

STABILITA A DYNAMIKA PŘÍRODNÍCH SYSTÉMŮ

JOSEF ZEMAN, PROSINEC 2009

OBSAH

1	Úvod	4
2	Dynamika procesů	5
2.1	Koncepce rezervoárů	6
2.2	Jednoreservoárový systém.....	9
2.2.1	Časový vývoj.....	9
2.2.2	Stacionární stav.....	11
2.2.3	Doba zdržení	12
2.2.4	Doba odezvy	12
2.3	Dvoureservoárový systém.....	13
2.3.1	Analytické řešení.....	14
2.3.2	Doba zdržení	16
2.3.3	Doba odezvy	17
2.4	Tříreservoárový systém	18
2.5	Vícereservoárové systémy	Chyba! Záložka není definována.
2.6	Nelineární systémy.....	Chyba! Záložka není definována.
3	Příklady	21
3.1	Příklad 1.....	21
3.1.1	Zadání:	21
3.1.2	Řešení	21
3.2	Příklad 2.....	25
3.2.1	Zadání	25
3.2.2	Řešení	25
3.3	Příklad 3.....	29
3.3.1	Zadání	29
3.3.2	Řešení	29

4	Vztah mezi stacionárním stavem a termodynamickou rovnováhou	36
4.1	Arrheniova rovnice.....	37
4.2	Termodynamické odbočení.....	37
4.3	Dynamika procesů.....	39
4.4	Gibbsova aktivační funkce.....	41
4.5	Další interpretace.....	44
4.6	Vztah mezi rychlostí rozpouštění a srážení	45
5	Numerické řešení diferenciálních rovnic	47
5.1	Využití numerického řešení diferenciálních rovnic v geochemii.....	50
5.2	Příklad 1.....	50
5.2.1	Zadání	50
5.2.2	Řešení	50
5.3	Příklad 2.....	59
5.3.1	Zadání	59
5.3.2	Řešení	60
6	Seznamy.....	64
6.1	Seznam obrázků	64
6.2	Seznam tabulek	67

1 ÚVOD

Země jako celek a její jednotlivé části podléhají po celou dobu jejího geologického vývoje změnám. V zásadě mohou být její jednotlivé části od makroměřítko až po mikroměřítko považovány za rezervoáry, mezi kterými dochází k přenosu (toku) hmoty. Takovými rezervoáry jsou například v makroměřítku atmosféra, oceány, zemská kůra a biota. Samozřejmě je možné měřítko rezervoárů zjemňovat až na úroveň pórů v horninách, které obsahují horninovou vlhkost. Přestože dochází mezi rezervoáry k výměně hmoty, zůstávají koncentrace či množství hmoty v rezervoárech dlouhodobě stabilní.

Základní přístup k přírodním systémům začíná jejich termodynamickým popisem. Základní principy (zákony) termodynamiky říkají, jaké procesy a kterým směrem se v přírodě odehrávají. Podle prvního principu se v přírodě odehrávají jen takové procesy, při kterých se zachovává veličina, kterou označujeme jako energie. Druhý princip ukazuje, kterým směrem se procesy ubírají – vždy tím směrem, ve kterém roste celková entropie systému. Příroda se vždy snaží dosáhnout stavu s maximální možnou celkovou entropií. Ukazatelem na celkovou změnu entropie systému je Gibbsova funkce. Pokud Gibbsova funkce klesá, pak celková entropie roste a naopak. Termodynamika má při popisu přírodních systémů jednu výraznou výhodu – nezávisí na cestě, po které se systém z výchozího do konečného stavu dostal.

Tento fakt je však také hlavní nevýhodou termodynamiky – přestože víme, do kterého stavu systém směřuje, termodynamika nemůže předpovědět, za jak dlouho a zda vůbec do tohoto stavu dojde. O tom rozhoduje dynamika procesů, tedy jejich rychlost. Ta může být tak velká, že se přeměny odehrají prakticky okamžitě, nebo tak nízká, že ani v geologické časové škále k přeměnám, které předvídá termodynamika, nedojde.

Kromě toho často dochází k tomu, že se koncentrace látek v rezervoárech udržují na stabilních hodnotách, ty však neodpovídají žádné z možných termodynamických rovnováh. Příčinou jsou stacionární stavy, které se ustavují mezi vstupními a výstupními toky do a z rezervoárů. Právě těmto procesům je věnován následující text.

Pro studium uvedené problematiky je třeba mít základní znalosti termodynamiky, matematických operací a přírodních systémů. Předkládaný text představuje základní přístup k řešení dynamiky přírodních systémů. Ukazuje, jakým způsobem je možné ke studiu dynamiky přistupovat, uvádí definice základních parametrů a je doplněn ukázkovými příklady. Zároveň je konstruován jako „samonosný“ tak, aby při jeho studium nebylo třeba dalších textů či dalších pomůcek. Nutný matematický aparát, použitý pro numerické řešení příkladů, je uveden v příloze. Kromě toho je do textu zařazena i problematika, která ukazuje propojení mezi termodynamikou a kinetikou procesů a tím vytváří jednotný základ pro studium přírodních systémů.

Při studiu přeji hodně napínavých chvil.

Prosinec 2009

Josef Zeman

2 DYNAMIKA PROCESŮ

Systém je jakákoliv část Vesmíru, kterou si pozorovatel či badatel zvolil pro své studium. Může být velký nebo malý, jednoduchý nebo složitý – může se pohybovat od jednotlivých atomů až po celý Vesmír. Může jím být vzorek horniny, pórová voda, jezero, oceán, celá planeta. Obvykle je studovaný systém součástí většího systému a tak tvoří jeho podsystém. Pochopení funkce studovaného systému – podsystému většího systému – není obvykle možné bez jeho zasazení do kontextu jeho vnějších vazeb na větší systémy.

Stav přírodních systémů je spolehlivě určen jeho teplotou, tlakem a složením. Termodynamika je schopna na základě analýzy stavu systému spolehlivě zjistit, zda je systém ve stabilním stavu nebo ve stavu, který se bude nebo může změnit. Stabilní stav se za daných podmínek vyznačuje nejvyšší možnou celkovou entropií látek v něm obsažených. Je to zároveň stav s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce, která je měřítkem celkové entropie. Takový stav se označuje jako stav termodynamické rovnováhy.

Pokud tomu tak není, nachází se systém v nestabilním stavu a příroda bude mít tendenci tento stav změnit na stav rovnovážný (stabilní). Hnací silou této změny je, že tímto procesem získá další entropii, která je rovna rozdílu mezi entropií stávajícího nestabilního stavu a rovnovážného stavu.

To, že je systém v nerovnovážném (nestabilním) stavu ovšem neznamená, že do něj systém automaticky přejde. Zda k této přeměně dojde, závisí na rychlosti procesů, kterými se přechod odehrává. Rychlost některých procesů je tak vysoká, že k nim dojde prakticky okamžitě (neutralizace kyseliny zásadou), u jiných je třeba několik hodin nebo dnů (rozpuštění plynů ve vodě), některé se odehrávají v časové škále, která je srovnatelná s geologickou historií Země (rozpad některých radioaktivních prvků) a k některým vůbec nedojde.

Při studiu přírodních systémů můžeme rozlišit dvě základní situace:

- systém je ve stabilním stavu a bude v něm setrvávat
- systém je v nestabilním stavu a bude mít tendenci tento stav změnit.

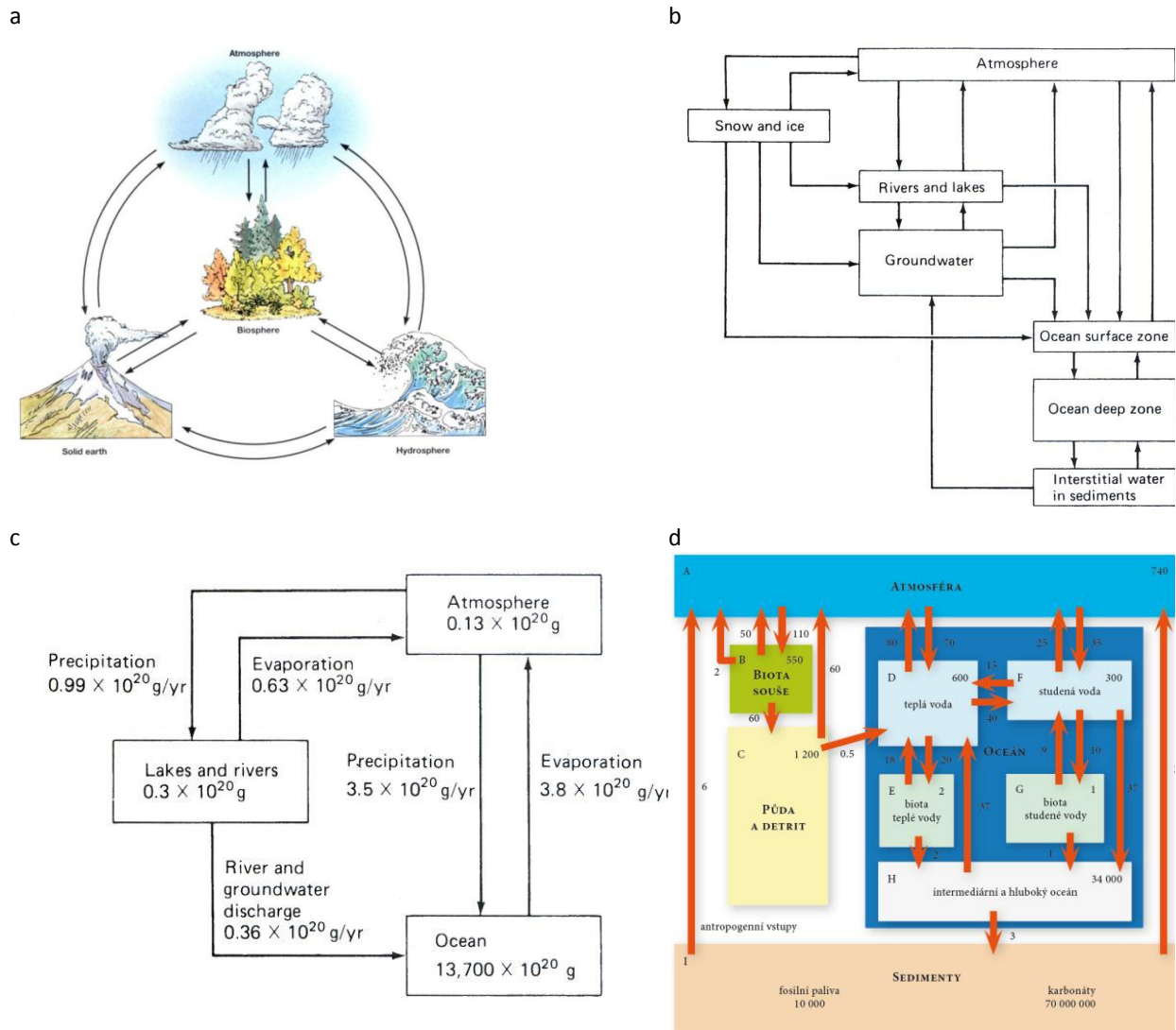
Pokud je v nestabilním stavu, pak je zajímavé nejen to, kam bude směřovat (do stavu s nejvyšší možnou celkovou entropií), ale také zda a za jak dlouho tohoto stavu dosáhne. Zatímco směr změn je možné určit pomocí termodynamického aparátu, studiem rychlosti změn a jejich mechanismem se obecně zabývá dynamika a detailněji u chemických přeměn kinetika.

Zde je třeba poznamenat, že dosažení termodynamické rovnováhy v přírodních systémech je z dlouhodobého hlediska výjimečným stavem. Termodynamickou rovnováhu můžeme najít v malých systémech, jako jsou například v plynokapalně uzavřené v minerálech, pórové vody hluboko uložené hornin, jednotlivé části půdního profilu či sedimentu.

Planeta Země a její jednotlivé součásti se v čase mění nebo jsou dlouhodobě udržovány v nerovnovážném stavu. Příčinou jsou vnější podmínky. Prakticky nikde nejsou jednotlivé části atmosféry právě nasyceny vůči vodní páře. V některých oblastech je atmosféra vůči vodní páře nenasycená a voda se z vodních ploch i krajiny odpařuje, v jiných částech je naopak přesycená, kondenzuje a je z atmosféry vylučována v podobě srážek. Příčinou je nerovnoměrné a stále se měnící prohřívání povrchu Země. Většina minerálů vyvřelých hornin je v povrchových podmínkách nestabilní (živce, slídy) a postupně se mění na minerály stabilní (jílové minerály). Tak by bylo možné pokračovat dále prakticky s jakoukoliv součástí planety. Funkce některých přírodních systémů je právě umožněna udržováním nerovnováhy. Příkladem může být výše zmíněný koloběh vody v přírodě a nakonec i funkce všech živých organismů. Ty začnou směřovat k dosažení termodynamické rovnováhy až po jejich smrti.

2.1 KONCEPCE REZERVOÁRŮ

Jako velmi užitečná se při studiu přírodních systémů ukazuje koncepce rezervoárů. Obecně můžeme jakýkoliv studovaný systém rozdělit na rezervoáry, které obsahují látky a ve kterých se odehrávají chemické přeměny. Mezi těmito rezervoáry pak dochází k toku látek – rezervoáry si látky vyměňují. Koncept rezervoárů není nijak omezen celkovou velikostí systémů.

