

# Geochemie exogenních procesů

## 9. Rychlost procesů

# Otázky

1. Jak můžeme určit, které procesy budou v přírodě probíhat samovolně?
2. Co nám prozradí, kterým směrem se vyvíjí proces?
3. Z čeho můžeme určit rovnovážný stav systému/procesu?
4. Které procesy nepoběží do rovnováhy, ale proběhnou (více-méně) úplně?

# Reakční kinetika

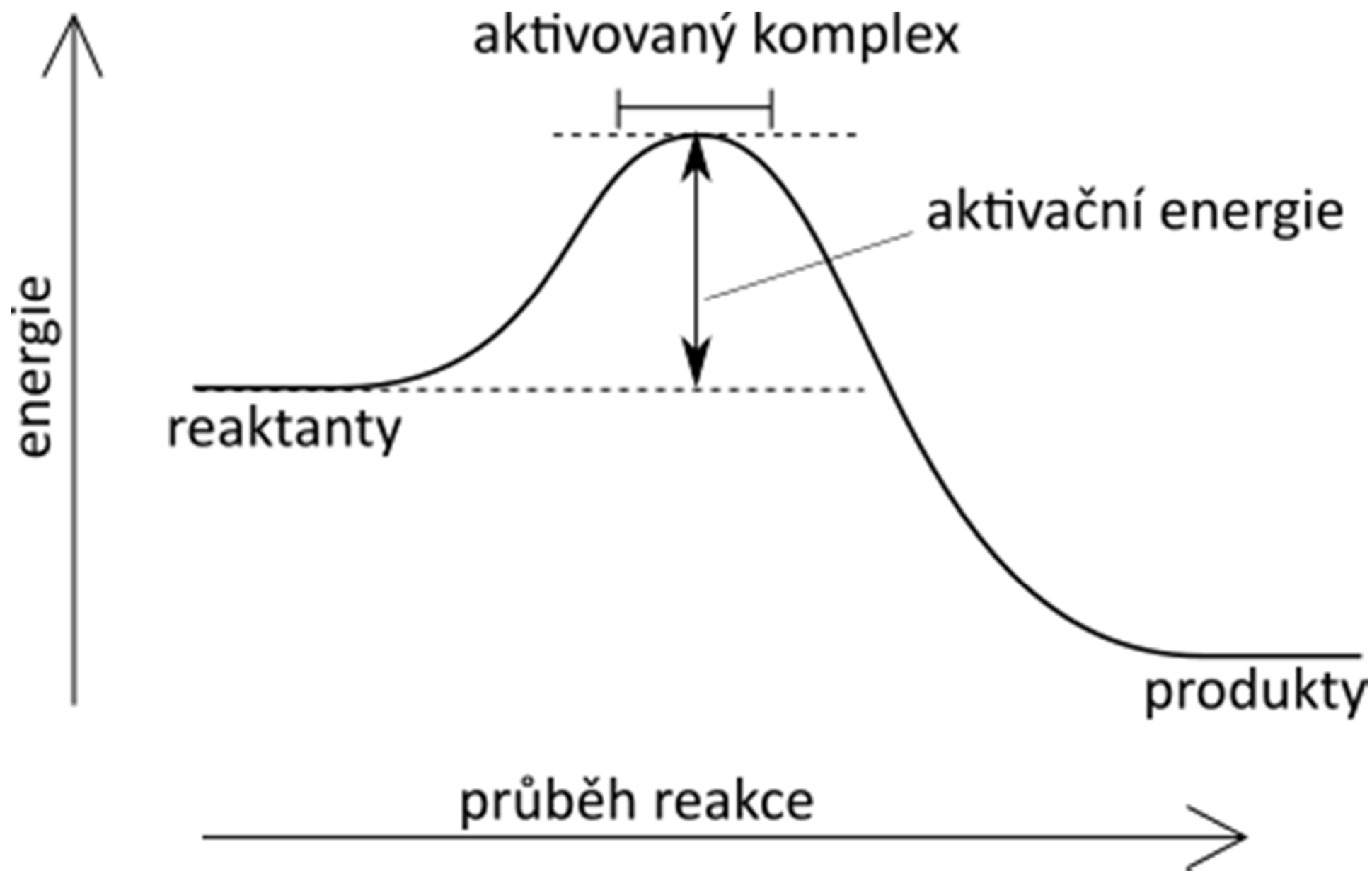
- Studuje rychlost reakcí, které jsou z energetického hlediska uskutečnitelné.
- Rychlost reakce je v podstatě rychlost spotřeby reaktantů a vzniku produktů reakce.
- Jak k reakcím dochází vysvětluje **srážková (kolizní) teorie**

# Srážková teorie

- Aby mohla reakce proběhnout, musí být splněno několik podmínek:
  1. Částice reaktantů se musí srazit.
  2. Kolidující částice musí mít dostatečnou energii, má-li dojít k chemické reakci.
  3. V některých případech je potřeba, aby se částice srazily se specifickou orientací (např. nějakou funkční skupinou).

# Aktivační energie

- Minimální souhrnná kinetická energie, kterou musí mít částice, aby mohlo dojít k reakci.
- Každá reakce má jinou hodnotu  $E_A$ .
- V případě pomalých reakcí je aktivační energie mnohem vyšší než průměrná energie částic – pouze výjimečně pak dochází ke srážkám vedoucím k reakci.
- Občas může být aktivační energie dodána zvenku jako iniciátor a poté už se reakce dál pohání energií, která se při ní uvolňuje.



**RYCHLOST PROCESŮ**

# Přírodní proces

- Sledujeme, že se v průběhu času mění koncentrace látky v roztoku
- Probíhá nějaký proces
- Jak můžu zjistit a vyjádřit jeho rychlost?



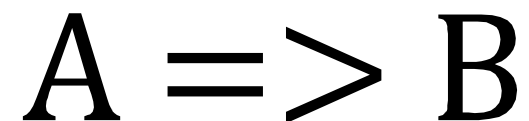
# Rychlost procesu

- Obvykle vyjadřujeme změnou obsahu látky v čase – koncentrace, hmotnost, látkové množství, objem

