

Kapitola 1

Matematické modely chemických jevů funkcí více proměnných

1.1 Lineární funkce

Lambert-Beerův zákon se uplatňuje při studiu optických vlastností roztoku. Je vyjádřen vztahem

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c, \quad (1.1)$$

kde A je absorbance roztoku, ε molární absorpční koeficient, l délka optické kyvety, v níž je absorbance měřena, a c koncentrace roztoku. Obecně se jedná o lineární funkci 3 proměnných (speciální případ – přímá úměra), jejímž modelem je matematická funkce tvaru

$$u = xyz, \quad (1.2)$$

kde nezávisle proměnnými jsou $x = \varepsilon$, $y = l$ a $z = c$ a závisle proměnnou je $u = A$. Definičním oborem této funkce jsou teoreticky všechna reálná kladná čísla, neboť koncentrace, molárním absorpční koeficient ani délka kyvety nemohou nabývat záporných hodnot.

Chemická úloha 1.1. Co se stane s hodnotou absorbance, budeme-li měřit v kyvetě s poloviční délkou roztok o poloviční koncentraci?

Řešení. Využijeme vztahu (1.1). Jedná se o stejný roztok, jeho molární absorpční koeficient zůstane stejný. Označme $A_0 = \varepsilon cl$ původní koncentraci, A bude pak absorbance po změně délky kyvety a koncentrace roztoku. Nyní ji vyjádříme pomocí koncentrace A_0

$$A = \varepsilon \frac{l}{2} \frac{c}{2} = \frac{1}{4} \varepsilon lc = \frac{1}{4} A_0.$$

Vidíme tedy, že hodnota absorbance se sníží na čtvrtinu oproti původní hodnotě.

Chemická úloha 1.2. Jak se musí změnit koncentrace, aby při stejném molárním absorpčním koeficientu a poloviční délce kyvety zůstala absorbance roztoku stejná?

Řešení. Využijeme rovnice (1.1). Opět označme A_0 původní absorbanci, A bude pak absorbance po změně délky kyvety, jako c_1 označíme výslednou koncentraci roztoku. Chceme, aby absorbance zůstala stejná, tedy

$$A = A_0.$$

Dosaďme

$$\varepsilon \frac{l}{2} c_1 = \varepsilon l c,$$

odtud

$$c_1 = 2c.$$

Koncentrace roztoku se musí zvýšit dvakrát.

Chemická úloha 1.3. Jak se změní hodnota absorbance A ,

a) zvýší-li se délka optické kyvety l , v níž je roztok měřen?

b) zvýší-li se koncentrace roztoku c ?

Řešení. a) Vypočtěme

$$\frac{\partial A}{\partial l} = \varepsilon c > 0$$

(neboť koncentrace ani molární absorpční koeficient nemohou být záporné). Odtud vidíme, že s rostoucí délkou kyvety poroste i hodnota absorbance roztoku.

b) Vypočtěme

$$\frac{\partial A}{\partial c} = \varepsilon l > 0$$

(neboť délka kyvety ani molární absorpční koeficient nemohou být záporné). Odtud vidíme, že s rostoucí koncentrací roztoku roste i jeho absorbance.

Enthalpie (ozn. H). Enthalpie patří spolu s entropií (viz. slovníček pojmů) a vnitřní energií k základním veličinám chemické termodynamiky, jedné z částí fyzikální chemie, která se zabývá zejména energetickou bilancí chemických dějů, jejich uskutečnitelností a rovnovahami v nich. Enthalpie je definována vztahem

$$H = U + pV, \tag{1.3}$$

kde U je vnitřní energie dané soustavy, p její tlak a V objem. Označíme-li $u = H$, $x = U$, $y = p$ a $z = V$, dostaneme funkci tří proměnných

$$u = x + yz, \tag{1.4}$$

KAPITOLA 1. MATEMATICKÉ MODELY CHEMICKÝCH JEVŮ FUNKCÍ VÍCE PROMĚNNÝCH

proměnné x , y , z jsou nezávisle proměnné, proměnná u je na nich závislá. Definičním oborem této funkce jsou teoreticky všechna reálná kladná čísla. (Platí $x \geq 0$, $y \geq 0$ a $z \geq 0$, neboť vnitřní energie, tlak ani objem nemohou být záporné.) Poznamenejme, že hodnotu enthalpie nelze v praxi změřit, lze změřit pouze její změnu vzhledem ke standardnímu stavu.