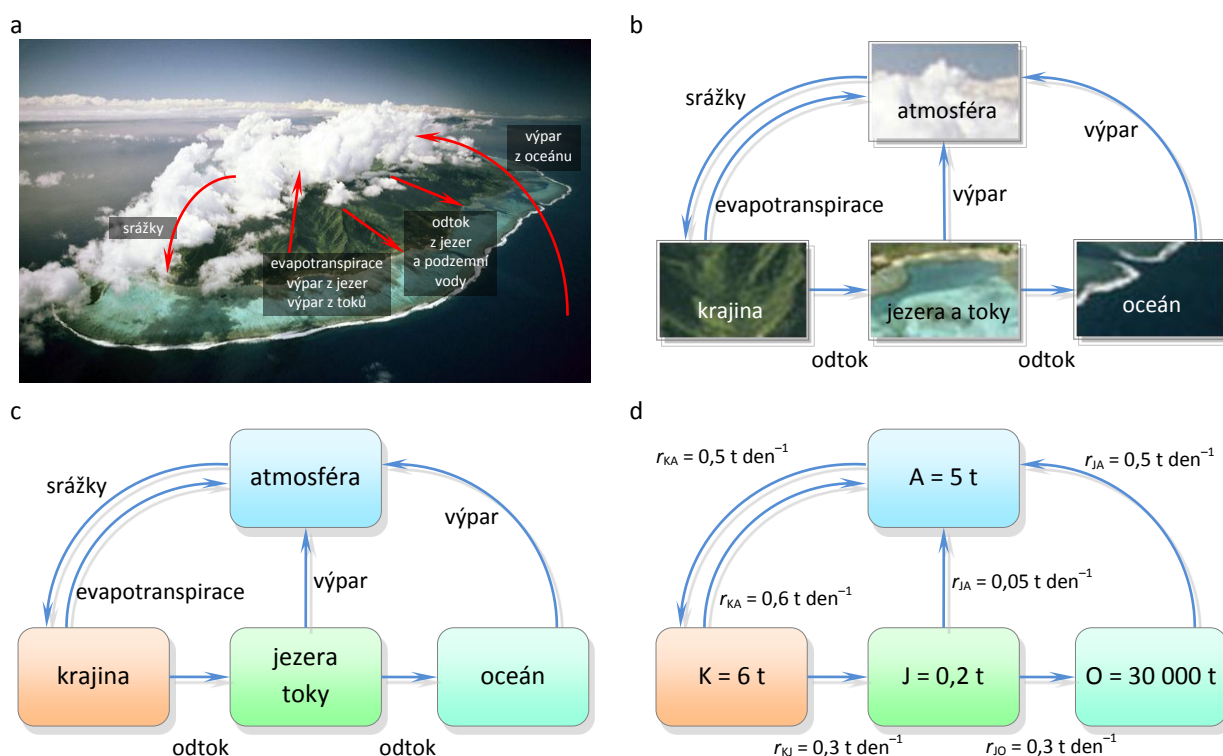


Obr. 2.1 Koncepce systémů a rezervoárů. (a) Celý zemský systém může být rozdělen na čtyři velké rezervoáry, mezi kterými se vyměňují látky – atmosféra, litosféra, hydrosféra a biosféra. (b) Celý systém hydrosféry je možné rozdělit na jednotlivé rezervoáry, které obsahují vodu a znázornit vzájemné toky mezi nimi. (c) Každý rezervoár je charakterizován hmotným obsahem látky a toky jsou vyjádřeny jako přenesené množství látky za časovou jednotku. (d) Globální biogeochemický cyklus uhlíku v podobě „krabíčkového“ modelu. Krabíčky představují jednotlivé rezervoáry uhlíku (různě vázaný uhlík), šipky znázorňují toky uhlíku mezi rezervoáry. Čísla uvnitř krabíček značí odhadované množství uhlíku v Gt (10^{15} g C). Čísla u jednotlivých toků jsou odhadované toky uhlíku mezi rezervoáry v Gt C za rok. Jednotlivé odhady se velmi liší a dosud neexistuje všeobecně přijímaný model. Odhadované antropogenní ovlivnění globálního cyklu je znázorněno v levé části diagramu a představuje spalování fosilních paliv a vypalování pralesů. Pro konstrukci modelu globálního uhlíkového cyklu byla modifikována data Siegenthalera a Sarmienta (1993) a Kwona a Schnoora (1995).

Planetu Zemi můžeme rozdělit na čtyři velké rezervoáry, mezi kterými se vyměňuje hmota. Jsou jimi atmosféra, litosféra, hydrosféra a biosféra (obr. 2.1a). Každý ze studovaných systémů je možné rozdělit na jednotlivé rezervoáry, které jsou obvykle znázorněny obdélníky a šipkami znázornit jednotlivé toky mezi nimi. Globální model pro hydrosféru je znázorněn na obr. 2.1b. Obvykle je hmotný obsah rezervoáru uveden přímo v symbolu rezervoáru (obdélník) a toky jsou uvedeny u příslušných šipek. Pro část hydrosféry jsou uvedeny odhadované

obsahy a toky na obr. 2.1c. Toto znázornění systému v podobě rezervoárů a toků se označuje jako „box“ (krabičkový) model systému. Jako příklad box modelu studovaného systému je uveden globální cyklus uhlíku (obr. 2.1d).

Při členění systému na jednotlivé rezervoáry a toky mezi nimi záleží vždy na tom, co studujeme a co nás na chování systému zajímá. Jako příklad je uvedena konstrukce box modelu pro cirkulaci vody na ostrově (obr. 2.2a). Nejprve je třeba identifikovat jednotlivé rezervoáry a toky. Na modelovém ostrově se po srážkách část vody přímo z krajiny odpaří (evapotranspirace), část oteče do jezer a nakonec do oceánu. Do atmosféry přispívá také kromě evapotranspirace výpar z jezer a oceánu. Identifikované toky a rezervoáry jsou uvedeny na obr. 2.2b a jejich převedení do box modelu na obr. 2.2c. Pro úplnost je třeba box model doplnit číselnými údaji (obr. 2.2d). Takto připravený model pak slouží k vytvoření numerického modelu studovaného systému a studiu jeho dynamiky.



Obr. 2.2 Konstrukce box modelu pro studovaný systém. (a) Cirkulace vody na studovaném ostrově je určována několika základními toky. (b) Tyto toky zajišťují přenos vody mezi čtyřmi rezervoáry. (c) Identifikovaných toků a rezervoárů do box modelu. (d) Konečný box model cirkulace vody na ostrově s vyznačením obsahu rezervoárů a velikosti toků.

Hranice mezi jednotlivými rezervoáry může být fyzická, ale může být také pouze virtuální. Jako příklad je možné uvést model karbonátových látek ve vodě. Ten je tvořen čtyřmi formami karbonátových látek (speciemi), mezi kterými je přenášen uhlík



Specie uhlikatých látek ve vodě můžeme považovat za samostatné rezervoáry, mezi kterými dochází k toku uhlikatých látek. Místo hmotného obsahu rezervoáru je pak pro rezervoár charakteristická koncentrace příslušné specie.

Tok látky z rezervoáru je určitým způsobem úměrný obsahu rezervoáru. Čím více bude vody v krajině, tím více se jí odpaří, čím více bude vody v jezeře, tím více jí oteče a čím vyšší bude koncentrace rozpuštěného $\text{CO}_2(aq)$,

tím více se jej přemění na kyselinu uhličitou H_2CO_3 . Nejjednodušším vyjádřením tohoto vztahu je přímá úměra (lineární vztah) v podobě

$$r_Y = kX \quad (2.2)$$

kde r_Y je tok látky X z rezervoáru Y, který je úměrný jejímu hmotnému obsahu nebo koncentraci X. Konstanta úměrnosti k se nazývá rychlostní konstanta. Například pro odtok vody z jezera do oceánu bude platit v případě přímé úměry

$$r_{j0} = k_{j0} m_j \quad (2.3)$$

kde r_{j0} je množství vody, které odeče z jezera do oceánu za jednotku času, m_j je množství vody v jezeře a k_{j0} je rychlostní konstanta pro odtok vody z jezera. Pro přeměnu rozpuštěného oxidu uhličitého $\text{CO}_2(aq)$ na nedisociovanou kyselinu uhličitou H_2CO_3 bude platit

$$r_{+1} = k_{+1} a_{\text{CO}_2(aq)} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.4)$$

kdy je tok tedy rychlost přeměny rozpuštěného oxidu uhličitého na kyselinu uhličitou úměrný aktivitě rozpuštěného CO_2 a aktivitě vody. Konstantou úměrnosti je rychlostní konstanta k_{+1} . Systémy, ve kterých jsou toky přímo úměrné množství látky nebo její koncentraci, se označují jako *lineární*.

Ne všechny toky musí být přímo úměrné množství nebo koncentraci látky. Mezi tokem a koncentrací či množstvím látky může panovat i nelineární vztah například v podobě

$$r_Y = kX^2 \quad (2.5)$$

kde je tok látky X z rezervoáru Y úměrný druhé mocnině množství látky X. Takové systémy se pak označují jako *nelineární*. Skutečný zájemný vztah mezi tokem a množstvím či koncentrací látky je třeba určit experimentálně nebo na základě pozorování reálného přírodního systému.

Z jednotlivých toků, které vstupují a vystupují do a z rezervoáru je pak možné sestavit celkovou bilanci toku látky pro rezervoár

$$r_{\text{výsledný}} = \sum_i r_i - \sum_j r_j \quad (2.6)$$

kde r_i jsou vstupní toky a r_j jsou výstupní toky. Pokud bude výsledný tok kladný, pak se látka v rezervoáru hromadí, v opačném případě látka v rezervoáru ubývá. Výsledný tok je zároveň roven změně obsahu rezervoáru za jednotku času. Například pro rezervoár C pak platí

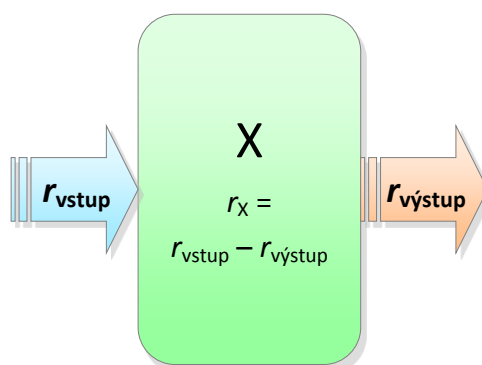
$$\frac{dm_C}{dt} = \sum_i r_i - \sum_j r_j \quad (2.7)$$

kde dm_C/dt je změna množství látky v rezervoáru C za jednotku času. Obdobný vztah bude platit i pro změnu koncentrace či aktivity.

2.2 JEDNOREZERVOÁROVÝ SYSTÉM

Nejjednodušším systémem je jednorezervoárový systém s konstantním vstupem látek a výstupem, který je úměrný hmotnému obsahu látky rezervoáru.

V rezervoáru je určité množství látky X. Do rezervoáru vstupuje látka X konstantní rychlostí – za jednotku času vstoupí vždy stejné množství. Výstup z rezervoáru je závislý na množství látky X v rezervoáru a je tomuto množství přímo úměrný. Znamená to, že čím více bude látky X v rezervoáru, tím více jí vystoupí a naopak. Uvedený systém s vyznačením jednotlivých veličin je schematicky uveden na obr. 2.3.



Obr. 2.3 Jednorezervoárový systém s konstantním vstupem a výstupem úměrným množství látky X v rezervoáru.

2.2.1 ČASOVÝ VÝVOJ

Protože se vstupující množství látky s časem nemění, můžeme je označit jako konstantu A v jednotkách např. mol s^{-1} (do rezervoáru vstoupí A molů látky X za sekundu). Počáteční množství látky X v rezervoáru označíme jako X_0 v jednotkách mol. Tok látky X do rezervoáru r_{vstup} je pak roven

$$r_{\text{vstup}} = A \quad (2.8)$$

Tok látky z rezervoáru $r_{\text{výstup}}$ je přímo úměrný množství látky v rezervoáru, což je možné vyjádřit vztahem

$$r_{\text{výstup}} = kX \quad (2.9)$$

kde k je rychlostní konstanta. Změna obsahu látky X v rezervoáru v závislosti na čase bude dána rozdílem toku látky X do rezervoáru a toku látky X z rezervoáru

$$r_{\text{výsledný}} = r_{\text{vstup}} - r_{\text{výstup}} \quad (2.10)$$

Kladná hodnota výsledného toku $r_{\text{výsledný}}$ bude odpovídat hromadění látky X v rezervoáru, záporná jejímu ubývání. V diferenciální podobě je možné změnu množství látky X v rezervoáru vyjádřit rovnicí

$$\frac{dX}{dt} = r_{\text{vstup}} - r_{\text{výstup}} \quad (2.11)$$

Dosazením za jednotlivé toky z rovnic (2.8) a (2.9) do rovnice (2.11) dostáváme

$$\frac{dX}{dt} = A - kX \quad (2.12)$$

Časový vývoj koncentrace látky X v rezervoáru získáme integrací uvedené diferenciální rovnice v příslušných mezích. Nejprve provedeme separaci proměnných

$$\frac{dX}{A - kX} = dt \quad (2.13)$$

a následně můžeme integrovat

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{A - kX} = \int_0^t dt \quad (2.14)$$

kde X_0 je množství látky X v počátečním čase $t = 0$. Integrací v příslušných mezích dostáváme

$$-\frac{1}{k} [\ln(A - kX)]_{X_0}^X = [t]_0^t \quad (2.15)$$

$$\ln(A - kX) - \ln(A - kX_0) = -k(t - 0) \quad (2.16)$$

Dalšími úpravami pak postupně obdržíme množství látky X v rezervoáru jako funkci času

$$\ln \frac{A - kX}{A - kX_0} = -kt \quad (2.17)$$

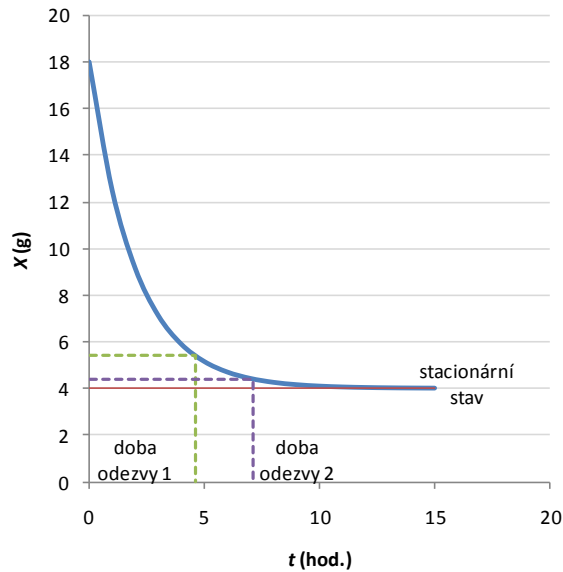
$$\frac{A - kX}{A - kX_0} = e^{-kt} \quad (2.18)$$

$$A - kX = (A - kX_0)e^{-kt} \quad (2.19)$$

$$-kX = (A - kX_0)e^{-kt} - A \quad (2.20)$$

$$X = \frac{A}{k} + \left(X_0 - \frac{A}{k} \right) e^{-kt} \quad (2.21)$$

Ostatní veličiny, které ve vztahu (2.21) vystupují, zůstávají konstantní.