$$d[A]/dt$$

- Tečna křivky koncentrace v čase

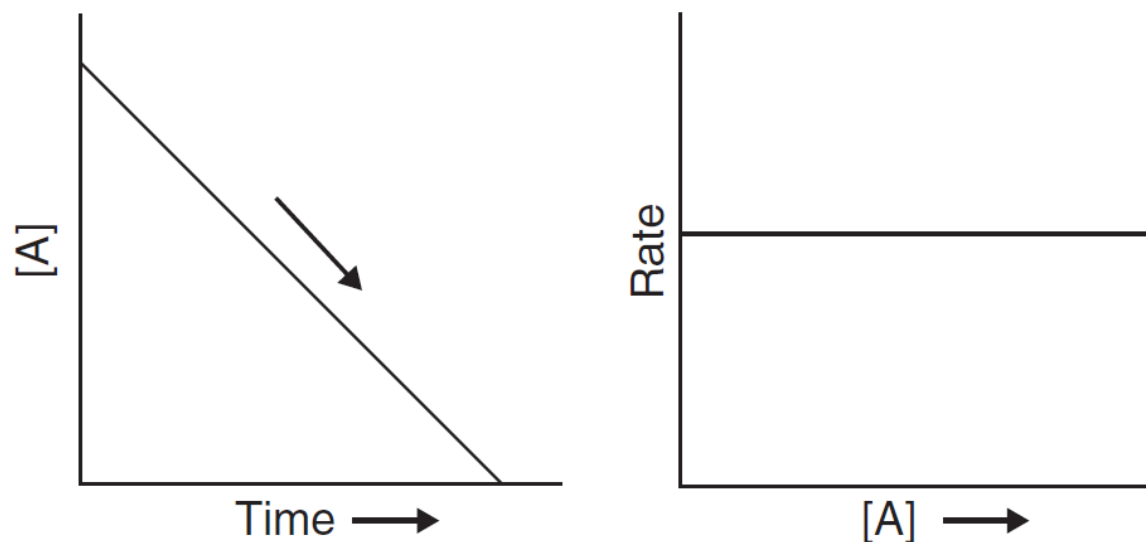
## Reakce 0. řádu



$$d[A]/dt = -k$$

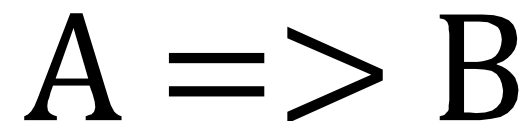
$$[A] = [A]_0 - kt$$

# Reakce 0. řádu



**Fig. 1.16** Two graphical representations of zeroth ( $0^{\text{th}}$ )-order chemical reactions, where  $[A]$  represents concentration of a chemical species (e.g. ion, mineral or compound). In the example on the left, decrease in concentration of A is linear, and on the right, the rate of change is constant.

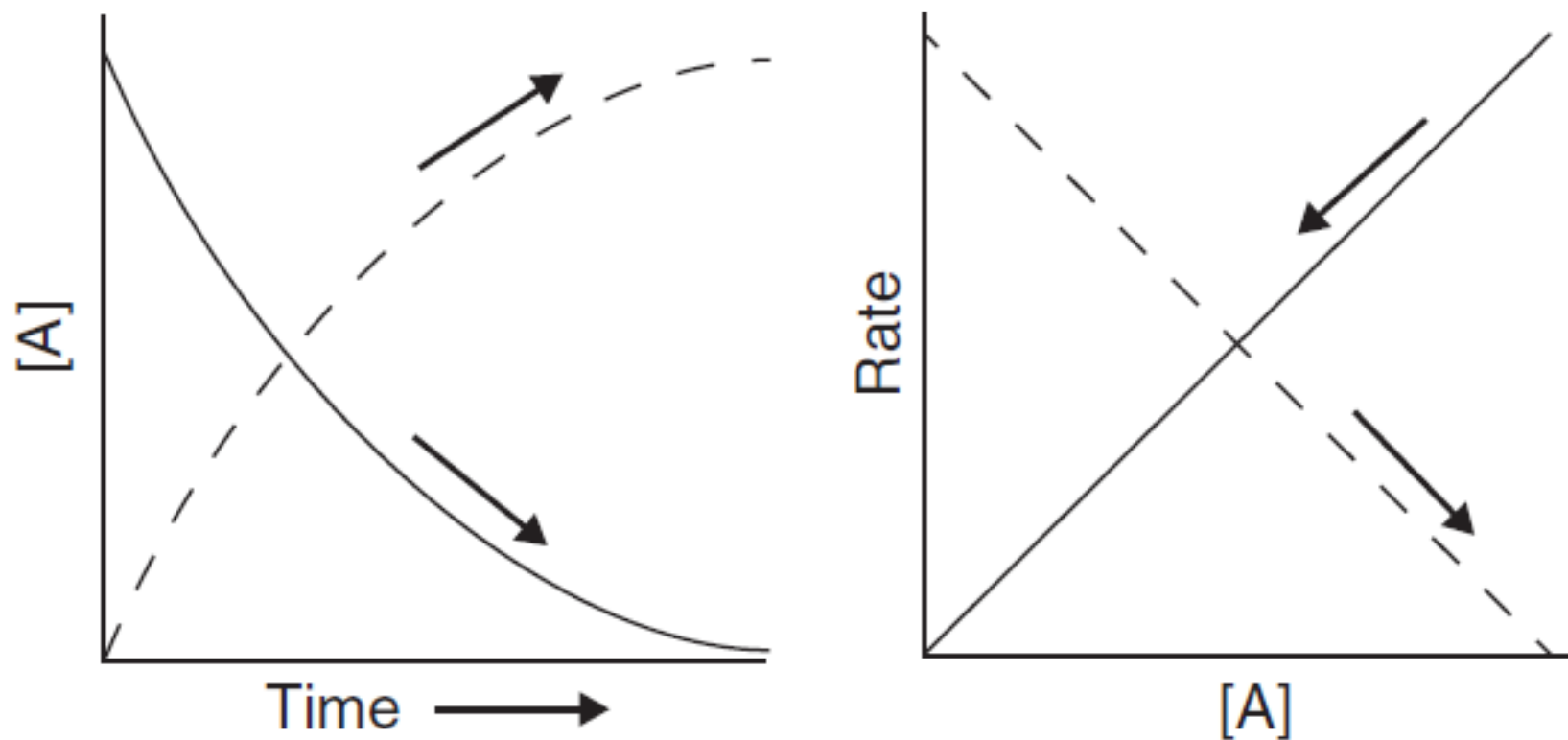
# Reakce 1. řádu



$$d[A]/dt = -kA$$

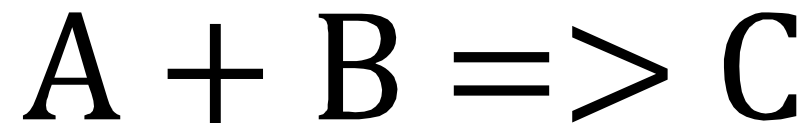
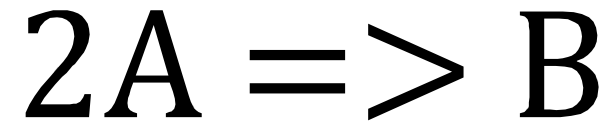
$$[A] = [A]_0 * e^{-kt}$$

# Reakce 1. řádu



**Fig. 1.17** Two graphical representations of first ( $1^{\text{st}}$ )-order chemical reactions, where  $[A]$  represents concentration of a chemical species. On the left, change in concentration of A is logarithmic (solid line) or exponential (dashed line); on the right, for both cases (increasing or decreasing concentration), rate of change decreases in a linear fashion with time. Arrows in diagrams indicate direction of forward reaction (emphasizing that, on the right, the solid line represents decreasing  $[A]$  with time).

