# GB471
# Stabilita a dynamika přírodních systémů

# 2

Josef Zeman

# RYCHLOST PROCESŮ

**Vztah rychlostních konstant a stacionárních koncentrací**

$$\mathrm{A} + 2\,\mathrm{B} \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} \mathrm{C}$$

$$r_+ = k_+ a_\mathrm{A} a_\mathrm{B}^2 \qquad r_- = k_- a_\mathrm{C}$$

$$r_{výsledný} = r_+ - r_- = k_+ a_\mathrm{A} a_\mathrm{B}^2 - k_- a_\mathrm{C}$$

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

za stacionárního stavu

$$\mathrm{A} + 2\,\mathrm{B} \xrightarrow{k_+} \mathrm{C}$$

$$\mathrm{C} \xrightarrow{k_-} \mathrm{A} + 2\,\mathrm{B}$$

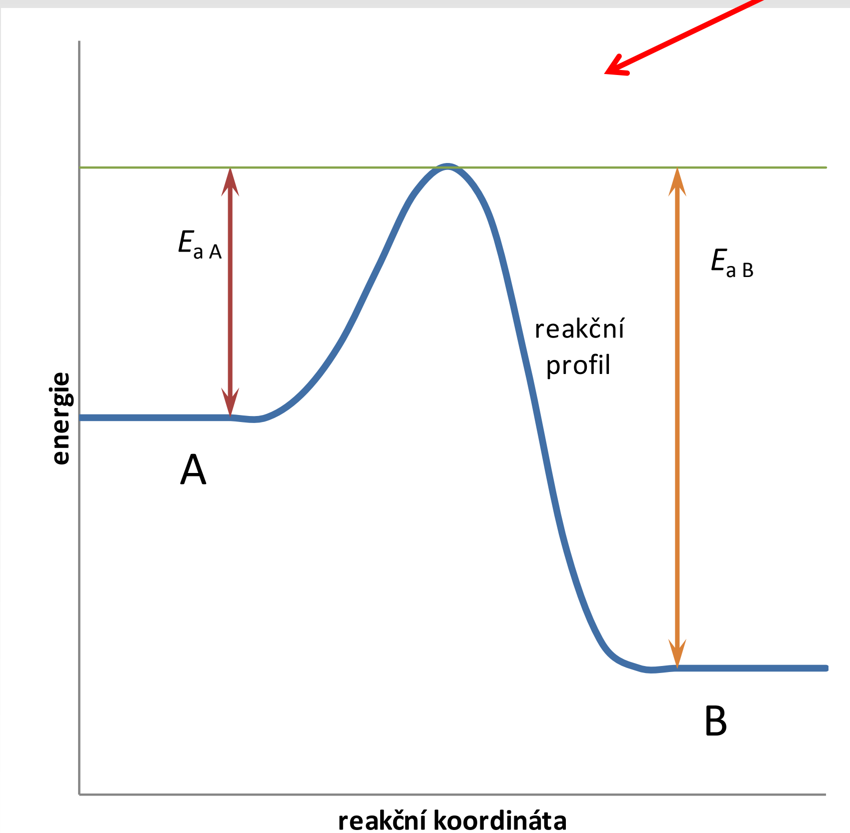
$$\frac{a_\mathrm{CS}}{a_\mathrm{AS} a_\mathrm{BS}^2} = \frac{k_+}{k_-}$$