Obr. 2.4 Vývoj množství látky v jednorezervoárovém systému s konstantním vstupem a výstupem přímo úměrným množství látky v rezervoáru. Vstupní parametry: rychlost vstupu látky X do rezervoáru $A = 2 \text{ g hod}^{-1}$, rychlostní konstanta výstupu látky z rezervoáru $k = 0,5 \text{ hod}^{-1}$, počáteční množství látky X v rezervoáru $X_0 = 18 \text{ g}$. Doba odezvy 1 je definována jako pokles odchylky od stacionárního stavu na 10 % původní hodnoty, doba odezvy 2 je definována jako pokles odchylky na 10 % hodnoty stacionárního stavu.

2.2.2 STACIONÁRNÍ STAV

Z jednoduchého posouzení podmínek v systému je zřejmé, že množství látky X v rezervoáru bude směřovat do stavu, kdy se vstupní a výstupní toky vzájemně vyrovnají a množství látky X v rezervoáru se dále nebude měnit. Pro tento stav pak musí platit

$$r_{\text{vstup}} = r_{\text{výstup}} \quad (2.22)$$

$$r_{\text{výsledný}} = \frac{dX}{dt} = A - kX_s = 0 \quad (2.23)$$

Odtud pak snadno získáme pro množství látky X v rezervoáru za stacionárního stavu vztah

$$X_s = \frac{A}{k} \quad (2.24)$$

Ke stejnému výsledku bychom měli dojít i z rovnice (2.21) pro dostatečně dlouhý čas. Pokud se bude čas t blížit k nekonečnu $t \rightarrow \infty$ (nebo bude alespoň dostatečně dlouhý), pak se bude hodnota členu e^{-kt} blížit k nule $e^{-kt} = 1/e^{kt} \rightarrow 0$ a hodnota X se bude blížit k A/k . Tím je hodnota stacionárního stavu potvrzena. Rovnici (2.21) je možné také přepsat do tvaru

$$X = X_s + (X_0 - X_s)e^{-kt} \quad (2.25)$$

kde $X_0 - X_s$ je odchylka množství látky X v rezervoáru na počátku tedy v čase $t = 0$.

2.2.3 DOBA ZDRŽENÍ

Doba zdržení $t_{zdrzeni}$ (*residence time*) je definována jako čas, za který se vymění celý obsah rezervoáru vzhledem ke sledované látce. Je zřejmé, že má význam ji uvádět pro ustálený tedy stacionární stav, kdy jsou vstupy a výstupy vyrovnané. Pokud by tomu tak nebylo, pak se bude v průběhu výměny látky v rezervoáru zároveň měnit i její množství a tím i doba nutná pro její výměnu. Pro dobu zdržení za stacionárního stavu pak bude platit

$$t_{zdrzeni} = \frac{X_S}{r_{vstup}} = \frac{X_S}{r_{vystup}} \quad (2.26)$$

Pro jednorezervoárový systém s konstantním vstupem a výstupem přímo úměrným hmotnosti látky v rezervoáru získáme dobu zdržení látky tak, že do rovnice (2.26) dosadíme za vstupní nebo výstupní tok a stacionární stav příslušné hodnoty

$$t_{zdrzeni} = \frac{X_S}{A} = \frac{\frac{A}{k}}{A} = \frac{1}{k} \quad (2.27)$$

nebo

$$t_{zdrzeni} = \frac{X_S}{kX_S} = \frac{1}{k} \quad (2.28)$$

Doba zdržení je nepřímo úměrná rychlostní konstantě. Znamená to, že čím bude rychlostní konstanta větší, tím vyšší bude celková rychlost procesu a tím kratší bude doba zdržení.

2.2.4 DOBA ODEZVY

Dobu odezvy t_{odezvy} (*response time*) můžeme definovat jako čas, za který se vychýlení od stacionárního stavu „dostatečně“ zmenší. Záleží na nás, co budeme považovat za dostatečné zmenšení odchylky a jaká bude volba srovnávací hladiny. Buď může být měřítkem (i) zmenšení samotné odchylky nebo může být srovnávací hladinou (ii) poměr velikosti odchylky vůči stacionárnímu stavu:

- (i) V prvním případě budeme hodnotit velikost druhého členu v rovnici (2.21) nebo (2.25). Velikost odchylky od stacionárního stavu je dána výrazem

$$\left(X_0 - \frac{A}{k} \right) e^{-kt} = (X_0 - X_S) e^{-kt} \quad (2.29)$$

Její velikost s časem klesá úměrně výrazu e^{-kt} . Pokud má například dosáhnout hodnoty deseti procent původního vychýlení, pak musí platit

$$e^{-kt_{odezvy}} = 0,1 \quad (2.30)$$

$$-kt_{odezvy} = \ln 0,1 \quad (2.31)$$

$$t_{odezvy} = -\frac{\ln 0,1}{k} = \frac{2,303}{k} \quad (2.32)$$

Po tomto čase bude původní odchylka od stacionárního stavu utlumena na jednu desetinu původní hodnoty. V tomto případě nebude doba odezvy závislá na vlastní hodnotě stacionárního stavu. Pokud budeme za dostatečné utlumení původní výchylky považovat jinou hodnotu, stačí ji doplnit do vztahu (2.30).

- (ii) Pokud bude měřítkem velikost odchylky ve srovnání se stacionárním stavem, ke kterému systém směřuje, pak je její relativní velikost dána podílem odchylky od stacionárního stavu a hodnoty stacionárního stavu. Pro její relativní velikost musí platit

$$\Delta X_{rel} = \frac{\text{velikost odchylky}}{\text{stacionární stav}} = \frac{(X_0 - X_S)e^{-kt}}{X_S} = \left(\frac{X_0}{X_S} - 1\right)e^{-kt} \quad (2.33)$$

Pro relativní odchylku 10 % od stacionárního stavu pak musí platit

$$0,1 = \left(\frac{X_0}{X_S} - 1\right)e^{-kt_{odezvy}} \quad (2.34)$$

$$0,1 = \left(\frac{X_0 - X_S}{X_S}\right)e^{-kt_{odezvy}} \quad (2.35)$$

$$\frac{0,1X_S}{X_0 - X_S} = e^{-kt_{odezvy}} \quad (2.36)$$

$$\ln \frac{0,1X_S}{X_0 - X_S} = -kt_{odezvy} \quad (2.37)$$

$$t_{odezvy} = \frac{1}{k} \ln \frac{X_0 - X_S}{0,1X_S} \quad (2.38)$$

Obě doby odezvy jsou, stejně jako doba zdržení, nepřímo úměrné rychlostní konstantě. Čím větší bude hodnota rychlostní konstanty, tím rychleji bude utlumeno vychýlení od stacionárního stavu. Systém má tendenci se do stacionárního stavu vracet.

2.3 DVOUREZERVOÁROVÝ SYSTÉM

Složitějším systémem je dvourezervoárový systém, ve kterém dochází k obousměrnému toku látky mezi rezervoáry. Tok látky je v obou směrech přímo úměrný množství látky v rezervoárech (obr. 2.5). Pro tok látek (přenesené množství látky za jednotku času) mezi rezervoáry pak platí

$$r_{AB} = k_{AB}m_A \quad (2.39)$$

$$r_{BA} = k_{BA}m_B \quad (2.40)$$

kde r_{AB} je tok látky z rezervoáru A do rezervoáru B a k_{AB} je příslušná rychlostní konstanta, r_{BA} je tok látky z rezervoáru B do rezervoáru A a k_{BA} je opět rychlostní konstanta. Výsledný tok mezi rezervoáry je z hlediska rezervoáru A roven

$$r'_A = -r_{AB} + r_{BA} = -k_{AB}m_A + k_{BA}m_B \quad (2.41)$$

a z hlediska rezervoáru B

$$r_B = -r_{BA} + r_{AB} = -k_{BA}m_B + k_{AB}m_A \quad (2.42)$$

Pro změnu množství látky v rezervoáru A platí

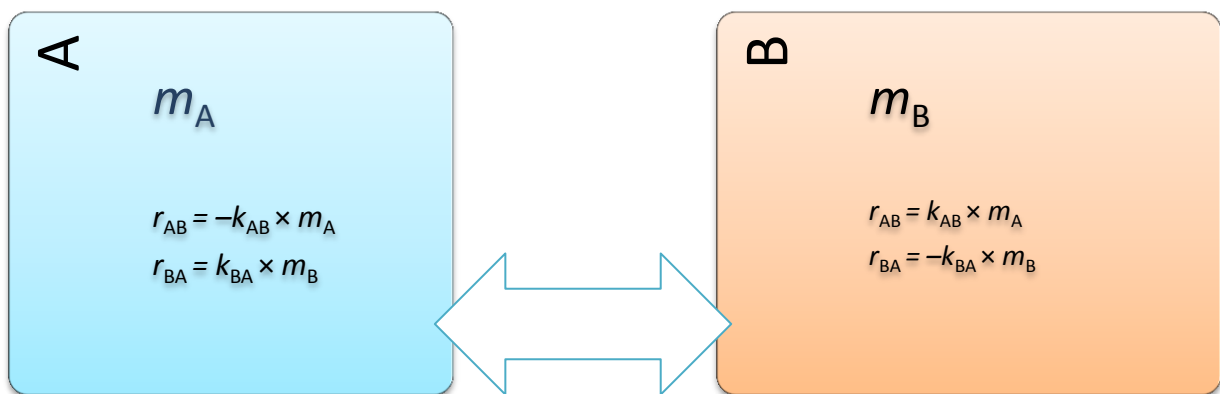
$$\frac{dm_A}{dt} = -k_{AB}m_A + k_{BA}m_B \quad (2.43)$$

a pro změnu množství látky v rezervoáru B

$$\frac{dm_B}{dt} = k_{AB}m_A - k_{BA}m_B \quad (2.44)$$

Protože se jedná o uzavřený systém, zůstává celkové množství látky v systému konstantní a po celou dobu je její celkové množství v systému rovno součtu počátečních množství látky v rezervoárech

$$m = m_{A0} + m_{B0} = m_A + m_B \quad (2.45)$$



Obr. 2.5 Dvourezervoárový systém se vzájemným přenosem látky mezi rezervoáry. Toky látky mezi rezervoáry jsou přímo úměrné jejich množství.

2.3.1 ANALYTICKÉ ŘEŠENÍ

Ve kterémkoliv okamžiku musí pro množství látky v rezervoáru B podle rovnice (2.45) platit vztah

$$m_B = m - m_A \quad (2.46)$$

Dosazením za m_B do rovnice (2.43) dostáváme

$$\frac{dm_A}{dt} = -k_{AB}m_A + k_{BA}(m - m_A) \quad (2.47)$$

Další úpravou

$$\frac{dm_A}{dt} = -(k_{AB} + k_{BA})m_A + k_{BA}m \quad (2.48)$$

$$\frac{dm_A}{-(k_{AB} + k_{BA})m_A + k_{BA}m} = dt \quad (2.49)$$

$$\int_{m_{A0}}^{m_A} \frac{dm_A}{-(k_{AB} + k_{BA})m_A + k_{BA}m} = \int_0^t dt \quad (2.50)$$

$$-\frac{1}{k_{AB} + k_{BA}} \ln \frac{-(k_{AB} + k_{BA})m_A + k_{BA}m}{-(k_{AB} + k_{BA})m_{A0} + k_{BA}m} = t \quad (2.51)$$

$$\ln \frac{-(k_{AB} + k_{BA})m_A + k_{BA}m}{-(k_{AB} + k_{BA})m_{A0} + k_{BA}m} = -(k_{AB} + k_{BA})t \quad (2.52)$$

$$\frac{-(k_{AB} + k_{BA})m_A + k_{BA}m}{-(k_{AB} + k_{BA})m_{A0} + k_{BA}m} = e^{-(k_{AB} + k_{BA})t} \quad (2.53)$$

$$(k_{AB} + k_{BA})m_A - k_{BA}m = [(k_{AB} + k_{BA})m_{A0} - k_{BA}m] e^{-(k_{AB} + k_{BA})t} \quad (2.54)$$

$$m_A = \frac{k_{BA}}{k_{AB} + k_{BA}} m + \left(m_{A0} - \frac{k_{BA}}{k_{AB} + k_{BA}} m \right) e^{-(k_{AB} + k_{BA})t} \quad (2.55)$$

Obdobně dostaneme pro množství látky v rezervoáru B výraz

$$m_B = \frac{k_{AB}}{k_{AB} + k_{BA}} m + \left(m_{B0} - \frac{k_{AB}}{k_{AB} + k_{BA}} m \right) e^{-(k_{AB} + k_{BA})t} \quad (2.56)$$

Pro stacionární stav látky v rezervoáru A pak musí platit

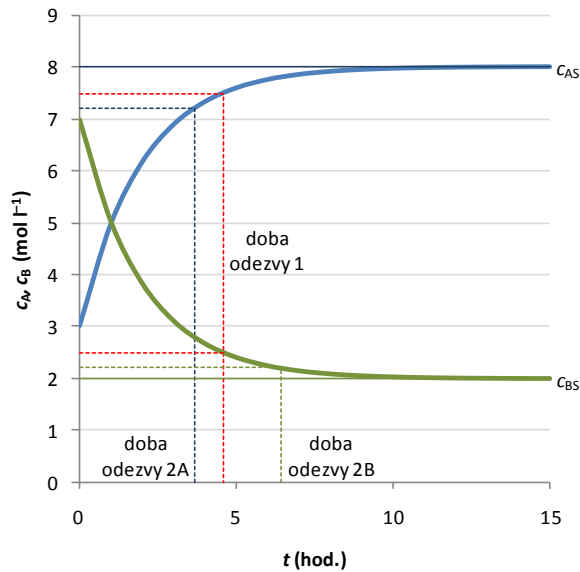
$$\frac{dm_A}{dt} = 0 = -(k_{AB} + k_{BA})m_{AS} + k_{BA}m \quad (2.57)$$

$$m_{AS} = \frac{k_{BA}}{k_{AB} + k_{BA}} m \quad (2.58)$$

a obdobně pro množství látky v rezervoáru B

$$m_{BS} = \frac{k_{AB}}{k_{AB} + k_{BA}} m \quad (2.59)$$

Tento výsledek je v souladu s rovnicemi (2.55) a (2.56), kdy se pro nekonečný čas množství látky m_A a m_B asymptoticky blíží k těmto hodnotám. Celkové množství látky v obou rezervoárech se nezávisle na počátečních hodnotách přerozdělí v opačném poměru jejich rychlostních konstant.