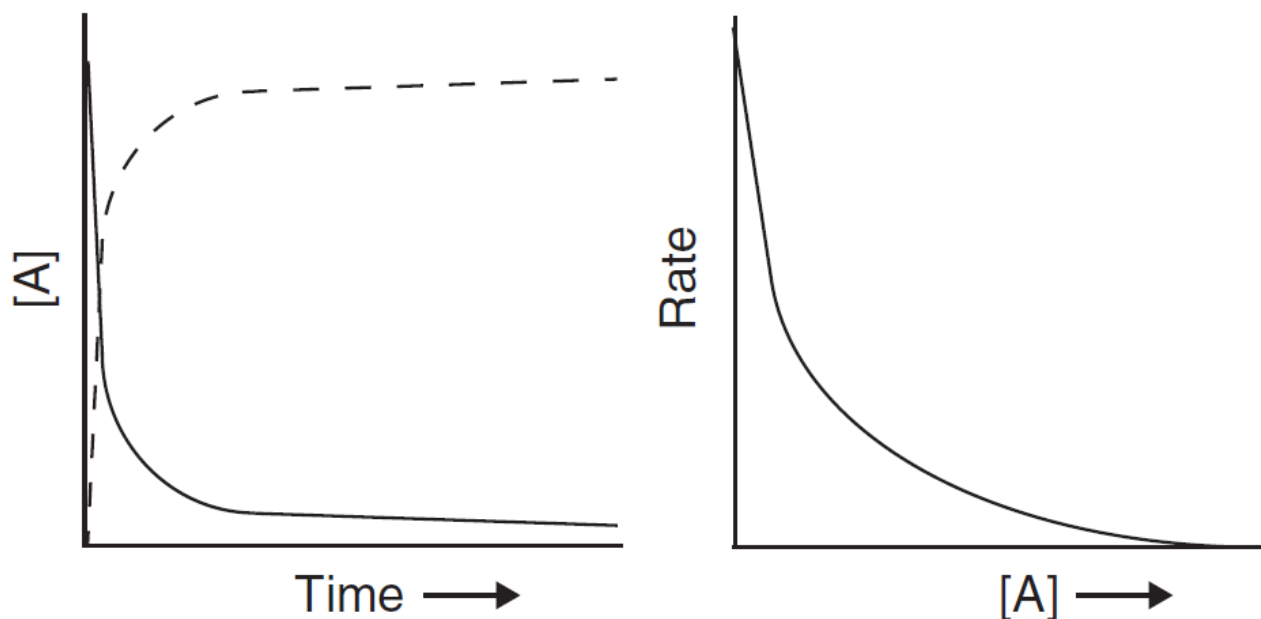
## Reakce 2. řádu



$$1/[A] = k * t + C$$

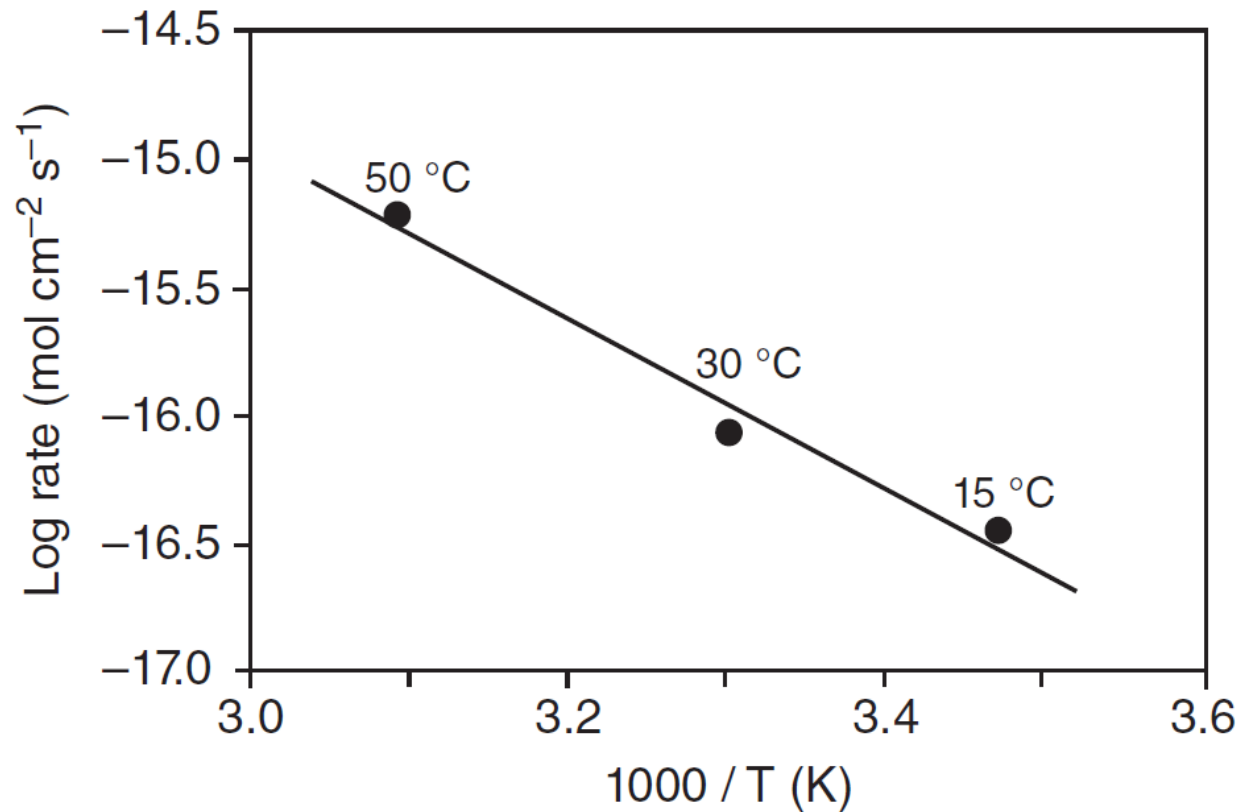
$$1/[A] - 1/[A_0] = k * t$$

# Reakce 2. řádu



**Fig. 1.18** Two graphical representations of second ( $2^{\text{nd}}$ )-order chemical reactions, where  $[A]$  represents concentration of a chemical species. In the example on the left,  $[A]$  decreases exponentially, and on the right, we see that rate of change decreases exponentially with time.

# Závislost $k$ na teplotě



$$k = A * e^{-Ea/RT}$$

**Fig. 1.19** Effect of temperature on chemical weathering rate of rhyolite as a function of temperature. (Yokoyama and Banfield 2002. Reproduced with permission of Elsevier.)