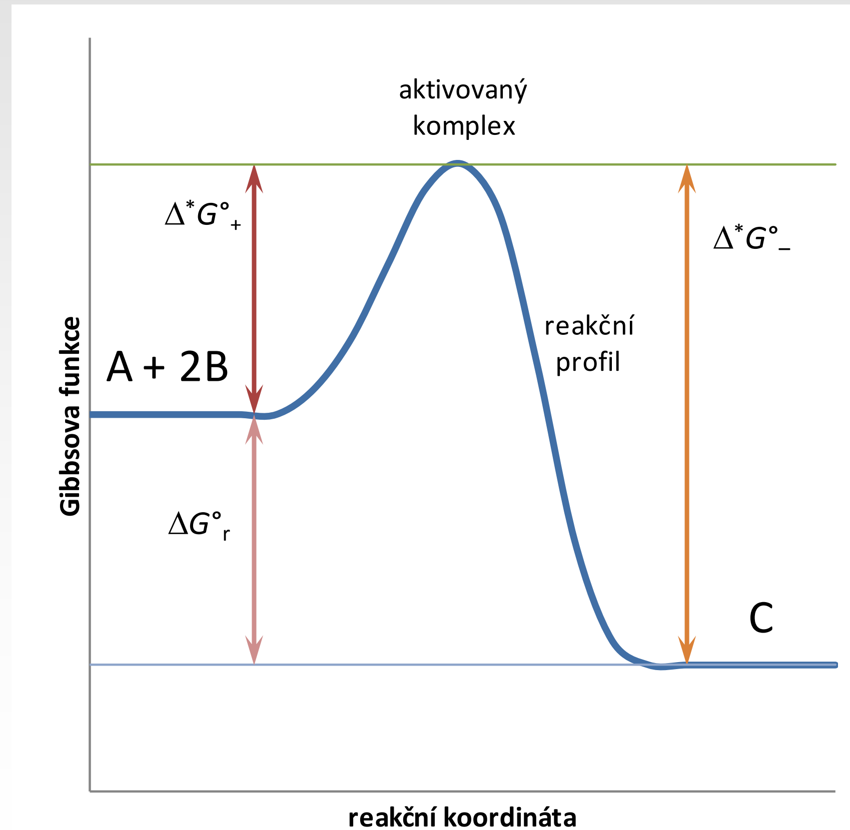
# RYCHLOST PROCESŮ

## Aktivační energie a Gibbsova aktivační funkce

Arhenius

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



# RYCHLOST PROCESŮ

**Vztah rychlostních konstant a rovnovážné konstanty**

termodynamická rovnováha

$$K = \frac{a_{\mathrm{C}r}}{a_{\mathrm{A}r} a_{\mathrm{B}r}^2}$$

stacionární stav

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

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

# RYCHLOST PROCESŮ

## Celková rychlost procesů vyjádřená jako funkce vzdálenosti od rovnováhy

$$r_{výsledný} = r_{+} - r_{-} = k_{+} a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}^{2} - k_{-} a_{\mathrm{C}}$$

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

$$Q = \frac{a_{\mathrm{C}}}{a_{\mathrm{A}} a_{B}^{2}}$$

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

$$a_{\mathrm{C}} = a_{\mathrm{A}} a_{B}^{2} Q$$

$$r_{výsledný} = k_{+} a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}^{2} - \frac{k_{+}}{K} a_{\mathrm{A}} a_{B}^{2} Q = k_{+} a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}^{2} \left(1 - \frac{Q}{K}\right)$$

# RYCHLOST PROCESŮ

## Vztah rychlostních konstant a stacionárních koncentrací

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

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

$$r_{výsledný} = k_+ a_\mathrm{A} a_\mathrm{B}^2 \left( 1 - \frac{e^{\frac{\Delta G_r - \Delta G_r^\circ}{RT}}}{e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}}} \right) = k_+ a_\mathrm{A} a_\mathrm{B}^2 \left( 1 - e^{\frac{\Delta G_r - \Delta G_r^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} \right) =$$

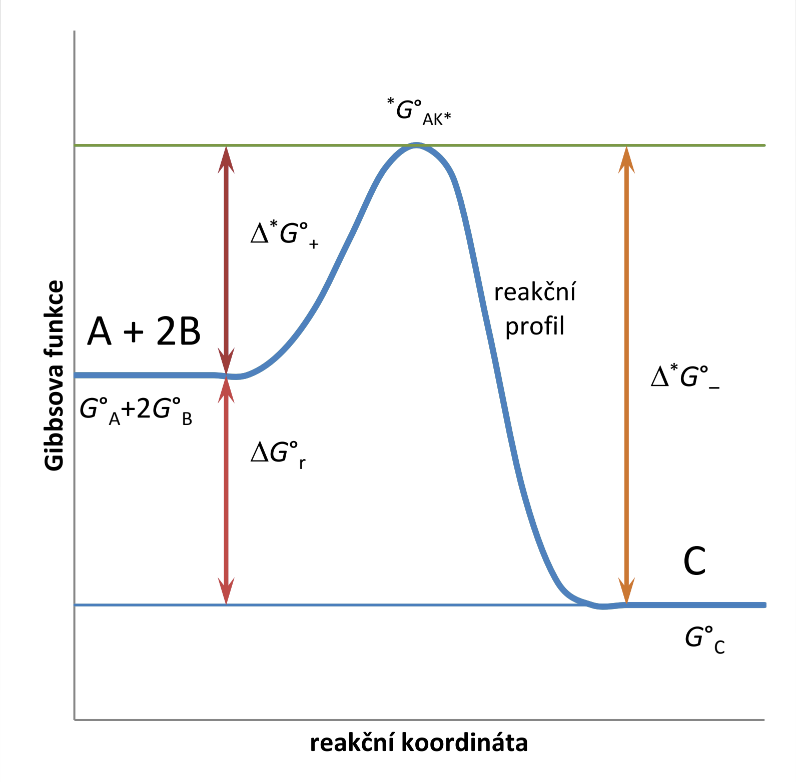
$$= k_+ a_\mathrm{A} a_\mathrm{B}^2 \left( 1 - e^{\frac{\Delta G_r}{RT}} \right)$$