Obr. 2.6 Vývoj množství látky ve dvourezervoárovém systému, kde jsou výstupy z rezervoárů přímo úměrné množství látky v rezervoárech. Vstupní podmínky: počáteční množství látky v rezervoáru A tj. $m_{A0} = 3 \text{ mol l}^{-1}$, počáteční množství látky v rezervoáru B tj. $m_{B0} = 7 \text{ mol l}^{-1}$, rychlostní konstanta přestupu látky z rezervoáru A do rezervoáru B tj. $k_{AB} = 0,1 \text{ hod}^{-1}$, rychlostní konstanta přestupu látky z rezervoáru B do rezervoáru A tj. $k_{BA} = 0,4 \text{ hod}^{-1}$. Doba odezvy 1 je definována jako pokles odchylek od stacionárního stavu na 10 % původních hodnot a je pro oba rezervoáry stejná. Doba odezvy 2 je definována jako pokles odchylek na 10 % hodnot stacionárních stavů a pro jednotlivé rezervoáry se liší.

2.3.2 DOBA ZDRŽENÍ

Doba zdržení v rezervoárech je rovna času, za který jsou schopny stacionární toky látky v rezervoáru vyměnit

$$t_{\text{zdržení A}} = \frac{m_{AS}}{r_A} = \frac{m_{AS}}{r_B} \quad (2.60)$$

$$t_{\text{zdržení A}} = \frac{m_{AS}}{k_{AB}m_{AS}} = \frac{m_{AS}}{k_{BA}m_{BS}} = \frac{1}{k_{AB}} \quad (2.61)$$

a podobně pro rezervoár B

$$t_{\text{zdržení B}} = \frac{m_{BS}}{r_A} = \frac{m_{BS}}{r_B} \quad (2.62)$$

$$t_{\text{zdržení B}} = \frac{m_{BS}}{k_{AB}m_{AS}} = \frac{m_{BS}}{k_{BA}m_{BS}} = \frac{1}{k_{BA}} \quad (2.63)$$

Doba zdržení látky v rezervoárech je nepřímo úměrná rovnovážným konstantám procesů, kterými látka z rezervoárů „odtéká“. Čím bude jejich hodnota větší, tím rychleji látka odtéká a tím rychleji bude vyměněna.

2.3.3 DOBA ODEZVY

Pro dobu odezvy můžeme opět použít obdobná kritéria jako u jednorezervoárového systému. Vychýlené množství látky v rezervoáru od stacionárního stavu je dáno druhým členem v rovnicích (2.55) resp. (2.56), které mají po dosazení za členy, které odpovídají stacionárním množstvím látek, tvar

$$m_A = m_{AS} + (m_{A0} - m_{AS})e^{-(k_{AB}+k_{BA})t} \quad (2.64)$$

$$m_B = m_{BS} + (m_{B0} - m_{BS})e^{-(k_{AB}+k_{BA})t} \quad (2.65)$$

Odchylky jsou rovny hodnotám

$$(m_{A0} - m_{AS})e^{-(k_{AB}+k_{BA})t} \quad (2.66)$$

$$(m_{B0} - m_{BS})e^{-(k_{AB}+k_{BA})t} \quad (2.67)$$

kde člen v závorce představuje vychýlení v čase $t = 0$ (rozdíl původní koncentrace a koncentrace ve stacionárním stavu) a exponenciální člen ukazuje „vymírání“ této odchylky s časem. Pokud má výchylka dosáhnout například 10 % své původní hodnoty, pak musí platit

$$e^{-(k_{AB}+k_{BA})t_{odezvy}} = 0,1 \quad (2.68)$$

$$t_{odezvy} = -\frac{1}{k_{AB} + k_{BA}} \ln 0,1 \quad (2.69)$$

a doba odezvy bude pro oba rezervoáry stejná.

Při kritériu 10% odchylky z hodnoty stacionárního stavu musí platit pro rezervoár A

$$\frac{(m_{A0} - m_{AS})}{m_{AS}} e^{-(k_{AB}+k_{BA})t} = 0,1 \quad (2.70)$$

$$t_{odezvy \ A} = -\frac{1}{k_{AB} + k_{BA}} \ln \frac{0,1 \times m_{AS}}{|m_{A0} - m_{AS}|} \quad (2.71)$$

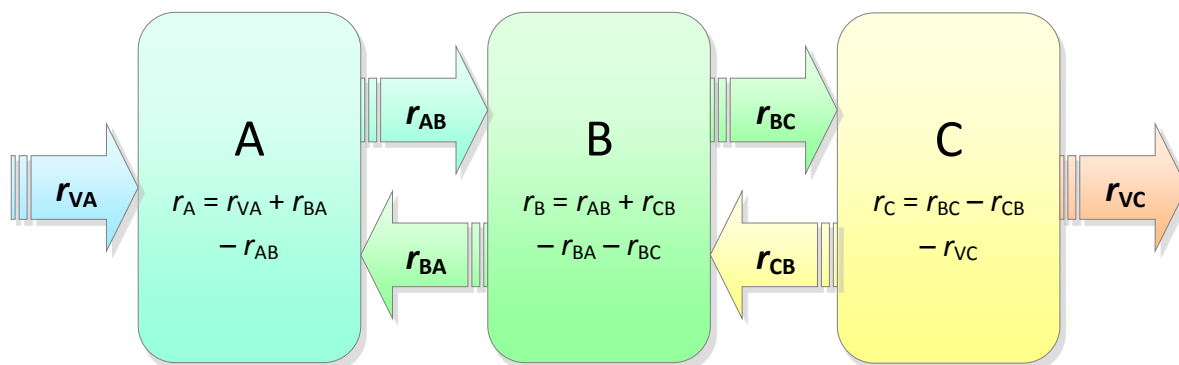
a pro rezervoár B obdobně

$$t_{odezvy \ B} = -\frac{1}{k_{AB} + k_{BA}} \ln \frac{0,1 \times m_{BS}}{|m_{B0} - m_{BS}|} \quad (2.72)$$

Absolutní hodnota ve jmenovateli logaritmu je užita proto, že nás zajímá absolutní odchylka od stacionárního stavu a logaritmická funkce je definována jen pro kladná čísla. Doba odezvy je opět nepřímo úměrná součtu rychlostních konstant, bude se však pro jednotlivé rezervoáry lišit v závislosti na tom, jak dalece byly koncentrace v jednotlivých rezervoárech vychýleny od stacionárního stavu.

2.4 TŘÍREZERVOÁROVÝ SYSTÉM

Uvedený předchozí průtočný systém (viz kap. 2.2) a systém s obousměrnými toky (kap. 2.3), které obsahují konstantní a v čase proměnlivé toky, můžeme téměř libovolně kombinovat tak, abychom co nejlépe vystihli podstatné vlastnosti studovaného systému. Trojrezervoárový průtočný systém s konstantním vstupem, obousměrnými toky mezi rezervoáry a jedním výstupem je uveden na obr. 2.7. Vstup do systému tří následných rezervoárů je konstantní, ostatní toky jsou přímo úměrné obsahu látky v příslušném rezervoáru.



Obr. 2.7 Diagram třírezervoárového průtočného systému se zpětnými toky mezirezervoáry.

Pro toky látek mezi rezervoáry platí

$$r_{VA} = A \quad (2.73)$$

$$r_{AB} = k_{AB} m_A \quad (2.74)$$

$$r_{BA} = k_{BA} m_B \quad (2.75)$$

$$r_{BC} = k_{BC} m_B \quad (2.76)$$

$$r_{CB} = k_{CB} m_C \quad (2.77)$$

$$r_{VC} = k_{VC} m_C \quad (2.78)$$

a pro bilance látky v jednotlivých rezervoárech

$$r_A = \frac{dm_A}{dt} = r_{VA} + r_{BA} - r_{AB} = A + k_{BA} m_B - k_{AB} m_A \quad (2.79)$$

$$r_B = \frac{dm_B}{dt} = r_{AB} - r_{BA} + r_{CB} - r_{BC} = k_{AB} m_A - k_{BA} m_B + k_{CB} m_C - k_{BC} m_B \quad (2.80)$$

$$r_C = \frac{dm_C}{dt} = r_{BC} - r_{CB} - r_{VC} = k_{BC} m_B - k_{CB} m_C - k_{VC} m_C \quad (2.81)$$

Po ustálení stacionárního stavu v systému se množství látky v rezervoárech nemění

$$\frac{dm_A}{dt} = A + k_{BA} m_{BS} - k_{AB} m_{AS} = 0 \quad (2.82)$$

$$\frac{dm_B}{dt} = k_{AB}m_{AS} - k_{BA}m_{BS} + k_{CB}m_{CS} - k_{BC}m_{BS} = 0 \quad (2.83)$$

$$\frac{dm_C}{dt} = k_{BC}m_{BS} - k_{CB}m_{CS} - k_{VC}m_{CS} = 0 \quad (2.84)$$

Řešením tohoto systému tří lineárních rovnic pro stacionární množství látky v rezervoárech dostáváme

$$m_{AS} = \frac{Ak_{BA}(k_{CB} + k_{VC}) + Ak_{BC}k_{VC}}{k_{AB}k_{BC}k_{VC}} \quad (2.85)$$

$$m_{BS} = \frac{A(k_{CB} + k_{VC})}{k_{BC}k_{VC}} \quad (2.86)$$

$$m_{CS} = \frac{A}{k_{VC}} \quad (2.87)$$

Doby zdržení v rezervoárech jsou pak

$$t_{\text{zdržení A}} = \frac{m_{AS}}{k_{AB}m_{AS}} = \frac{1}{k_{AB}} \quad (2.88)$$

$$t_{\text{zdržení B}} = \frac{m_{BS}}{(k_{BA} + k_{BC})m_{BS}} = \frac{1}{k_{BA} + k_{BC}} \quad (2.89)$$

$$t_{\text{zdržení C}} = \frac{m_{CS}}{(k_{CB} + k_{VC})m_{CS}} = \frac{1}{k_{CB} + k_{VC}} \quad (2.90)$$

Integrace diferenciálních rovnic (2.79) až (2.81) je natolik složitá, že je výhodnější využít některou z metod numerické integrace nebo využít specializovaného programového vybavení. Z toho také vyplývá, že dobu odezvy jednotlivých rezervoárů a celého systému není možné určit obecně, ale je nutné vycházet z konkrétní numerické simulace.

Vývoj daného systému pro zvolené parametry je uveden na **obr.** . Množství látky v rezervoárech nemusí do stacionárního stavu směřovat přímo, ale může projít složitějším vývojem. Jak je patrné u numerického řešení vývoje systému pro zvolené parametry, jsou výchozí množství látky v rezervoárech B a C vyšší, než je konečný stacionární stav, Při směřování do stacionárního stavu však množství látek v rezervoárech B a C nejprve poklesne pod hodnotu stacionárního stavu a teprve poté se k němu začne asymptoticky blížit.

Obdobně je možné simulovat vývoj i u vícererervoárových systémů. Zatímco vyjádření jednotlivých toků a bilance toku hmoty v rezervoárech je relativně jednoduchá, analytické řešení (integrace diferenciálních rovnic) je obtížnou a v mnoha případech nemožnou úlohou. Numerické řešení systému diferenciálních rovnic pak poskytuje velmi výhodnou alternativu, kterou je možné realizovat i v běžném tabulkovém kalkulátoru.

Důležitou vlastností dynamických systémů, a takových je v přírodě většina, je jejich výrazná tendence směřovat ke stacionárnímu stavu a v tomto stavu setrvávat. Tyto systémy mají vždy jeden stacionární stav, ke kterému směřují. Ten je určen vzájemným poměrem rychlostních konstant. Pokud je celkový systém uzavřený, to znamená, že si rezervoáry vyměňují látky pouze mezi sebou a z vnějšího prostředí žádná látka do celého systému rezervoárů nevstupuje nebo do vnějšího prostředí neodchází, pak systém nakonec spěje do termodynamické rovnováhy.

4 PŘÍKLADY

4.1 PŘÍKLAD 1

Dynamika jednorezervoárového systému s konstantním vstupem a výstupem přímo úměrným množství (koncentraci) látky v rezervoáru.