# Čas zdržení

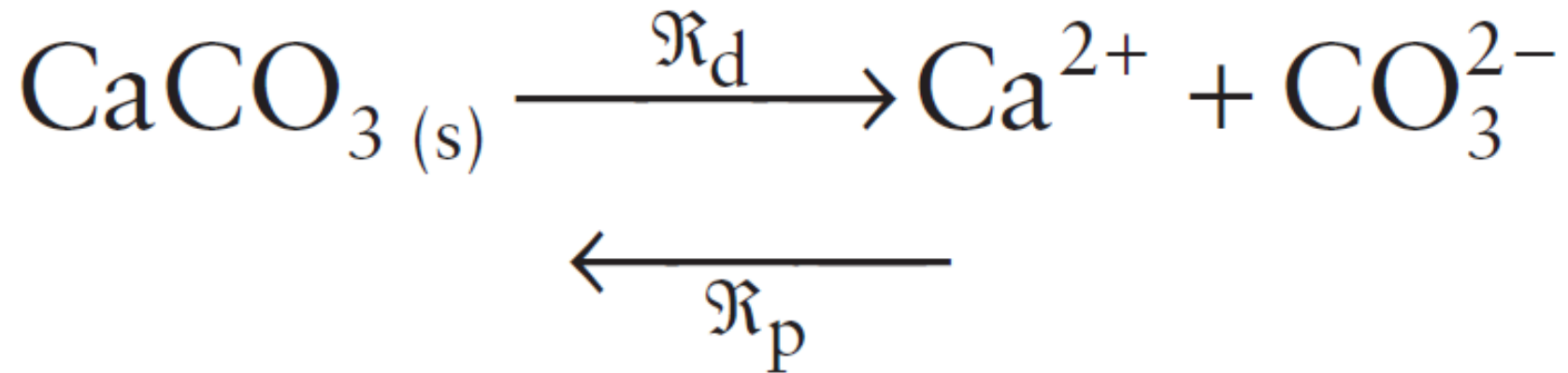
- Čas zdržení je převrácenou hodnotou rychlostní konstanty

$$k = 1/\tau$$

Příklad procesu

# ROZPOUŠTĚNÍ KALCITU

# Rozpouštění/srážení



$$\Omega_{\text{cal}} = \frac{IAP_{\text{sol}}}{K_{\text{cal}}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{\text{cal}}}$$

# Empirický model

Dissolution

$$\mathfrak{R}_d = k_d (1 - \Omega_{\text{cal}})^{n_d}$$

Precipitation

$$\mathfrak{R}_p = k_p (\Omega_{\text{cal}} - 1)^{n_p}$$

$$\log \mathfrak{R}_d = n_d \log (1 - \Omega_{\text{cal}}) + \log k_d$$

$$\log \mathfrak{R}_p = n_p \log (\Omega_{\text{cal}} - 1) + \log k_p$$

- Mohou se výrazně lišit

$$\mathfrak{R}_d(\% \text{ day}^{-1})_{\text{Indian ocean}} = 10^{4.3}(1 - \Omega_{\text{cal}})^{5.2}$$

$$\mathfrak{R}_d(\% \text{ day}^{-1})_{\text{Pacific ocean}} = 10^{2.7}(1 - \Omega_{\text{cal}})^{3.0}$$

$$\mathfrak{R}_d(\% \text{ day}^{-1})_{\text{Atlantic ocean}} = 10^{3.1}(1 - \Omega_{\text{cal}})^{4.5}$$

- Vliv velikosti částic nebo stavu povrchů?

# Mechanistický model

- Mechanismus rozpouštění je závislý na pH

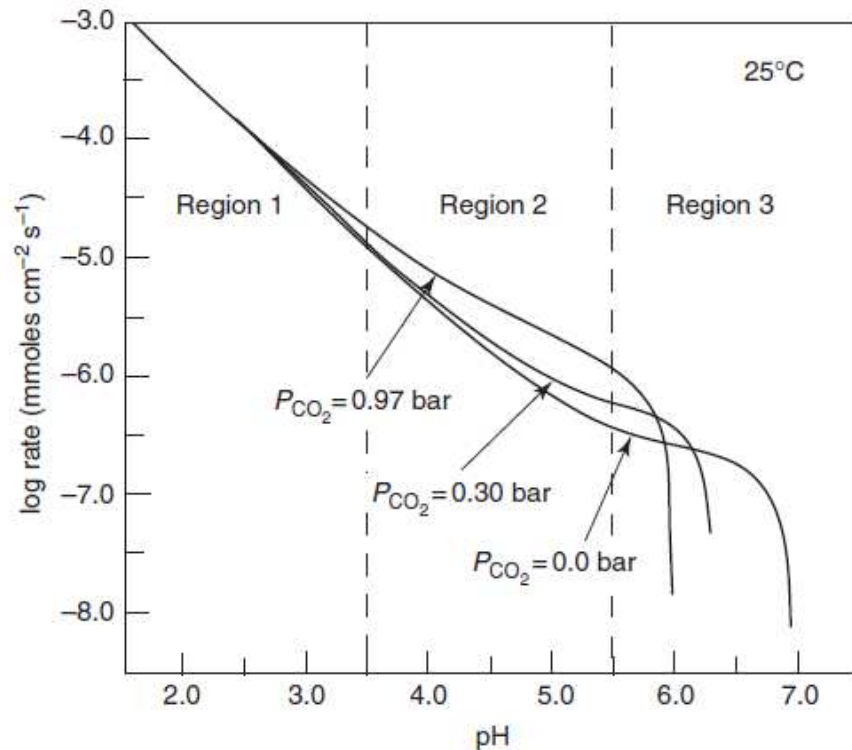
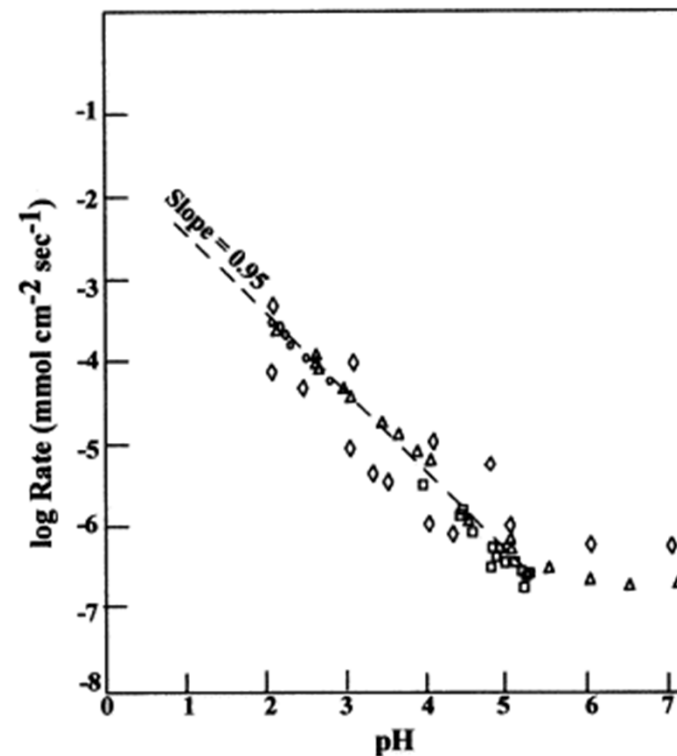


Fig. 9.11 Experimentally determined dissolution rates of calcite (Iceland spar) as a function of bulk fluid pH and  $P_{\text{CO}_2}$  at  $25^\circ\text{C}$ . The results can be divided into three regions: a pH-dependent regime (Region 1), a transition region (Region 2), and a pH-independent region (Region 3) (see text for explanation). The boundaries between the regimes are shown for dissolution at  $P_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$  but, in general, the boundaries are a function of  $P_{\text{CO}_2}$  and reaction progress. (After Plummer *et al.*, 1978, Figure 1, p. 186.)