Chemická úloha 1.4. Funkcí kolika proměnných bude enthalpie H daná vztahem (1.3) pro izochorický resp. izobarický děj?

Řešení. Při izochorickém ději zůstává objem konstantní, tedy V je konstanta, jedná se o funkci 2 proměnných, jejímž matematickým modelem je funkce

$$u = x + yk,$$

kde k je konstanta. Obdobně při izobarickém ději zůstává neměnný tlak, tedy p je konstanta a matematický model má tvar

$$u = x + kz,$$

kde k je konstanta. Z matematického hlediska se v obou případech jedná o stejný typ funkce dvou proměnných a jejím grafem je rovina.

Chemická úloha 1.5. Co se stane s velikostí enthalpie

- sníží-li se velikost vnitřní energie soustavy?
- zvýší-li se tlak, při němž reakce probíhá?

Řešení. K řešení využijeme opět parciální derivace. Vypočtíme

a)

$$\frac{\partial H}{\partial U} = 1 > 0.$$

Odtud vidíme, že s rostoucí hodnotou vnitřní energie U roste hodnota enthalpie H a s klesající hodnotou U klesá i hodnota H .

b)

$$\frac{\partial H}{\partial p} = V > 0$$

(neboť objem nemůže být záporný). S rostoucí hodnotou tlaku p , při němž reakce probíhá, poroste i hodnota enthalpie.

1.2 Racionální lomená funkce

Rovnovážná konstanta (ozn. K). Pro rovnici $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ vyjadřující rovnovážnou reakci látek A,B,C,D je dána **rovnovážná konstanta** vztahem

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (1.5)$$

kde hranaté závorky značí koncentrace jednotlivých látek (např. $[A]$ je koncentrace látky A) účastnících se reakce a přirozená čísla a, b, c, d jsou stechiometrické koeficienty výše uvedené reakce.

Matematickým modelem funkce (1.5) je racionální lomená funkce čtyř proměnných tvaru

$$v = \frac{x^a y^b}{z^c u^d}. \quad (1.6)$$

Definičním oborem této funkce jsou teoreticky všechna reálná kladná čísla, neboť koncentrace látky nemůže být záporná.

Chemická úloha 1.6. Napište, jak bude vypadat rovnice pro reakci vyjádřenou rovnicí s jednotkovými stechiometrickými koeficienty. Dále rozhodněte jak se bude v tomto případě měnit koncentrace jednotlivých látek, aby rovnovážná konstanta rostla.

Řešení. Rovnice reakce s jednotkovými stechiometrickými koeficienty lze vyjádřit takto: $A + B \rightleftharpoons C + D$. Použijeme (1.6), kde $a = b = c = d = 1$. Pak jde o funkci

$$v = \frac{xy}{zu},$$

což je funkce 4 proměnných. Odtud je vidět, že proměnné x, y jsou přímo úměrné v a proměnné z, u jsou nepřímo úměrné v . Hodnota v poroste, zvýší-li se hodnota přímo úměrně závislých proměnných nebo naopak sníží-li se hodnota nepřímo úměrně závislých proměnných.

Pro reakci se stechiometrickými koeficienty rovnými jedné je rovnovážná konstanta vyjádřena vztahem

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}.$$

Hodnota rovnovážné konstanty roste s rostoucí koncentrací produktů C, D nebo s klesající koncentrací reaktantů A, B .

Chemická úloha 1.7. Vyjádřete jako matematickou funkci rovnovážnou konstantu reakce $A \rightarrow B + C$. Kolika proměnných je tato funkce?