4.1.1 ZADÁNÍ:

Proveďte simulaci časového vývoje množství látky X v rezervoáru, který má konstantní vstup A , výstup je přímo úměrný množství látky v rezervoáru a konstanta úměrnosti je rovna k . Vstupní parametry jsou uvedeny v tab. 4.1.

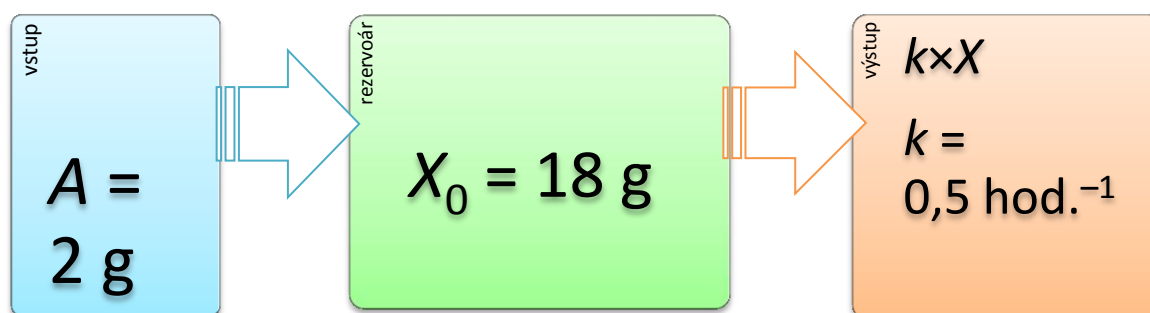
Tab. 4.1 Vstupní parametry pro model jednorezervoárového systému s konstantním vstupem a výstupem přímo úměrným množství látky v rezervoáru. Význam jednotlivých parametrů: A – konstantní vstupní tok do rezervoáru, k – rychlostní konstanta výstupního toku z rezervoáru, X_0 – počáteční koncentrace látky X v rezervoáru.

parametr	hodnota	jednotky
$A =$	2	g hod^{-1}
$k =$	0,5	hod^{-1}
$X_0 =$	18	g

Vypočítejte dobu zdržení látky X v rezervoáru a dobu odezvy. Pro výpočet doby odezvy použijte jako kritérium utlumení „vzruchu“ pokles na 10 % původní výchylky a na 10 % hodnoty stacionárního stavu.

4.1.2 ŘEŠENÍ

Model jednorezervoárového systému s vyznačením vstupních parametrů je uveden na obr. 4.1.



Obr. 4.1 Jednorezervoárový systém s konstantním vstupem a výstupem úměrným koncentraci (množství) látky X v rezervoáru.

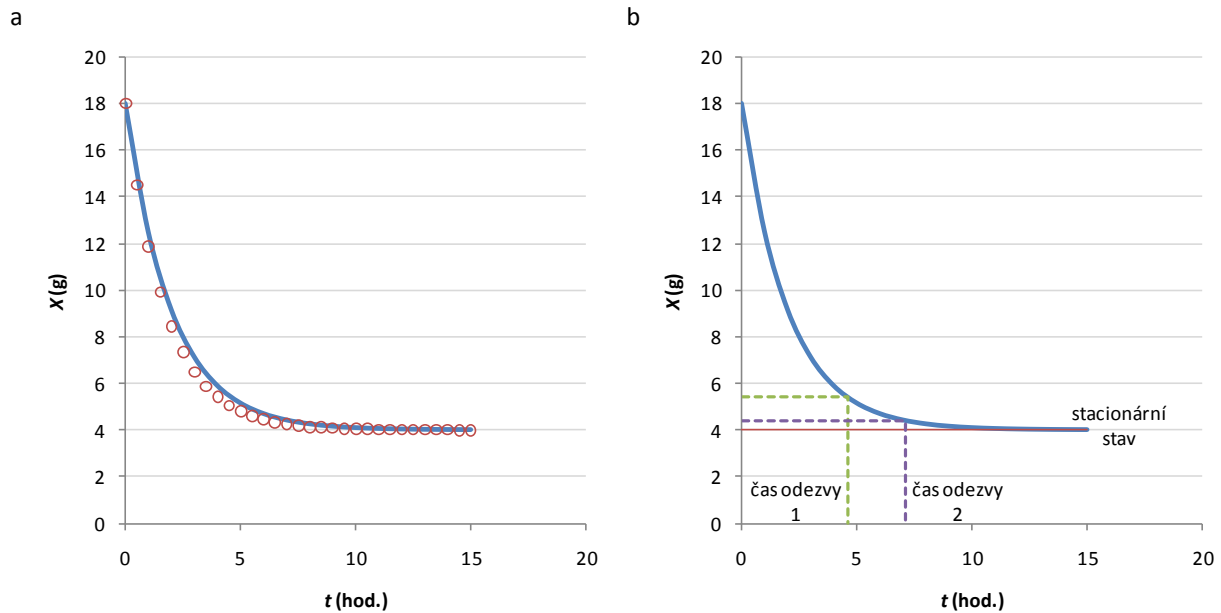
Změna množství látky v rezervoáru je popsána diferenciální rovnicí

$$\frac{dX}{dt} = A - kX \quad (3.1)$$

Její integrací získáme pro časový vývoj množství látky X v rezervoáru rovnici

$$X = X_S + (X_0 - X_S)e^{-kt} \quad (3.2)$$

kde X je množství látky v rezervoáru v čase t , X_S je stacionární množství látky v rezervoáru a X_0 je počáteční množství látky v rezervoáru tedy v čase $t = 0$. Časový vývoj v systému je uveden na obr. 4.2.



Obr. 4.2 Časový vývoj množství látky X v rezervoáru. (a) Modrá linie ukazuje časový vývoj vypočítaný podle rovnice (2.25), červené kroužky numerickou simulací vývoje Eulerovou metodou s časovým krokem 0,5. (b) Vyznačení stacionárního stavu a časů odezvy definovaných jako 10 % původního vychýlení (1) a jako 10 % odchylky z hodnoty stacionárního stavu (2).

Pro numerickou simulaci časového vývoje množství látky X v rezervoáru použijeme Eulerovu metodu, která vychází z rovnice (3.1). Místo nekonečně malých změn množství látky v rezervoáru dX za nekonečně malý přírůstek času dt přejdeme ke konečným změnám ΔX za určitý čas Δt . Přitom předpokládáme, že pro daný časový úsek Δt se množství látky X mění s časem lineárně, což je pro dostatečně malý časový úsek i u „rozumně“ se chovající nelineární rovnice splněno. Úpravou na tvar

$$\Delta X = (A - kX) \Delta t \quad (3.3)$$

získáváme změnu množství látky v rezervoáru. Výpočet změn v jednotlivých krocích pak poskytuje pro dané podmínky a $\Delta t = 0,5$ hodnoty uvedené v tab. 4.2.

Tab. 4.2 Numerická simulace vývoje množství látky X v rezervoáru pro výchozí podmínky uvedené v tab. 4.1. Zvolen byl časový krok 0,5 hod.

krok	čas hod.	X g	ΔX g
0	0,0	18	-3,50

1	0,5	14,50	-2,63
2	1,0	11,88	-1,97
...
29	14,5	4,00	0,00
30	15,0	4,00	0,00

Hodnoty vývoje množství látky v rezervoáru jsou pro časový úsek 0–15 hod. vyneseny na obr. 4.2. Je patrné, že je celkově dosaženo dobré shody analytického a numerického řešení, přesto převyšuje rozdíl skutečné a Eulerovou metodou numericky simulované hodnoty v počátečních fázích vývoje více než 0,5 g.

Stacionárního stavu množství látky X je dosaženo po vyrovnání vstupního a výstupního toku

$$A = kX_s \quad (3.4)$$

$$X_s = \frac{A}{k} = \frac{2 \text{ g hod}^{-1}}{0,5 \text{ hod}^{-1}} = 4 \text{ g} \quad (3.5)$$

Doba zdržení je čas, za který toky ve stacionárním stavu vymění obsah rezervoáru

$$t_{\text{zdržení}} = \frac{X_s}{A} = \frac{\frac{A}{k}}{A} = \frac{1}{k} = \frac{1}{0,5 \text{ hod}^{-1}} = 2 \text{ hod} \quad (3.6)$$

Doba odezvy může být definována jako čas, za který odchylka od stacionárního stavu poklesne na určitou hodnotu. Pokud to má být 10 % původní hodnoty, pak pro uvedený systém platí

$$e^{-kt_{\text{odezvy}}} = 0,1 \quad (3.7)$$

$$t_{\text{odezvy}} = -\frac{\ln 0,1}{k} = -\frac{\ln 0,1}{0,5} = 4,61 \text{ hod.} \quad (3.8)$$

Pokud bude doba odezvy určena dosažením hodnoty, která se bude lišit o 10 % stacionárního stavu, pak pro uvedený systém platí

$$\frac{(X_0 - X_s)e^{-kt_{\text{odezvy}}}}{X_s} = 0,1 \quad (3.9)$$

$$t_{\text{odezvy}} = \frac{1}{k} \ln \frac{X_0 - X_s}{0,1X_s} = \frac{1}{0,5} \ln \frac{18-4}{0,1 \times 4} = 7,11 \text{ hod.} \quad (3.10)$$

Množství látky X v rezervoáru se asymptoticky blíží k hodnotě stacionárního stavu 4, doba zdržení látky X v rezervoáru je rovna 2 g. Za čas 4,61 hod. poklesne původní výchylka od stacionárního stavu na 10 % původní hodnoty a za 7,11 hod. bude odchylka tvořit 10 % hodnoty stacionárního stavu. Všechny tři hodnoty jsou vyznačeny na obr. 4.2b.

4.1.2.1 POZNÁMKA

Pokud budeme modelovat vývoj koncentrace látky X v rezervoáru, pak musíme brát v úvahu ještě objem rezervoáru. Toky do a z rezervoáru, které jsou definovány jako látková množství za jednotku času, je pak nutné přepočítávat na příslušný objem, abychom dostali koncentrace látky X v rezervoáru.

4.2 PŘÍKLAD 2

Dvourezervoárový systém s obousměrným tokem látky přímo úměrným koncentraci látky v rezervoárech

4.2.1 ZADÁNÍ

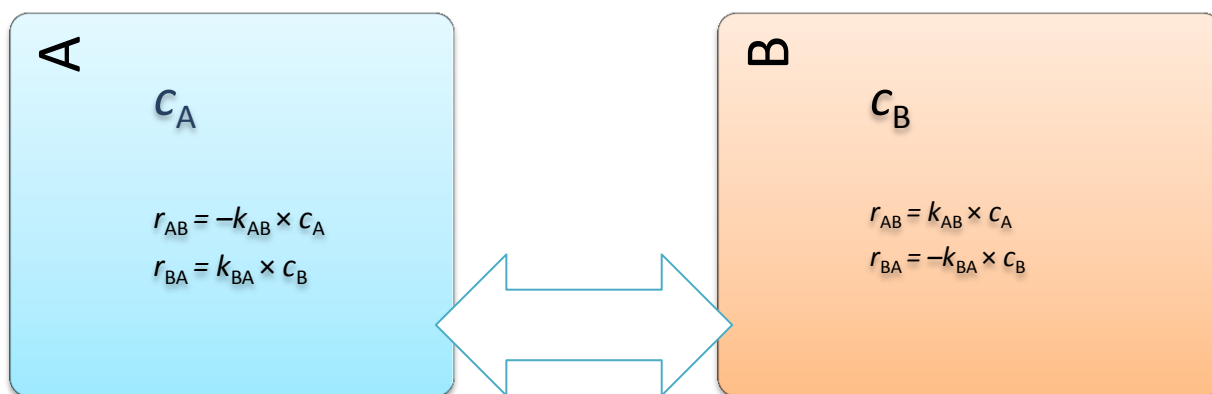
Mezi dvěma rezervoáry je přenášena látka oběma směry a tok látky je přímo úměrný koncentraci látky v rezervoárech (obr. 4.3). Pro jednoduchost budeme předpokládat, že oba rezervoáry mají jednotkový objem 1 l (pokud by byl objem odlišný, museli bychom změny množství látky v rezervoárech, způsobené toky, přepočítávat na odpovídající koncentrace). Počáteční hodnoty jsou uvedeny v tab. 4.3.

Tab. 4.3 Vstupní parametry pro model dvourezervoárového systému s obousměrnými toky přímo úměrnými koncentracím látky v rezervoárech.

parametr	hodnota	jednotky
c_{A0}	3	mol l^{-1}
k_{AB}	0,1	hod^{-1}
c_{B0}	7	mol l^{-1}
k_{BA}	0,4	hod^{-1}

4.2.2 ŘEŠENÍ

Uvedený dvourezervoárový systém s vyznačením rychlosti jednotlivých toků je uveden na obr. 4.3.



Obr. 4.3 Dvourezervoárový systém se vzájemným přenosem látky mezi rezervoáry. Toky látky mezi rezervoáry jsou přímo úměrné jejich koncentracím.