(Modified from Parkhurst et. al. 1979)

← pH dependent → pH independent

# Procesy na povrchu kalcitu

1.  $CaCO_3 + H^+ \xrightarrow{k_1} Ca^{2+} + HCO_3^-$
2.  $CaCO_3 + H_2CO_3^* \xrightarrow{k_2} Ca^{2+} + 2HCO_3^-$
3.  $CaCO_3 + H_2O \xrightarrow{k_3} Ca^{2+} + CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$
4.  $Ca^{2+} + HCO_3^- \xrightarrow{k_4} CaCO_3 + H^+$



$$\mathcal{R} = k_1 a_{H^+} + k_2 a_{H_2CO_3^*} + k_3 a_{H_2O} - k_4 a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-}$$

Řízeno difuzí  $H^+$  k povrchu  
 $pH < 5$

Řízeno difuzí produktů od povrchu  
 $pH > 5$

Rozšíření na přírodní prostředí

# **KOLEKTOR JAKO REAKTOR**



# Rezervoárová bilance

$$A = \sum_i I + \sum_i P - \sum_i O - \sum_i L$$

$A$  ... nárůst/úbytek látky v systému

$I$  ... input

$P$  ... produkce

$O$  ... output

$L$  ... ztráta/spotřeba (Loss)

# Bilance

- Pokud je  $A$  rovno nule, systém se nachází v dynamické rovnováze (ustálený stav)
- Bude obsah systému růst?
- Bude obsah systému klesat?
- Jak dlouho bude trvat ustavení rovnováhy?

# Čas zdržení v reaktoru

- Průměrný čas strávený částicí v systému
- Při ustáleném stavu, transport pouze advekcí

$$\tau = \frac{\text{celková hmota}}{\text{hmotová výměna}} = \frac{M_{tot}}{dM_{in(out)}/dt} = \frac{V}{F}$$

$\tau$  ... čas zdržení

$M_{tot}$  ... celkový obsah reaktoru

$M_{in(out)}$  ... množství vstupující/vystupující z reaktoru

$V$  ... objem reaktoru

$F$  ... tok do/z reaktoru (jsou v rovnováze)

Vyhodnocení laboratorních dat

# ZADÁNÍ ÚKOLU

# Požadavky

- Vynést data do grafu
- Určit hodnotu rychlostní konstanty
- Určit čas zadržení
- Určit čas na snížení koncentrace na 50 % výchozí
- Určit čas na snížení koncentrace na 5 % výchozí

# Určení času zdržení a rychlostní konstanty z parametrů systému

$$\tau = \frac{\text{celková hmota}}{\text{hmotová výměna}} = \frac{M_{tot}}{dM_{in(out)}/dt} = \frac{V}{F}$$
$$= \frac{1}{k}$$

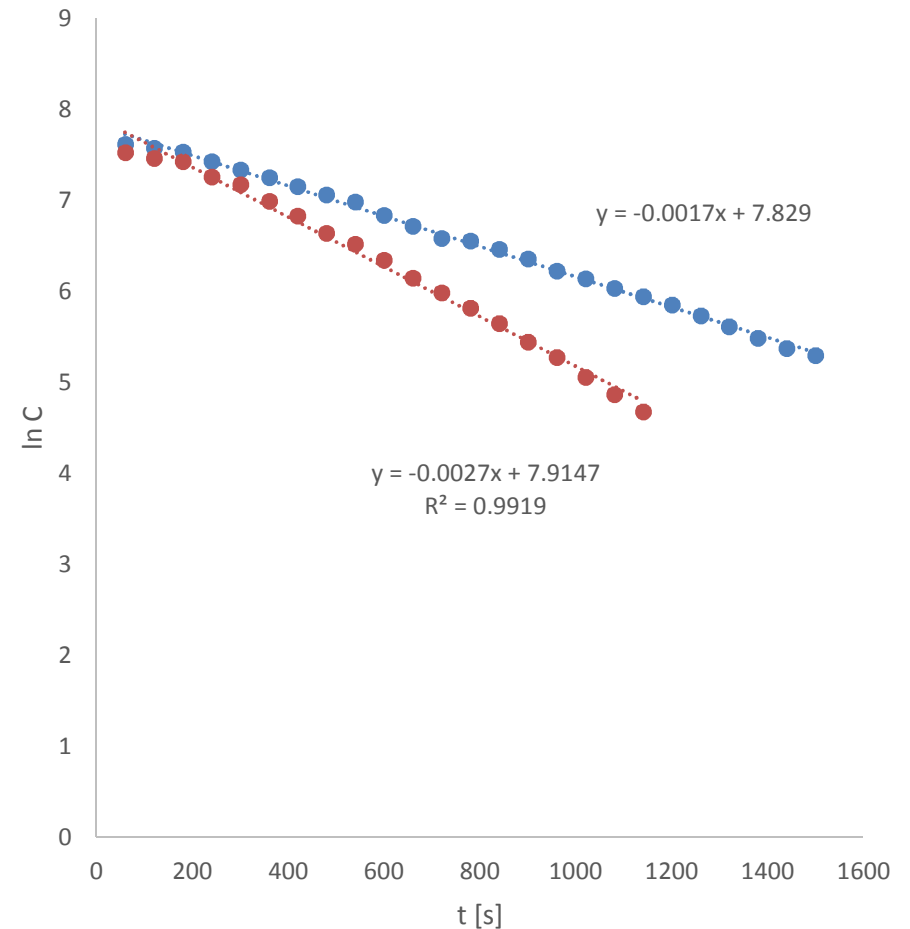
Objem systému: 100 a 150 mL

Tok ze systému: určen měřením v mL/min

Čas zdržení je převrácená hodnota rychlostní konstanty

# Určení rychlostní konstanty z experimentálních dat linearizací

- Koncentrace převedeme na přirozený logaritmus
- Vyneseme do grafu proti času
- Proložíme data lineární spojnicí trendu a necháme vypsát rovnici přímky



# Určení rychlostní konstanty z experimentálních dat linearizací

- Víme, že jde o proces 1. řádu

$$-d[X]/[X] = kdt$$

- Integrací pro  $t=0$  získáme

$$[X] = [X]_0 * e^{-kt}$$

- Zlogaritmováním získáme lineární rovnici a směrnice přímky je rychlostní konstanta

$$\ln[X] = \ln[X]_0 - kt$$

- Můžeme ji snadno odečíst z rovnice získané z grafu!
- Čas zdržení získáme jako převrácenou hodnotu rychlostní konstanty

