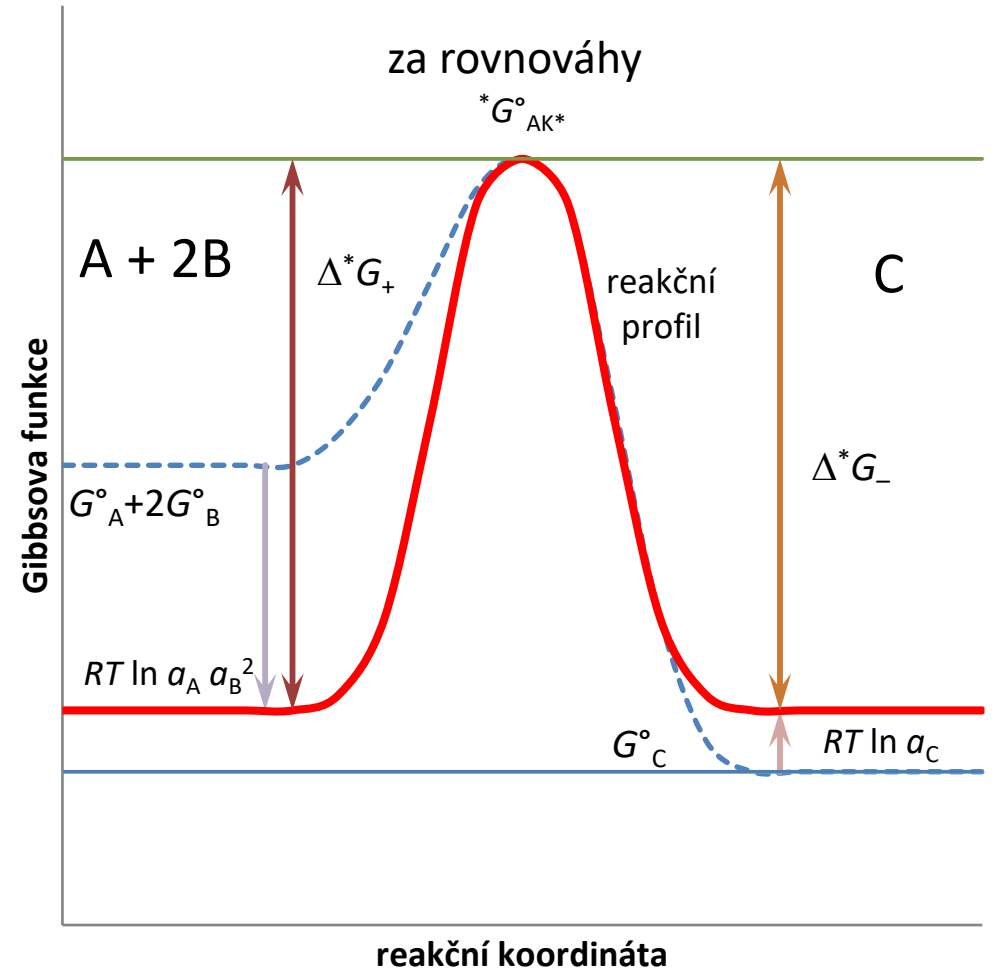
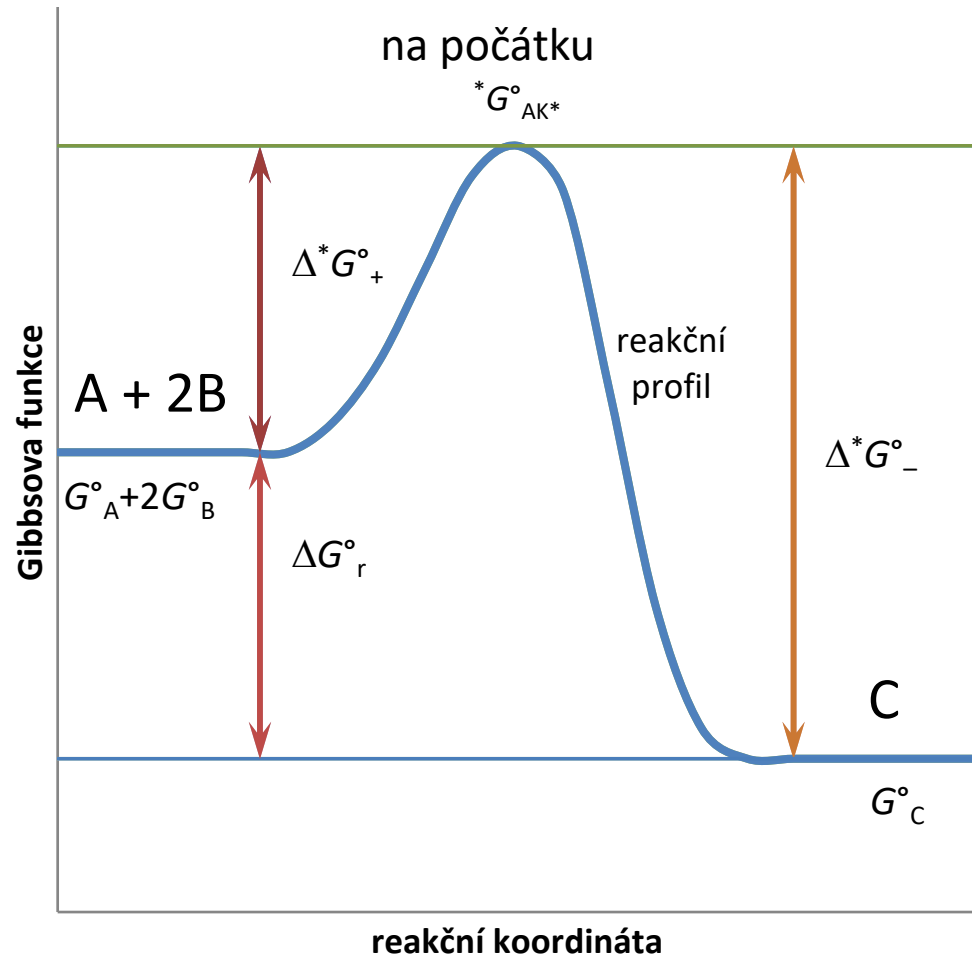
Arhenius – 1889 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$