Časový vývoj koncentrace složky v rezervoáru A je popsán diferenciální rovnicí

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{AB}c_A + k_{BA}(c - c_A) \quad (3.11)$$

a časový vývoj koncentrace složky v rezervoáru B diferenciální rovnicí

$$\frac{dc_B}{dt} = -k_{BA}c_B + k_{AB}(c - c_B) \quad (3.12)$$

kde c je celková koncentrace složky v systému a je rovna

$$c = c_{A0} + c_{B0} = c_A + c_B \quad (3.13)$$

Stacionární stav, ke kterému bude systém směřovat, je charakterizován vyrovnanými toky, tedy

$$\frac{dc_A}{dt} = 0 = -(k_{AB} + k_{BA})c_{AS} + k_{BA}c \quad (3.14)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = 0 = -(k_{AB} + k_{BA})c_{BS} + k_{AB}c \quad (3.15)$$

Odtud pak

$$c_{AS} = \frac{k_{BA}}{k_{AB} + k_{BA}}c = \frac{0,4}{0,1 + 0,4} \times 10 = 8 \text{ mol l}^{-1} \quad (3.16)$$

$$c_{BS} = \frac{k_{AB}}{k_{AB} + k_{BA}}c = \frac{0,1}{0,1 + 0,4} \times 10 = 2 \text{ mol l}^{-1} \quad (3.17)$$

Integrací rovnic (3.11) a (3.12) získáme pro časový vývoj koncentrace látky v rezervoárech A a B vztahy

$$c_A = c_{AS} + (c_{A0} - c_{AS})e^{-(k_{AB} + k_{BA})t} \quad (3.18)$$

$$c_B = c_{BS} + (c_{B0} - c_{BS})e^{-(k_{AB} + k_{BA})t} \quad (3.19)$$

Odchylka od stacionárních koncentrací c_{AS} a c_{BS} „odumírá“ v obou rezervoárech úměrně velikosti členu $e^{-(k_{AB} + k_{BA})t}$, který obsahuje obě rychlostní konstanty a s časem exponenciálně klesá. Vývoj koncentrací je pro dané výchozí podmínky uveden na obr. 4.4a.

Numerickou simulaci vývoje provedeme Eulerovou metodou s využitím upravených vztahů (3.11) a (3.12)

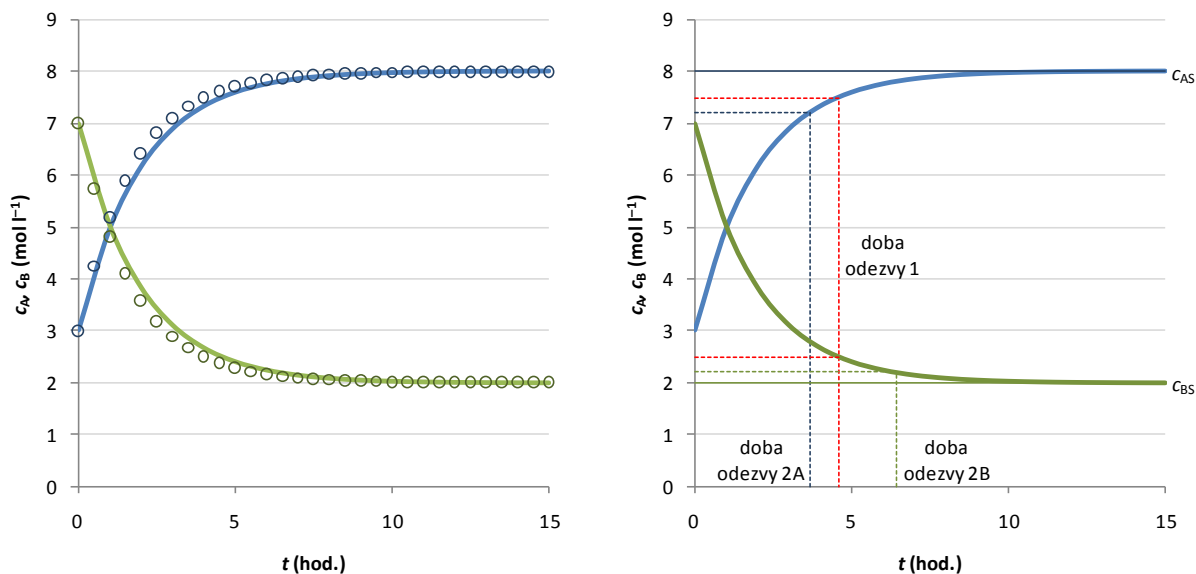
$$\Delta c_A = [-k_{AB}c_A + k_{BA}(c - c_A)]\Delta t \quad (3.20)$$

$$\Delta c_B = [-k_{BA}c_B + k_{AB}(c - c_B)]\Delta t \quad (3.21)$$

kde Δc_A a Δc_B jsou změny koncentrací látky v rezervoárech za čas Δt . Výsledky numerické simulace jsou uvedeny na obr. 4.4a a část číselných hodnot v tab. 4.4.

a

b



Obr. 4.4 Vývoj koncentrací ve dvouzrezervoárovém systému s obousměrným tokem přímo úměrným koncentraci látky v rezervoáru. Vývoj koncentrace v rezervoáru A je vyznačen modrou linií, vývoj koncentrace látky v rezervoáru B je znázorněn zelenou linií. (a) Numerická simulace vývoje s časovým korpem 0,5 hod. je vyznačena kroužky. (b) Doby odezvy v rezervoárech – doba odezvy 1 je čas, za který poklesne odchylka od stacionárního stavu na 10 % původní hodnoty (je stejná pro oba rezervoáry, doba odezvy 2 je čas, za který se koncentrace v rezervoárech liší o 10 % hodnoty stacionárního stavu (je pro rezervoáry A a B odlišná).

Tab. 4.4 Výsledky numerické simulace vývoje koncentrací ve douzrezervoárovém systému s obousměrným tokem.

krok	t	$c_{A,num}$	$dc_{A,num}$	$c_{B,num}$	$dc_{B,num}$
	hod.	mol l^{-1}	mol l^{-1}	mol l^{-1}	mol l^{-1}
0	0,0	3	1,25	7	-1,25
1	0,5	4,25	0,94	5,75	-0,94
2	1,0	5,19	0,70	4,81	-0,70
...
28	14,0	8,00	0,00	2,00	0,00
29	14,5	8,00	0,00	2,00	0,00
30	15,0	8,00	0,00	2,00	0,00

Doba zdržení látky v rezervoárech je dána za stacionárního stavu výrazy

$$t_{zdržení\ A} = \frac{c_{AS}}{k_{AB}c_{AS}} = \frac{1}{k_{AB}} = \frac{1}{0,1} = 10 \text{ hod.} \quad (3.22)$$

$$t_{zdržení\ B} = \frac{c_{BS}}{k_{BA}c_{BS}} = \frac{1}{k_{BA}} = \frac{1}{0,4} = 2,5 \text{ hod.} \quad (3.23)$$

Doba odezvy, definovaná jako pokles odchylky od stacionárního stavu na 10 % původní hodnoty je pro oba rezervoáry stejná

$$t_{odezvy} = -\frac{1}{k_{AB} + k_{BA}} \ln 0,1 = -\frac{1}{0,1+0,4} \times (-2,303) = 4,61 \quad (3.24)$$

Doba odezvy, definovaná jako odchylka 10 % z hodnoty stacionárních stavů koncentrací látky v rezervoárech, je rovna

$$t_{odezvy\ A} = -\frac{1}{k_{AB} + k_{BA}} \ln \frac{0,1c_{AS}}{|c_{A0} - c_{AS}|} = -\frac{1}{0,1+0,4} \ln \frac{0,1 \times 8}{|3-8|} = 3,67 \text{ hod.} \quad (3.25)$$

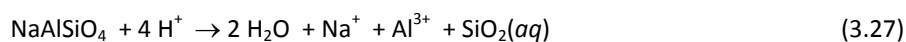
$$t_{odezvy\ B} = -\frac{1}{k_{AB} + k_{BA}} \ln \frac{0,1c_{BS}}{|c_{B0} - c_{BS}|} = -\frac{1}{0,1+0,4} \ln \frac{0,1 \times 2}{|7-2|} = 6,44 \text{ hod.} \quad (3.26)$$

4.3 PŘÍKLAD 3

System se třemi za sebou jdoucími rezervoáry s obousměrnými toky mezi nimi

4.3.1 ZADÁNÍ

Nefelín se rozpouští ve vodě v kyselém prostředí při pH = 3,65 a teplotě 60 °C za uvolnění iontů hliníku podle rovnice



Rozpuštěný hliník se pak může srážet v podobě gibbsitu podle rovnice



Simulujte časový vývoj koncentrace hliníku v 1 l vody:

- (a) do které bylo přidáno 284,1 g nefelínu
- (b) do které bylo přidáno 78 g gibbsitu
- (c) do které bylo přidáno 284,1 g nefelínu a 78 g gibbsitu.

Povrch nefelínu je $0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a povrch gibbsitu je $0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Rychlostní konstanty rozpouštění a srážení nefelínu a gibbsitu jsou následující:

rychl. konstanta	hodnota	jednotky
$k_{\text{nefelín rozp}}$	2,332	$\text{mg m}^{-2} \text{ hod}^{-1}$
$k_{\text{nefelín sráž}}$	0,000234	$\text{m}^{-2} \text{ l}^{-1} \text{ hod}^{-1}$
$k_{\text{gibbsit rozp}}$	0,0700	$\text{mg m}^{-2} \text{ hod}^{-1}$
$k_{\text{gibbsit sráž}}$	0,0757	$\text{m}^{-2} \text{ l}^{-1} \text{ hod}^{-1}$

Pro jednoduchost předpokládejte, že jsou koncentrace rozpuštěného sodíku a $\text{SiO}_2(\text{aq})$ udržovány na konstantní hodnotě.

POZNÁMKA

Příklad vychází z upravené analogie rozpouštění nefelínu, který uvádí Lasaga (1981).

Lasaga A. C. (1981): Rate laws of chemical reactions. In: A.C. Lasaga and J.R. Kirkpatrick, Editors, *Kinetics of Geochemical Processes Vol. 8, Mineralogical Society of America (1981)*, pp. 1–68: str. 10, fig. 1 (Tole, pers. comm.).

4.3.2 ŘEŠENÍ

Rozpuštění a srážení nefelínu a gibbsitu můžeme znázornit pomocí třirezervoárového systému uvedeném na obr. 4.5.

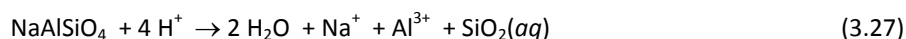


Obr. 4.5 Třírezervoárový model rozpouštění nefelínu a srážení gibbsitu. Vyznačeny jsou toky, které určují koncentraci rozpuštěného hliníku ve vodě.

Nejprve rozebereme případy jednotlivých minerálů.

4.3.2.1 ROZPOUŠTĚNÍ NEFELÍNU

Rozpouštění nefelínu probíhá podle rovnice



Pokud je udržováno konstantní pH, pak závisí rozpouštění nefelínu a množství uvolněného hliníku výhradně na povrchu reagujícího minerálu. Tok hliníku do roztoku rozpouštěním nefelínu je

$$r_{nefelín\ rozp} = A_{nefelín} k_{nefelín\ rozp} \quad (3.29)$$

Tok hliníku do nefelínu jeho zpětným srážením



je při konstantních koncentracích sodíku a rozpuštěného $SiO_2(aq)$ v roztoku závislý pouze na koncentraci hliníku v roztoku a povrchu minerálu (ten poskytuje místa, kam se může hliník z roztoku připojovat)

$$r_{nefelín\ sráž} = A_{nefelín} k_{nefelín\ sráž} C_{Al^{3+}} \quad (3.31)$$

Výsledný tok hliníku do roztoku je pak dán jejich rozdílem

$$r_{Al^{3+}\ roztok(n)} = r_{nefelín\ rozp} - r_{nefelín\ sráž} = A_{nefelín} k_{nefelín\ rozp} - A_{nefelín} k_{nefelín\ sráž} C_{Al^{3+}} \quad (3.32)$$

Tento vztah zároveň udává změnu koncentrace hliníku v závislosti na čase při rozpouštění nefelínu

$$\frac{dc_{Al^{3+}}}{dt} = A_{nefelín} k_{nefelín\ rozp} - A_{nefelín} k_{nefelín\ sráž} C_{Al^{3+}} \quad (3.33)$$

Stacionární stav je pak dán vztahem

$$\frac{dc_{\text{Al}^{3+}}}{dt} = 0 = A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} - A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{Snefelín}} \quad (3.34)$$

$$c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{Snefelín}} = \frac{k_{\text{nefelín rozp}}}{k_{\text{nefelín sráž}}} = \frac{2,332}{2,339 \times 10^{-4}} = 9\,972 \text{ mg l}^{-1} \quad (3.35)$$

Pro reakci (3.27) je rovnováha určena rovnovážnou konstantou

$$K_{sp} = \frac{[\text{Na}^+][\text{Al}^{3+}][\text{SiO}_2(aq)]}{[\text{NaAlSiO}_4][\text{H}^+]^4} = \frac{[\text{Na}^+][\text{Al}^{3+}][\text{SiO}_2(aq)][\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}^+]^4} = K_{\text{podmíněná}} [\text{Al}^{3+}] \quad (3.36)$$

kteřá se označuje jako součin rozpustnosti (*solubility product*). Výrazy v hranatých závorkách jsou aktivity příslušných složek, v prvním přiblížení je možné použít koncentrace, aktivita (či koncentrace) nefelínu jako čisté pevné fáze je jednotková. Pokud jsou aktivity vody, sodíku, rozpuštěného $\text{SiO}_2(aq)$ a pH (tedy aktivita protonů) udržovány na konstantní hodnotě, pak je můžeme sloučit do konstanty $K_{\text{podmíněná}}$ a nasycení roztoku vůči nefelínu je určeno výhradně aktivitou rozpuštěného hliníku. Termodynamické modelování rozpustnosti nefelínu v programu Geochemist's Workbench poskytne stejnou hodnotu.