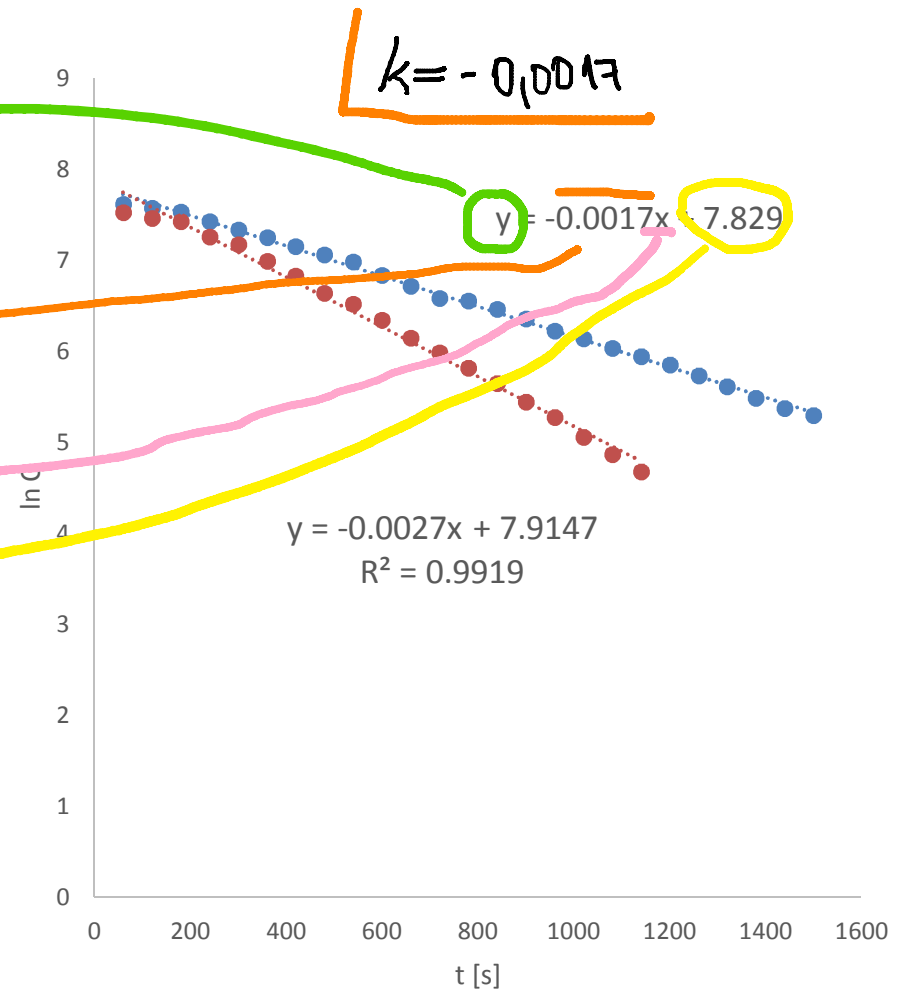


# Určení rychlostní konstanty z experimentálních dat linearizací

- Zlogaritmováním získáme lineární rovnici a směrnice přímky je rychlostní konstanta

$$\ln[X] = \ln[X]_0 - kt$$

- Můžeme ji snadno odečíst z rovnice získané z grafu!
- Čas zdržení získáme jako převrácenou hodnotu rychlostní konstanty



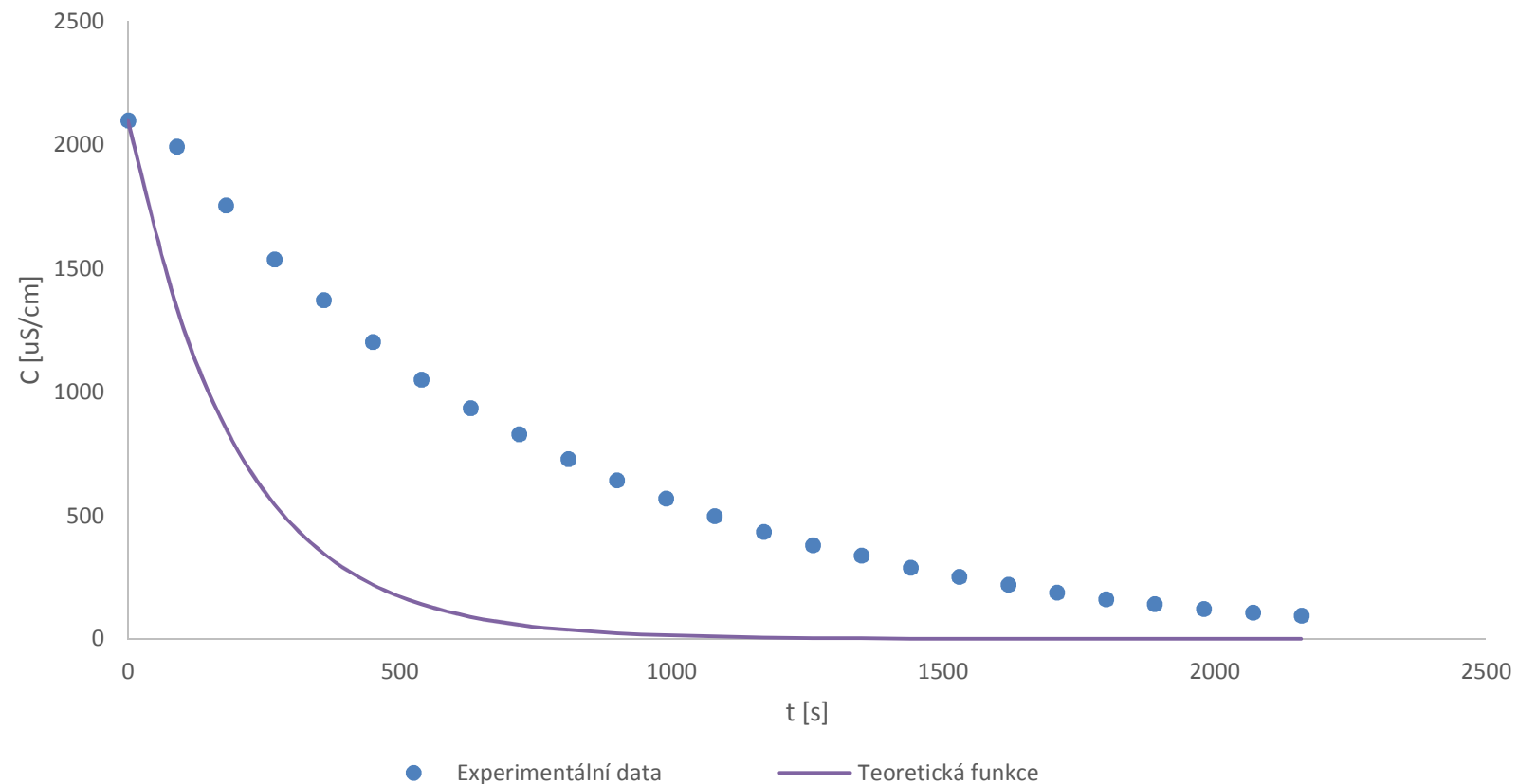
Ve chvíli, kdy neznám výchozí koncentraci, mohu rovnici využít k odhadu.