Řešení. Rovnovážnou konstantu této reakce vyjádříme pomocí koncentrací jako

$$K = \frac{[B][C]}{[A]}, \quad (1.7)$$

KAPITOLA 1. MATEMATICKÉ MODELY CHEMICKÝCH JEVŮ FUNKCÍ VÍCE PROMĚNNÝCH

kde hranaté závorky značí koncentrace jednotlivých látek účastnících se reakce (viz. výše). Označíme-li $[B] = x$, $[C] = y$ a $[A] = z$ dostaneme ze vztahu (1.7) racionální lomenou funkci tří proměnných ve tvaru

$$u = \frac{xy}{z}. \quad (1.8)$$

1.3 Exponenciální funkce

Rychlostní konstanta (ozn. k). Každá reakce je z hlediska chemické kinetiky charakterizována rychlostní konstantou. Tato konstanta je vyjádřena Arrheniovou rovnicí

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (1.9)$$

kde A je frekvenční faktor, R univerzální plynová konstanta, T teplota, E_a je aktivační energie a e (Eulerovo číslo) základ přirozeného logaritmu. V chemii často používáme zápis vzorce (1.9) ve tvaru

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right).$$

Matematickým modelem Arrheniovy rovnice (1.9) je funkce 3 proměnných

$$u = xe^{\frac{-y}{cz}} = x \cdot \exp\left(\frac{-y}{cz}\right), \quad (1.10)$$

kde $c = R$ je konstanta, proměnné $x = A$, $y = -E_a$ a $z = T$ jsou nezávisle proměnné, $u = k$ je závisle proměnná. Definičním oborem této funkce jsou reálná kladná čísla, neboť frekvenční faktor, aktivační energie ano teplota nemohou nabývat záporných hodnot.

Chemická úloha 1.8. Jak se změní hodnota rychlostní konstanty

- zvýší-li se teplota a ostatní proměnné zůstanou stejné?
- změní-li se frekvenční faktor?
- zvýší-li se hodnota aktivační energie?

Řešení. Opět využijeme parciálních derivací.

a)

$$\frac{\partial k}{\partial T} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \frac{E_a}{RT^2} > 0,$$

neboť $A > 0$, $\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) > 0$ a $\frac{E_a}{RT^2} > 0$. S rostoucí teplotou poroste i rychlostní konstanta reakce, tzn. reakce bude probíhat rychleji.

b)

$$\frac{\partial k}{\partial A} = \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) > 0.$$

S rostoucím frekvenčním faktorem tudíž poroste rychlostní konstanta, pokud bude frekvenční faktor klesat, bude klesat i rychlostní konstanta reakce.

c)

$$\frac{\partial k}{\partial E_a} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \frac{-1}{RT} < 0$$

S rostoucí hodnotou aktivační energie bude klesat rychlostní konstanta reakce a reakce bude probíhat pomaleji.

1.4 Logaritmická funkce

Gibbsova energie (ozn. G) patří, podobně jako enthalpie, k důležitým termochemickým veličinám. Její změna (ozn. ΔG), tedy rozdíl hodnot Gibbsovy energie na konci a na začátku reakce je dána vztahem

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (1.11)$$

kde T je teplota, R univerzální plynová konstanta, K rovnovážná konstanta reakce, pro niž hodnotu změny Gibbsovy energie zjišťujeme.

Matematickým modelem této funkce je funkce dvou proměnných

$$z = -ky \ln x, \quad (1.12)$$

kde k je konstanta, $x = K$ a $y = T$ jsou nezávisle proměnné, $z = \Delta G$ je závisle proměnnou.

Chemická úloha 1.9. Jak se změní hodnota ΔG

- sniží-li se rovnovážná koncentrace reakce?
- sniží-li se teplota?

Řešení. S využitím parciálních derivací dostaneme

a)

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial K} = -RT \frac{1}{K} < 0,$$

neboť $K > 0$. S klesající rovnovážnou koncentrací poroste ΔG .

b)

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -R \ln K < 0,$$

a tudíž s klesající teplotou poroste hodnota ΔG .