Roztok v rovnováze s nefelínem bude mít koncentraci $9\,972 \text{ mg l}^{-1}$ hliníku. Časový vývoj koncentrace hliníku v roztoku při rozpouštění nefelínu je možné získat integrací rovnice (3.33) nebo numerickou simulací. Postupné kroky integrace

$$\frac{dc_{\text{Al}^{3+}}}{dt} = r_{\text{nefelín rozp}} - r_{\text{nefelín sráž}} = A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} - A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} c_{\text{Al}^{3+}} \quad (3.37)$$

$$\frac{dc_{\text{Al}^{3+}}}{A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} - A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} c_{\text{Al}^{3+}}} = dt \quad (3.38)$$

$$-\frac{1}{A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}}} \left[\ln \left(A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} - A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} c_{\text{Al}^{3+}} \right) \right]_{c_{\text{Al}^{3+}}^0}^{\text{Al}^{3+}} = [t]_0 \quad (3.39)$$

$$\left[\ln \left(A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} - A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} c_{\text{Al}^{3+}} \right) \right]_{c_{\text{Al}^{3+}}^0}^{\text{Al}^{3+}} = -A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} t \quad (3.40)$$

$$\ln \frac{A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} - A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} c_{\text{Al}^{3+}}}{A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} - A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} c_{\text{Al}^{3+}}^0} = -A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} t \quad (3.41)$$

$$k_{\text{nefelín sráž}} c_{\text{Al}^{3+}} - k_{\text{nefelín rozp}} = - \left(k_{\text{nefelín rozp}} - k_{\text{nefelín sráž}} c_{\text{Al}^{3+}}^0 \right) e^{-A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} t} \quad (3.42)$$

$$c_{\text{Al}^{3+}} = \frac{k_{\text{nefelín rozp}}}{k_{\text{nefelín sráž}}} - \left(\frac{k_{\text{nefelín rozp}}}{k_{\text{nefelín sráž}}} - c_{\text{Al}^{3+}}^0 \right) e^{-A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} t} \quad (3.43)$$

$$c_{\text{Al}^{3+}} = \frac{k_{\text{nefelín rozp}}}{k_{\text{nefelín sráž}}} + \left(c_{\text{Al}^{3+}}^0 - \frac{k_{\text{nefelín rozp}}}{k_{\text{nefelín sráž}}} \right) e^{-A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} t} \quad (3.44)$$

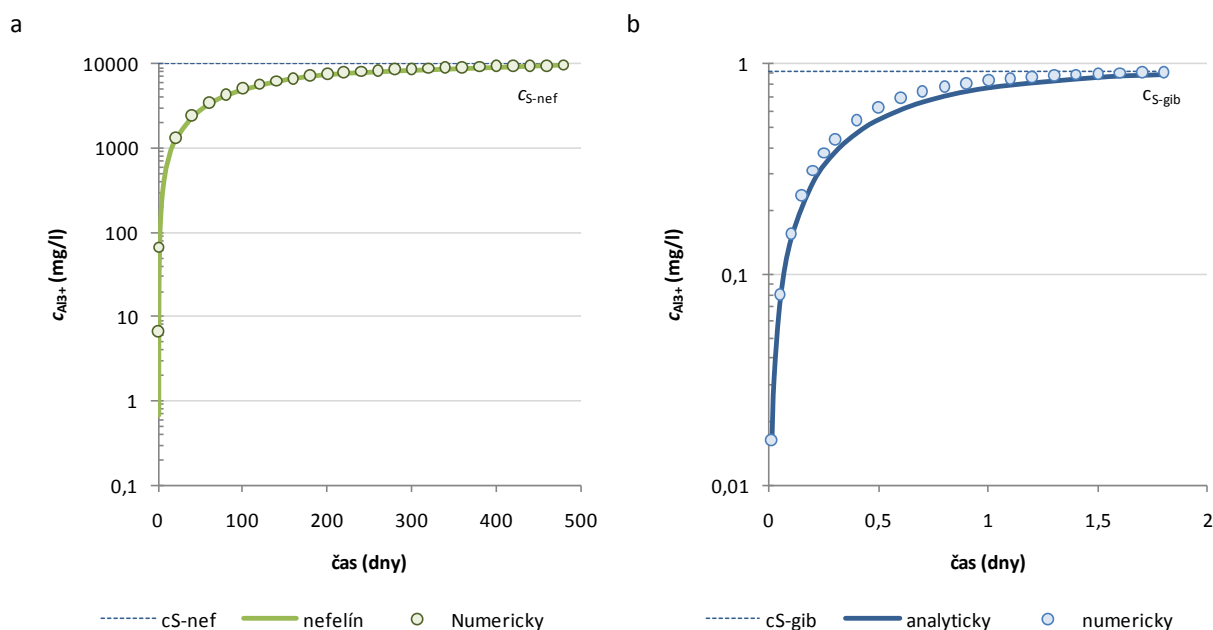
Podíl rychlostních konstant v rovnici (3.44) je roven podle rovnice (3.35) stacionární koncentraci. Dosazením

$$\frac{k_{\text{nefelín rozp}}}{k_{\text{nefelín sráž}}} = c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{Snefelín}} \quad (3.45)$$

dostáváme

$$c_{\text{Al}^{3+}} = c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{S}} + \left(c_{\text{Al}^{3+}}^0 - c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{S}} \right) e^{-A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} t} \quad (3.46)$$

Numerická simulace jednoduchou Eulerovou metodou poskytuje pro výchozí parametry stejný výsledek (obr. 4.6a).



Obr. 4.6 Simulace vývoje koncentrace rozpuštěného hliníku ve vodě podle analytického řešení (linie) a Eulerovou metodou (body). (a) Rozpuštění nefelínu: $c_{\text{S-nef}}$ – stacionární koncentrace hliníku, která je zároveň rovnovážnou koncentrací. (b) Rozpuštění gibbsitu: $c_{\text{S-nef}}$ – stacionární koncentrace hliníku, která je zároveň rovnovážnou koncentrací.

4.3.2.2 ROZPOUŠTĚNÍ GIBBSITU

Rozpuštění gibbsitu probíhá podle rovnice



Zároveň dochází k jeho zpětnému srážení podle rovnice



Celkový tok hliníku mezi gibbsitem a roztokem je dán rozdílem obou procesů.

$$r_{\text{gibbsit rozp}} = A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit rozp}} \quad (3.48)$$

$$r_{\text{gibbsit sráž}} = A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}} c_{\text{Al}^{3+}} \quad (3.49)$$

$$r_{\text{Al}^{3+} \text{ roztok(g)}} = r_{\text{gibbsit rozp}} - r_{\text{gibbsit sráž}} = A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit rozp}} - A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}} c_{\text{Al}^{3+}} \quad (3.50)$$

Změna koncentrace rozpuštěného hliníku je pak určena diferenciální rovnicí

$$\frac{dc_{\text{Al}^{3+}}}{dt} = A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit rozp}} - A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}} c_{\text{Al}^{3+}} \quad (3.51)$$

Pro stacionární stav pak z rovnice (3.51) odvodíme

$$\frac{dc_{\text{Al}^{3+}}}{dt} = 0 = A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit rozp}} - A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}} c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{S}_{\text{gibbsit}}} \quad (3.52)$$

$$c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{S}_{\text{gibbsit}}} = \frac{A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit rozp}}}{A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}}} = \frac{k_{\text{gibbsit rozp}}}{k_{\text{gibbsit sráž}}} = \frac{0,0700}{0,0757} = 0,925 \text{ mg l}^{-1} \quad (3.53)$$

Pro reakci rovnováhu rozpouštění gibbsitu (3.47) platí součin rozpustnosti

$$K_{sp} = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{Al}(\text{OH})_3][\text{H}^+]^3} = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}^+]^3} = K_{\text{podmíněná}} [\text{Al}^{3+}] \quad (3.54)$$

Pokud budou aktivita vody a pH udržovány konstantní, pak je lze zahrnout do jedné konstanty $K_{\text{podmíněná}}$ a stav nasycení roztoku vůči gibbsitu bude určován výhradně aktivitou rozpuštěného hliníku. Termodynamické modelování rozpustnosti gibbsitu v programu Geochemist's Workbench poskytne stejnou hodnotu. Časový vývoj koncentrace hliníku v roztoku při rozpouštění gibbsitu je možné získat integrací rovnice (3.52) nebo numerickou simulací. Postupné kroky integrace jsou analogické, jako u nefelínu, analytické vyjádření má pak tvar

$$c_{\text{Al}^{3+}} = c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{S}} + \left(c_{\text{Al}^{3+}}^0 - c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{S}} \right) e^{-A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}} t} \quad (3.55)$$

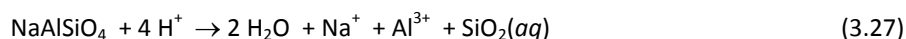
Výsledky analytického řešení a numerické simulace rozpouštění gibbsitu jsou uvedeny na obr. 4.6b.

4.3.2.3 ROZPOUŠTĚNÍ NEFELÍNU ZA VZNIKU GIBBSITU

Zatím bylo vyřešeno rozpouštění nefelínu až do vzniku roztoku nasyceného vůči nefelínu a rozpouštění gibbsitu až do vzniku roztoku nasyceného vůči gibbsitu. Koncentrace rozpuštěného hliníku se navzájem diametrálně liší – zatímco nasycení vůči nefelínu bude za daných podmínek dosaženo až při koncentraci rozpuštěného hliníku $9\,972 \text{ mg l}^{-1}$, vůči gibbsitu bude roztok nasycen už při necelém 1 mg l^{-1} rozpuštěného hliníku. Intuitivně budeme očekávat, že se nefelín bude měnit na gibbsit a koncentrace rozpuštěného hliníku bude udržována na hodnotě, která je charakteristická pro rozpustnost gibbsitu za daných podmínek, tedy kolem 1 mg l^{-1} .

To by platilo (i) v případě dosažení termodynamické rovnováhy, kdy se nakonec všechny nefelín přemění na gibbsit, nebo (ii) v případě, že bude rychlost srážení rozpuštěného hliníku řádově vyšší, než je rychlost jeho uvolňování do roztoku z nefelínu. Pokud budou obě rychlosti srovnatelné, pak dosáhne koncentrace hliníku stacionárního stavu, který bude ležet někde mezi oběma hodnotami.

Tento předpoklad prověříme vyhodnocením toků hliníku do a z roztoku a jeho časovou simulací. Hliník je do roztoku uvolňován dvěma procesy – rozpouštěním nefelínu a gibbsitu podle rovnic (3.27) a (3.47)



Z roztoku je hliník vázán dvěma procesy – srážením nefelínu a gibbsitu podle rovnic (3.30) a (3.28)



Změna koncentrace rozpuštěného hliníku v důsledku těchto čtyř procesů je pak dána diferenciální rovnicí

$$\frac{dc_{\text{Al}^{3+}}}{dt} = A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} - A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} c_{\text{Al}^{3+}} + A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit rozp}} - A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}} c_{\text{Al}^{3+}} \quad (3.56)$$

$$\frac{dc_{\text{Al}^{3+}}}{dt} = A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} + A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit rozp}} - (A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} + A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}}) c_{\text{Al}^{3+}} \quad (3.57)$$

Integrací rovnice (3.57) dostáváme pro časový vývoj koncentrace hliníku v roztoku vztah

$$c_{\text{Al}^{3+}} = \frac{A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} + A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit rozp}}}{A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} + A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}}} + \left(c_{\text{Al}^{3+}}^0 - \frac{A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} + A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit rozp}}}{A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} + A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}}} \right) e^{-(A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} + A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}}) t} \quad (3.58)$$

Z rovnice (3.57) snadno odvodíme, že pro stacionární stav platí

$$c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{S}_{\text{nef-gib}}} = \frac{A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín rozp}} + A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit rozp}}}{A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} + A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}}} \quad (3.59)$$

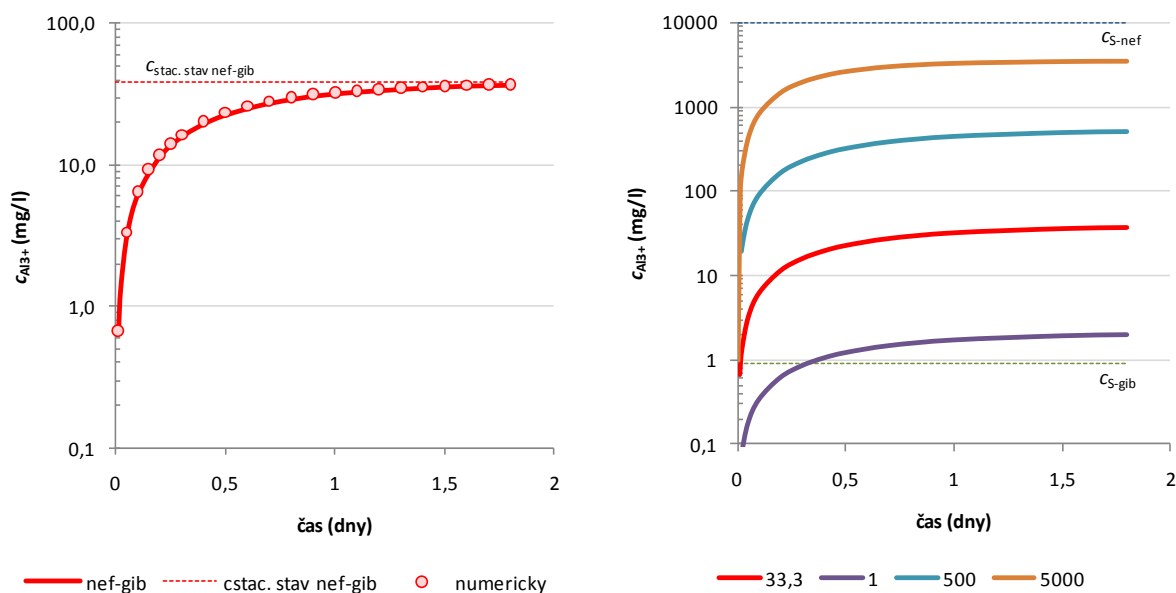
Dosazením do rovnice (3.58) dostáváme pro vývoj koncentrace rozpuštěného hliníku

$$c_{\text{Al}^{3+}} = c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{S}} + (c_{\text{Al}^{3+}}^0 - c_{\text{Al}^{3+}}^{\text{S}}) e^{-(A_{\text{nefelín}} k_{\text{nefelín sráž}} + A_{\text{gibbsit}} k_{\text{gibbsit sráž}}) t} \quad (3.60)$$

Pro zadané podmínky bude stacionární koncentrace hliníku rovna $38,2 \text{ mg l}^{-1}$, což je výrazně více, než je nasycení vůči gibbsitu a zároveň výrazně méně, než je stav nasycení vůči nefelínu za daných podmínek. Výsledky analytického řešení a numerické simulace jsou na obr. 4.7a.

a

b



Obr. 4.7 Vývoj koncentrace rozpuštěného hliníku při rozpouštění nefelínu a srážení gibbsitu. (a) Pro zadané podmínky. (b) Pokud se změní poměr rychlostních konstant, pak se stacionární stav posouvá směrem ke stavu nasycení vůči minerálu, který má větší rychlostní konstantu rozpouštění. Podobný vliv má aktuální povrch minerálů. Pro řešený příklad byl poměr rychlostních konstant $k_{\text{nefelin rozp}}/k_{\text{gibbsit}} = 33,3$. Pro srovnání jsou uvedeny stacionární stavy při dalších poměrech rychlostních konstant.