# Určení rychlostní konstanty regresní analýzou fenomenologické funkce

- Předpokládáme, že proces je 1. řádu
- Víme, že koncentraci zjistíme pomocí vztahu
$$[X] = [X]_0 * e^{-kt}$$
- Spočítáme si pro naše měření dosazením do rovnice teoretické hodnoty koncentrace pro časy, ve kterých jsme měřili
- Pro výpočet si zvolíme nějakou hodnotu  $k \rightarrow$  např.  $-0,005 \text{ [s}^{-1}\text{]}$
- Vyneseme teoretická data do grafu společně s daty z experimentu

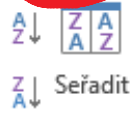
# Určení rychlostní konstanty regresní analýzou

- Vyneseme teoretická data do grafu společně s daty z experimentu



# Určení rychlostní konstanty regresní analýzou

- Řešíme pomocí metody nejmenších čtverců:
  - v každém bodě  $x$  hledáme **rozdíl (odchylku)** mezi  $y$ -souřadnicí experimentálního bodu a  $y$ -souřadnicí bodu, ležícího na teoretické křivce.
  - odchylky **umocníme** na druhou (abychom předešli eliminaci stejných odchylek s opačným znaménkem) a „čtverce odchylek“ **sečteme** (suma odchylek)
  - měníme (hledáme) **parametry** teoretické křivky (směrnice, koeficienty) tak, aby byl součet minimální
- Najít správný parametr můžeme funkcí Excelu „Řešitel“
- Čas zdržení je převrácená hodnota rychl. konstanty



Seřadit



Filtr



Vymazat



Použít znovu



Upřesnit



Text do sloupců



Odebrat duplicity



Ověření dat



Dynamické doplňování



Sloučit



Relace



Spravovat datový model



Citlivostní analýza



List prognózy



Seskupit



Oddělit



Souhrn



Řešitel

Seřadit a filtrovat

Datové nástroje

Prognóza

Osnova

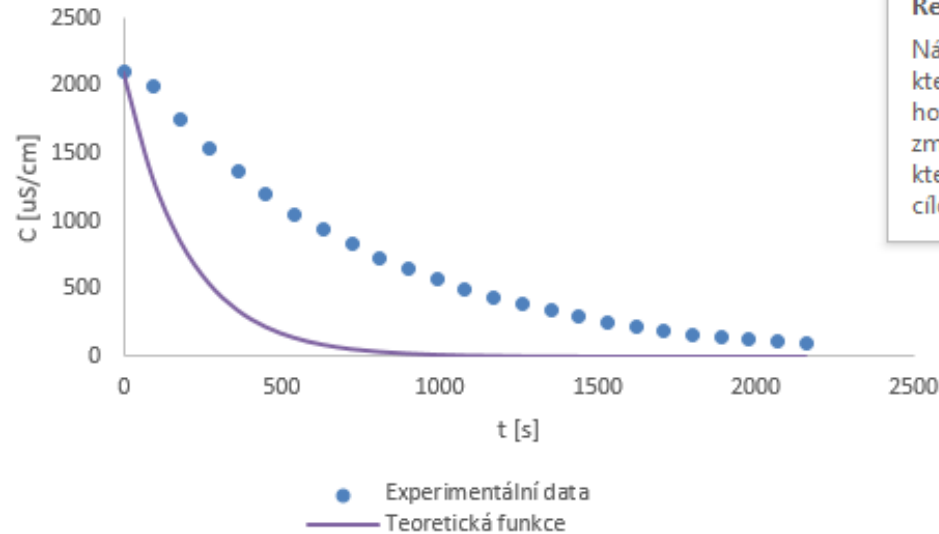
Analýza

$$[X] = [X]_0 * e^{-kt}$$

| t [min.] | t[s] | C [μS/cm] | CT [μS/cm] | Δ2       |
|----------|------|-----------|------------|----------|
| 0        | 0    | 2100      | 2100       | 0        |
| 1.5      | 90   | 1994      | 1339.01912 | 429000   |
| 3        | 180  | 1756      | 853.796285 | 813971.5 |
| 4.5      | 270  | 1538      | 544.404547 | 987231.9 |
| 6        | 360  | 1373      | 347.127665 | 1052414  |
| 7.5      | 450  | 1204      | 221.338372 | 965623.9 |
| 9        | 540  | 1052      | 141.131577 | 829681.3 |
| 10.5     | 630  | 936       | 89.9894664 | 715733.8 |
| 12       | 720  | 829       | 57.3798171 | 595397.7 |
| 13.5     | 810  | 730       | 36.5869867 | 480821.6 |
| 15       | 900  | 644       | 23.3288927 | 385232.6 |
| 16.5     | 990  | 569       | 14.8751588 | 307054.3 |
| 18       | 1080 | 498       | 9.48481998 | 238647.1 |
| 19.5     | 1170 | 435       | 6.04778823 | 184000   |
| 21       | 1260 | 380       | 3.85624003 | 141484.1 |
| 22.5     | 1350 | 338       | 2.4588472  | 112587.9 |
| 24       | 1440 | 291       | 1.5678302  | 83770.98 |
| 25.5     | 1530 | 252       | 0.99969267 | 63001.15 |
| 27       | 1620 | 222       | 0.63743219 | 49001.39 |
| 28.5     | 1710 | 189       | 0.40644471 | 35567.53 |
| 30       | 1800 | 162       | 0.25916059 | 26160.1  |
| 31.5     | 1890 | 141.9     | 0.16524809 | 20088.74 |
| 33       | 1980 | 123.3     | 0.10536683 | 15176.92 |
| 34.5     | 2070 | 107.7     | 0.06718486 | 11584.82 |
| 36       | 2160 | 95.8      | 0.04283896 | 9169.434 |

Suma 8552403

k = -0.005



## Řešitel

Nástroj citlivostní analýzy, který vyhledá optimální hodnotu cílové buňky změnou hodnot v buňkách, které se používají k výpočtu cílové buňky.

# Parametry Řešitele

Účelová funkce:

\$\$\$30

Hledat:  Max

**Min**

Hodnota:

0

Proměnné modelu:

\$\$\$31

Omezující podmínky:

Přidat

Změnit

Odstranit

Vynulovat vše

Načíst nebo uložit

Nastavit podmínky nezápornosti

Vyberte metodu řešení:

Gradientní metoda

Možnosti

Metoda řešení

Simplexovou metodu zvolte pro lineární optimalizační problémy, Gradientní metodu pro hladké nelineární problémy a Evoluční algoritmus pro nehladké nelineární problémy.