# RYCHLOST PROCESŮ

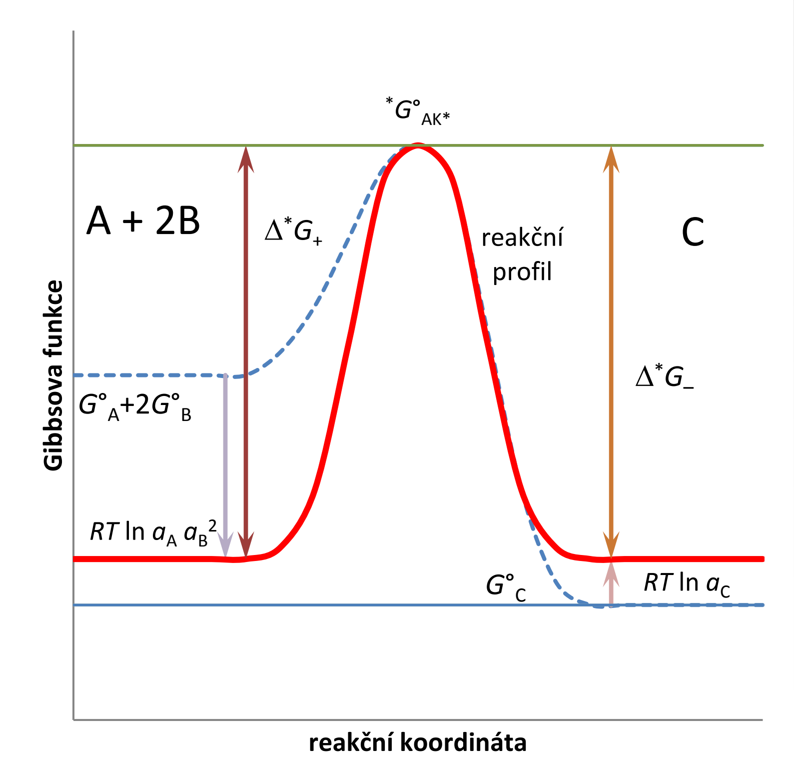
## Vztah výsledné rychlosti a Gibbsovy reakční funkce