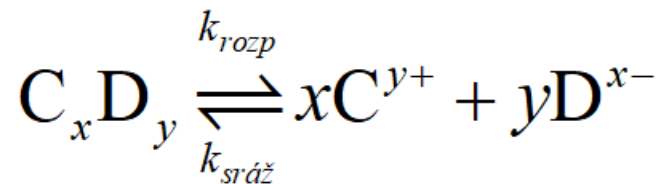
Gibbsova aktivační funkce



$$r_{\text{výsledný}} = k_+ a_A a_B^2 \left(1 - \frac{Q}{K}\right) = k_+ a_A a_B^2 \left(1 - e^{\frac{\Delta G_r}{RT}}\right)$$

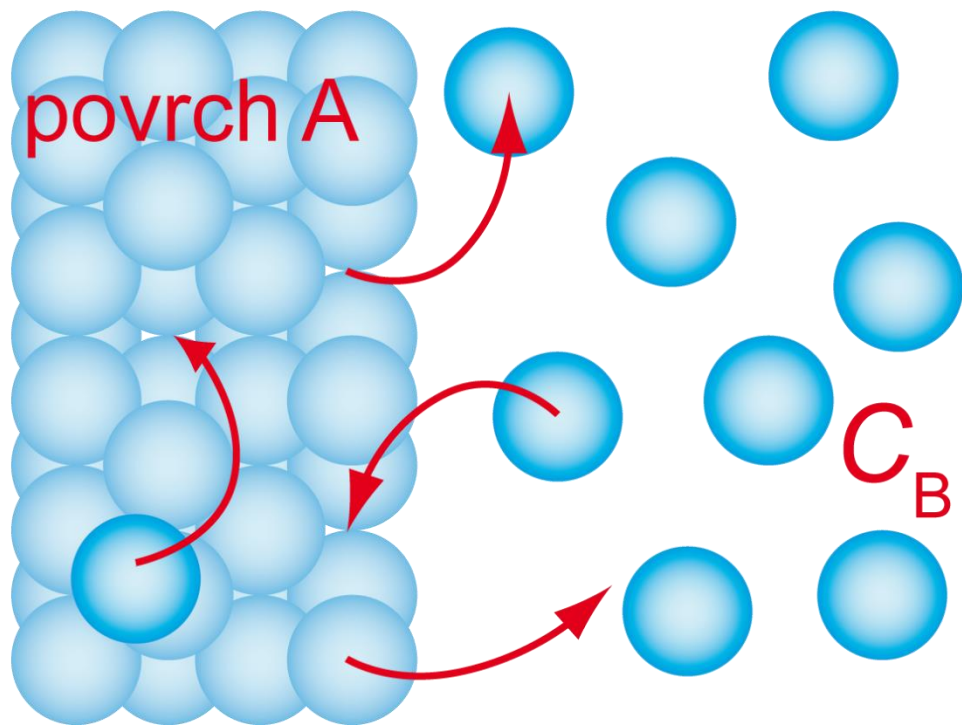


Příklad: Rozpouštění a srážení



pevná látka B

roztok B



$$r_{rozp} = Ak_{rozp} \quad r_{sráž} = Ak_{sráž} a_C^x a_D^y$$

$$r_{výsledný} = Ak_{rozp} - Ak_{sráž} a_C^x a_D^y$$

za rovnováhy $Ak_{rozp} = Ak_{sráž} a_{CS}^x a_{DS}^y$

$$k_{sráž} = \frac{k_{rozp}}{a_{CS}^x a_{DS}^y}$$

$$r_{výsledný} = Ak_{rozp} - A \frac{k_{rozp}}{a_{CS}^x a_{DS}^y} a_C^x a_D^y =$$

$$= Ak_{rozp} \left(1 - \frac{a_C^x a_D^y}{a_{CS}^x a_{DS}^y} \right)$$

$$r_{výsledný} = Ak_{rozp} \left(1 - \frac{Q}{K} \right)$$