Nápověda

**Řešit**

Zavřít

$$[X] = [X]_0 * e^{-kt}$$

| C [μS/cm] | CT [μS/cm] | Δ2       |
|-----------|------------|----------|
| 2100      | 2100       | 0        |
| 1994      | 1339.01912 | 429000   |
| 1756      | 853.796285 | 813971.5 |
| 1538      | 544.404547 | 987231.9 |
| 1373      | 347.127665 | 1052414  |
| 1204      | 221.338372 | 965623.9 |
| 1052      | 141.131577 | 829681.3 |
| 936       | 89.9894664 | 715733.8 |
| 829       | 57.3798171 | 595397.7 |
| 730       | 36.5869867 | 480821.6 |
| 644       | 23.3288927 | 385232.6 |
| 569       | 14.8751588 | 307054.3 |
| 498       | 9.48481998 | 238647.1 |
| 435       | 6.04778823 | 184000   |
| 380       | 3.85624003 | 141484.1 |
| 338       | 2.4588472  | 112587.9 |
| 291       | 1.5678302  | 83770.98 |
| 252       | 0.99969267 | 63001.15 |
| 222       | 0.63743219 | 49001.39 |
| 189       | 0.40644471 | 35567.53 |
| 162       | 0.25916059 | 26160.1  |
| 141.9     | 0.16524809 | 20088.74 |
| 123.3     | 0.10536683 | 15176.92 |
| 107.7     | 0.06718486 | 11584.82 |
| 95.8      | 0.04283896 | 9169.434 |

Suma

8552403

k =

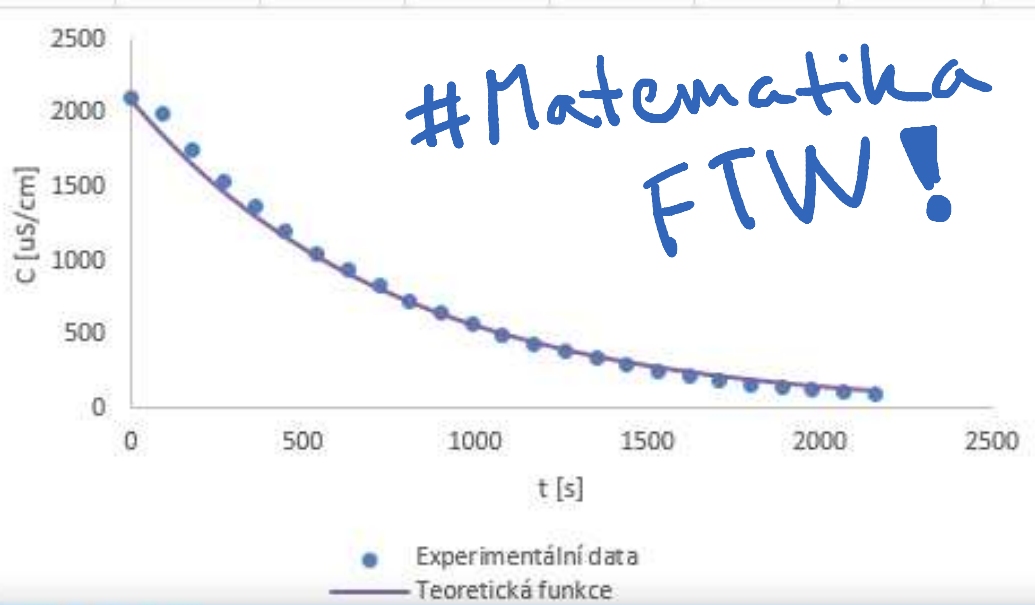
-0.005



$$[X] = [X]_0 \cdot e^{-kt}$$

| t [min.] | t[s] | C [μS/cm] | CT [μS/cm] | Δ2       |
|----------|------|-----------|------------|----------|
| 0        | 0    | 2100      | 2100       | 0        |
| 1.5      | 90   | 1994      | 1866.70416 | 16204.23 |
| 3        | 180  | 1756      | 1659.32592 | 9345.877 |
| 4.5      | 270  | 1538      | 1474.986   | 3970.764 |
| 6        | 360  | 1373      | 1311.12501 | 3828.515 |
| 7.5      | 450  | 1204      | 1165.46786 | 1484.726 |
| 9        | 540  | 1052      | 1035.99224 | 256.2483 |
| 10.5     | 630  | 936       | 920.900492 | 227.9951 |
| 12       | 720  | 829       | 818.594658 | 108.2711 |
| 13.5     | 810  | 730       | 727.654313 | 5.502248 |
| 15       | 900  | 644       | 646.816827 | 7.934512 |
| 16.5     | 990  | 569       | 574.95984  | 35.51969 |
| 18       | 1080 | 498       | 511.085679 | 171.235  |
| 19.5     | 1170 | 435       | 454.307507 | 372.7798 |
| 21       | 1260 | 380       | 403.837008 | 568.2029 |
| 22.5     | 1350 | 338       | 358.97344  | 439.8852 |
| 24       | 1440 | 291       | 319.093912 | 789.2679 |
| 25.5     | 1530 | 252       | 283.64473  | 1001.389 |
| 27       | 1620 | 222       | 252.133714 | 908.0407 |
| 28.5     | 1710 | 189       | 224.123359 | 1233.65  |
| 30       | 1800 | 162       | 199.224765 | 1385.683 |
| 31.5     | 1890 | 141.9     | 177.092238 | 1238.494 |
| 33       | 1980 | 123.3     | 157.418484 | 1164.071 |
| 34.5     | 2070 | 107.7     | 139.930353 | 1038.796 |
| 36       | 2160 | 95.8      | 124.385034 | 817.1042 |

Suma 46604.18  
 k = -0.00131



**Výsledky Řešitele**

Řešitel došel k aktuálnímu řešení, které splňuje všechny omezující podmínky.

Uchovat řešení Řešitele  
 Obnovit původní hodnoty

Zpět do dialogového okna Parametry Řešitele  
 Stručné sestavy

**Sestavy**  
 Výsledková  
 Citlivostní  
 Limitní

Řešitel došel k aktuálnímu řešení, které splňuje všechny omezující podmínky.

Řešitel provedl 5 iterací, pro které nedošlo k výraznému posunu účelu. Vyzkoušejte nastavení menší konvergence nebo jiného počátečního bodu.

# Čas potřebný k poklesu koncentrace na vybranou hodnotu

- Víme, jak spočítat koncentraci v daném čase

$$[X] = [X]_o * e^{-kt}$$

- Osamostatníme pro  $t$

$$t = \frac{-\ln[X] - \ln[X]_o}{k}$$

- Dosadíme hledané hodnoty koncentrace (ty si určíme např. trojčlenkou z výchozí koncentrace)



# Závěrečná zpráva

- Elektronicky (soubor formátu Excelu) do odevzdávnice
- Budou obsahovat:
  1. Parametry experimentů (včetně určení  $k$  a  $\tau$  z objemu a toku), experimentální data, graf, tabulka s přehledem hodnot času zadržení a rychlostní konstanty určených různými metodami
  2. Určení rychlostní konstanty z experimentálních dat linearizací
  3. Určení rychlostní konstanty regresní analýzou
  4. Výpočty času potřebného pro pokles na 50 % a 5 % výchozího obsahu pro všechny tři typy určení rychlostní konstanty
- Jeden odstavec textu (vložit textové pole do prvního listu) se zamyšlením na téma „Co může způsobovat rozdíl mezi metodami určení hledaných parametrů?“
- Hodnotím pouze splněno/nesplněno, ale musím se v tom nějak vyznat!
- V Isu je „šablona“