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

z jednotkových aktivit




po dosažení rovnováhy

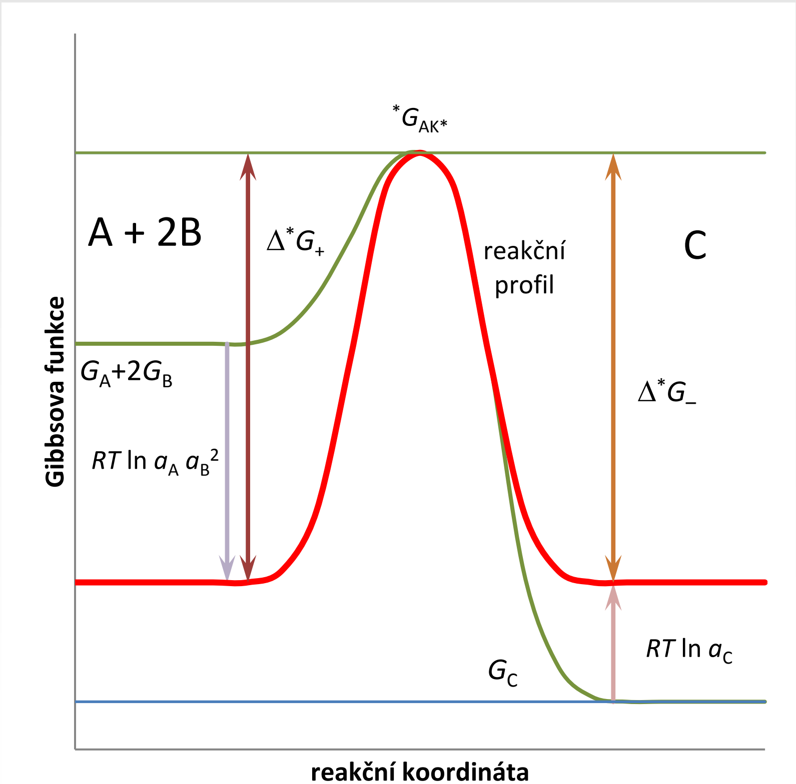


# RYCHLOST PROCESŮ

## Vztah výsledné rychlosti a Gibbsovy reakční funkce

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

z libovolného stavu




za rovnováhy

$$Q = K \qquad \Delta G_r = 0$$

$$r_{výsledný} = k_+ a_A a_B^2 (1 - 1)$$

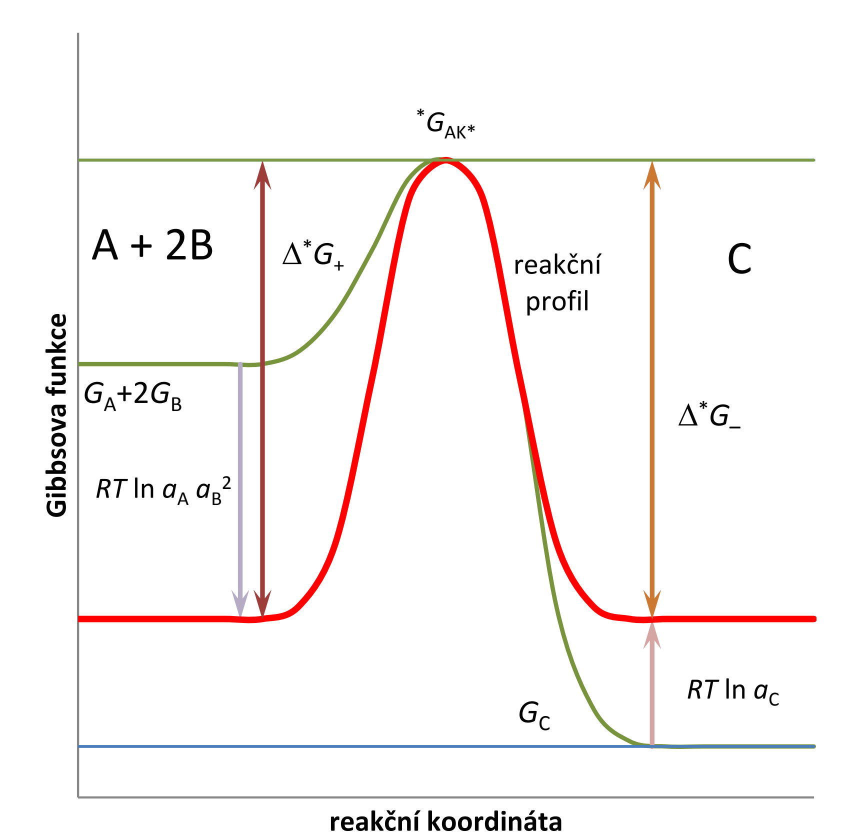
$$r_{výsledný} = 0$$

# RYCHLOST PROCESŮ

## Další interpretace

$$G = H - TS$$

$$k_+ = e^{-\frac{\Delta^* G_+^\circ}{RT}}$$




$$\Delta^* G_+^\circ = \Delta^* H_+^\circ - T\Delta^* S_+^\circ$$

$$k_+ = e^{-\frac{\Delta^* H_+^\circ - T\Delta^* S_+^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta^* H_+^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta^* S_+^\circ}{R}}$$

$$\Delta S_{ok} = -\frac{\Delta^* H_+^\circ}{T}$$

# RYCHLOST PROCESŮ

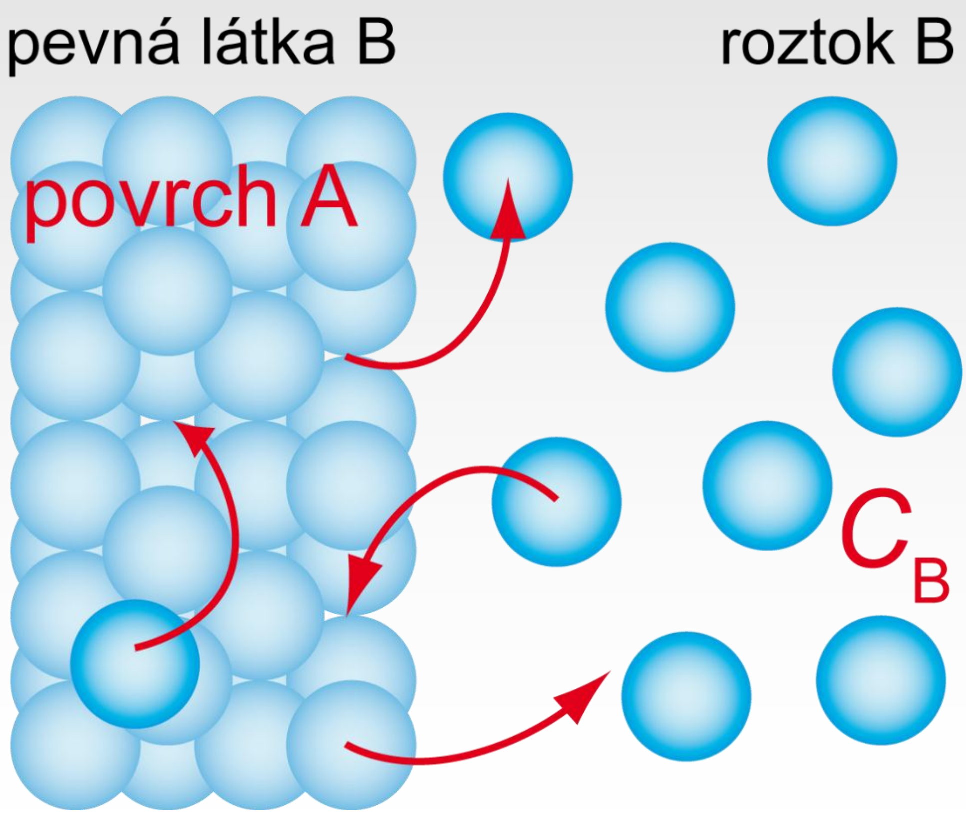
**Rozpouštění a srážení**

$$C_xD_y \underset{k_{sráž}}{\overset{k_{rozp}}{\rightleftharpoons}} xC^{y+} + yD^{x-}$$

$$r_{rozp} = Ak_{rozp}$$

$$r_{sráž} = Ak_{sráž} a_C^x a_D^y$$

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




za rovnováhy (nasycení roztoku)

$$r_{výsledný} = 0$$

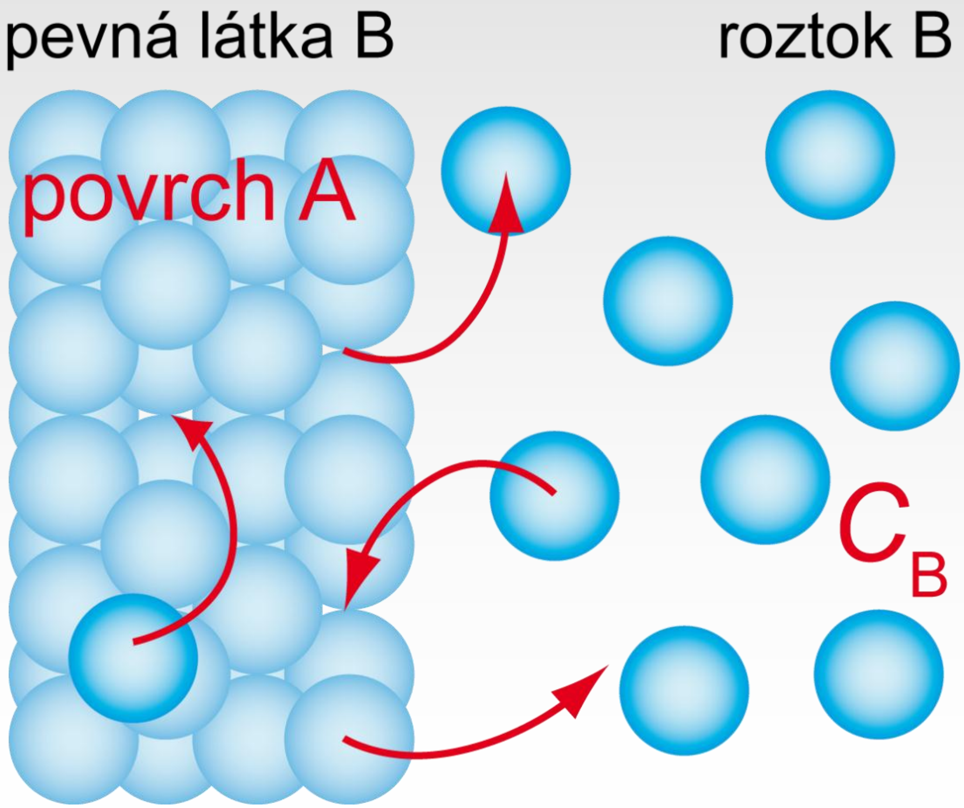
$$Ak_{rozp} = Ak_{sráž} a_{CS}^x a_{DS}^y$$

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

# RYCHLOST PROCESŮ

## Rozpouštění a srážení

$$C_xD_y \underset{k_{sráž}}{\overset{k_{rozp}}{\rightleftharpoons}} xC^{y+} + yD^{x-}$$




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

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

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