Pokud se změní poměr rychlostních konstant nebo poměr dalších parametrů, které ovlivňují rychlost (množství minerálů v systému a s tím související povrch; velikost zrn, která opět určuje celkový reagující povrch), pak se bude také posouvat hodnota stacionárního stavu (obr. 4.7b). Stacionární stav se bude vždy posouvat směrem k minerálu, který bude mít větší celkovou rychlost uvolňování hliníku do roztoku, ať už k ní dojde v důsledku změny rychlostní konstanty, množství minerálu, agregátního stavu atd.

Uvedený příklad a model je značně zjednodušený a nezachycuje proces zvětrávání nefelínu v přírodních podmínkách. V přírodních systémech bude vznikat celá řada dalších meziproduktů, zejména však nebudou fixovány koncentrace složek, které se reakce účastní a v důsledku reakcí rozpouštění a srážení se bude měnit také pH.

Model však ukazuje jednu důležitou vlastnost přírodních systémů. Ty jsou dynamické, jednotlivé rezervoáry jsou charakterizovány mnoha vstupy a mnoha výstupy. Zemská kůra je v neustálém pohybu a po celou dobu vývoje se mění. To jenom my někdy změny nevnímáme, protože jejich časová škála řádově přesahuje délku lidského života.

Termodynamické modelování přírodních systémů v posledním desetiletí velmi pokročilo a jsme schopni studovat a modelovat systémy, které se v základních rysech blíží reálným systémům. Přesto je relativně zřídka dosaženo shody modelu a reálných hodnot, které zjišťujeme v přírodních systémech (například složení povrchových a podzemních vod v kontaktu s horninami, složení vod v kontaktu s atmosférou atd.). Jejich složení je dáno ustavením stacionárních stavů a nikoliv termodynamickou rovnováhou, proto často nacházíme vody nenasyčené či přesycené vůči minerálům a horninám, které jsou s nimi v kontaktu. Přesto je termodynamické modelování velice cenné a užitečné. Ukazuje, kterým směrem se budou změny v přírodních systémech ubírat a v jakých hranicích se budou pohybovat. A to není málo.

5 VZTAH MEZI STACIONÁRNÍM STAVEM A TERMODYNAMICKOU ROVNOVÁHOU

Dvourezervoárový model s toky přímo úměrnými koncentracím (přesněji aktivitám) reagujících látek v rezervoárech je zároveň modelem jednoduché chemické reakce



s tím, že se vše odehrává v jednom rezervoáru a látky A a B se podle stechiometrie reakce (4.1) mění na látku C a naopak. Pro toky dopředné a zpětné reakce pak platí

$$r_+ = k_+ a_A a_B^2 \quad (4.2)$$

$$r_- = k_- a_C \quad (4.3)$$

a výsledný tok látek je roven jejich rozdílu

$$r_{\text{výsledný}} = r_+ - r_- = k_+ a_A a_B^2 - k_- a_C \quad (4.4)$$

Pro stacionární stav, kdy jsou dopředný a zpětný tok vyrovnány, pak platí

$$r_{\text{výsledný}} = 0 = k_+ a_{AS} a_{BS}^2 - k_- a_{CS} \quad (4.5)$$

a

$$\frac{a_{CS}}{a_{AS} a_{BS}^2} = \frac{k_+}{k_-} \quad (4.6)$$

kde index S platí pro aktivity reagujících látek po dosažení stacionárního stavu tedy pro stav, kdy jsou dopředný a zpětný tok vyrovnány a z makroskopického hlediska v systému nedochází ke změnám (koncentrace zůstávají v čase konstantní).

Dosažený stav termodynamické rovnováhy neznamená, že chemická reakce ustane, ale že se rychlosti obou reakcí



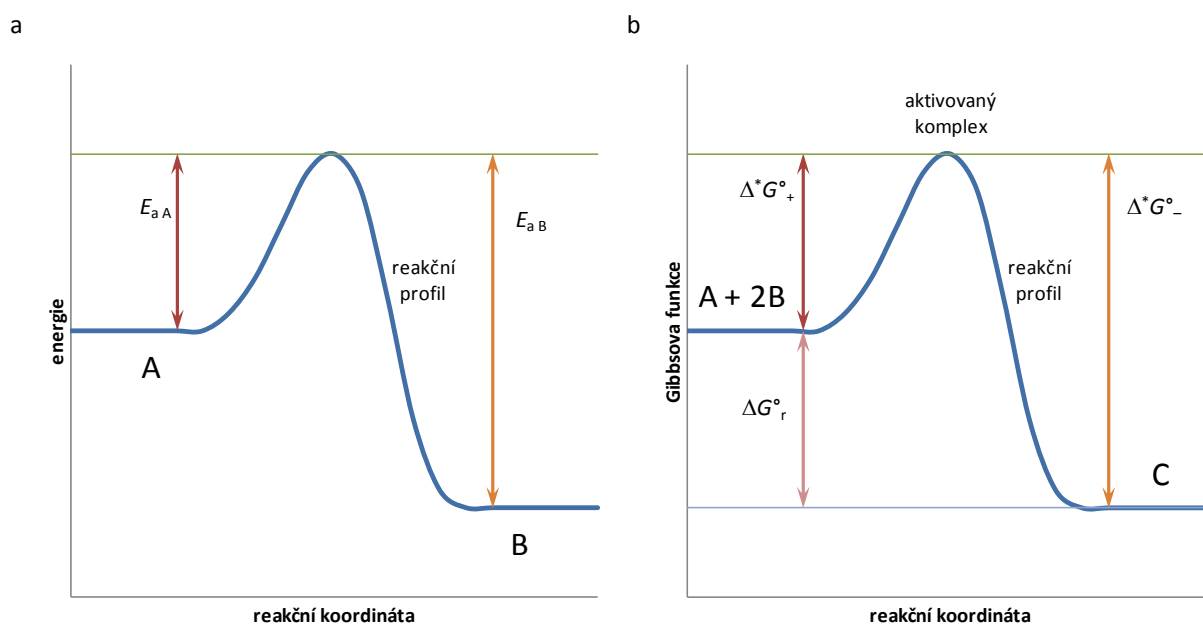
vyrovnají. Termodynamická rovnováha je tedy zvláštním případem stacionárního stavu v jednorezervoárovém systému. Dopředný proces vyprodukuje právě takové množství látek, které je zpětným procesem opět spotřebováno.

5.1 ARRHENIOVA ROVNICE

Podle empirických měření je velikost rychlostní konstanty pro celou řadu chemických reakcí závislá na teplotě podle vztahu

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.9)$$

kde A je tzv. preexponenciální (frekvenční) faktor a E_a je aktivační energie. Tuto rovnici navrhl Arrhenius již v roce 1889. Interpretace je následující: Aby došlo k chemické reakci, musí reagující látky překonat určitou energetickou bariéru o velikosti E_a (obr. 5.1a). Čím bude teplota vyšší, tím vyšší mají reagující molekuly energii a tím snáze tuto energetickou bariéru překonají. Rychlostní konstanta přitom podle vztahu (4.9) roste exponenciálně s teplotou (pro reakce s aktivační energií kolem 50 kJ/mol velmi zhruba dvakrát při každém zvýšení teploty o 10 °C).



Obr. 5.1 (a) Látka A musí při chemické reakci přeměny na látku B překonat energetickou bariéru o velikosti E_{aA} , která se označuje jako aktivační energie. Rychlostní konstanta této reakce je podle Arrheniovy rovnice úměrná velikosti aktivační energie. Při opačné reakci musí překonat aktivační energii E_{aB} , která je větší než E_{aA} , a proto bude rychlostní konstanta této reakce menší. (b) Vznik aktivovaného komplexu je spojen s růstem Gibbsovy funkce $\Delta^*G^{\circ}_+$ a $\Delta^*G^{\circ}_-$ (poklesem celkové entropie). Rychlostní konstanta přeměny látek A a B na C bude větší a proto bude při přeměně preferován vznik látky C. Stejný výsledek poskytnou i čistě termodynamické posouzení rovnováhy mezi látkami A a B na jedné straně a látkou C na druhé straně, tedy čistě termodynamický popis pomocí Gibbsovy reakční funkce.

5.2 TERMODYNAMICKÉ ODBOČENÍ

Před další úpravou a odvozením nových rovnic je vhodné připomenout některé termodynamické vztahy. Gibbsova reakční funkce pro reakci (4.1) je rovna

$$\Delta G_r = G_p - G_v \quad (4.10)$$

kde G_p je hodnota Gibbsovy funkce produktů (látek na pravé straně) a G_v je hodnota Gibbsovy funkce výchozích látek (látek na levé straně), tedy

$$\Delta G_r = \bar{G}_C - \bar{G}_A - 2\bar{G}_B \quad (4.11)$$

Čárka nad písmenem G značí, že se jedná o hodnotu Gibbsovy funkce pro jeden mol látky. Ta je za určité teploty a tlaku závislá na složení systému tj. na aktivitě látky

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln a_i \quad (4.12)$$

kde hodnota s indexem $^\circ$ označuje standardní hodnotu tj. hodnotu Gibbsovy funkce při jednotkové aktivitě látky. Dosazením do rovnice (4.11) obdržíme

$$\Delta G_r = \bar{G}_C^\circ + RT \ln a_C - (\bar{G}_A^\circ + RT \ln a_A) - 2(\bar{G}_B^\circ + RT \ln a_B) \quad (4.13)$$

$$\Delta G_r = \bar{G}_C^\circ - \bar{G}_A^\circ - 2\bar{G}_B^\circ + RT \ln a_C - RT \ln a_A - RT \ln a_B^2 \quad (4.14)$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_C}{a_A a_B^2} \quad (4.15)$$

Argument logaritmu se označuje jako reakční kvocient Q (alternativně také aktivní kvocient)

$$Q = \frac{a_C}{a_A a_B^2} \quad (4.16)$$

Dosazením do rovnice (4.15) získáváme

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad (4.17)$$

Minima Gibbsovy funkce systému je dosaženo v případě, že je pro danou reakci Gibbsova reakční funkce rovna nule

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_{Cr}}{a_{Ar} a_{Br}^2} \quad (4.18)$$

kde index r u aktivit látek vyjadřuje, že se jedná o aktivity po dosažení rovnováhy. Pak můžeme rovnici (4.18) přepsat do tvaru

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln K \quad (4.19)$$

kde

$$K = \frac{a_{Cr}}{a_{Ar} a_{Br}^2} \quad (4.20)$$

Minimum Gibbsovy funkce systému zároveň představuje rovnováhu, systém nebude mít tendenci na svém stavu nic měnit a bude v něm setrvávat. Reakční kvocient Q je v tomto případě roven rovnovážné konstantě K . Pro rovnovážnou konstantu pak z rovnice (4.18) platí

$$K = e^{-\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} \quad (4.21)$$

Pro reakční kvocient, když není v reakci dosaženo rovnováhy, lze odvodit z rovnice (4.17) výraz

$$Q = e^{\frac{\Delta G_r - \Delta G_r^\circ}{RT}} \quad (4.22)$$

5.3 DYNAMIKA PROCESŮ

Porovnání výrazů pro rovnovážnou konstantu rovnice (4.1)

$$K = \frac{a_{Cr}}{a_{Ar} a_{Br}^2} \quad (4.20)$$

kde a_{x_r} označuje rovnovážnou aktivitu látky X a stacionárního stavu podle rovnice (4.6)

$$\frac{a_{CS}}{a_{AS} a_{BS}^2} = \frac{k_+}{k_-} \quad (4.6)$$

kde a_{x_s} označuje aktivitu látky X po dosažení stacionárního stavu, ukazuje, že rovnovážné aktivity látek jsou totožné s aktivitami látek po dosažení stacionárního stavu. To vede k propojení rovnovážné konstanty reakce K s rychlostními konstantami dopředné a zpětné reakce k_+ a k_-

$$K = \frac{k_+}{k_-} \quad (4.23)$$

Podle rovnice (4.4) je výsledný tok látek roven

$$r_{\text{výsledný}} = r_+ - r_- = k_+ a_A a_B^2 - k_- a_C \quad (4.4)$$

Podle rovnice (4.23) můžeme rychlostní konstantu k_- nahradit výrazem

$$k_- = \frac{k_+}{K} \quad (4.24)$$

a z rovnice (4.16)

$$Q = \frac{a_C}{a_A a_B^2} \quad (4.16)$$

získáme pro aktivitu a_C

$$a_C = a_A a_B^2 Q \quad (4.25)$$

Dosažením rovnic (4.24) a (4.25) do rovnice (4.4) dostáváme pro výsledný tok látky v reakci (4.1)

$$r_{\text{výsledný}} = k_+ a_A a_B^2 - \frac{k_+}{K} a_A a_B^2 Q = k_+ a_A a_B^2 \left(1 - \frac{Q}{K}\right) \quad (4.26)$$

Pokud je součin aktivit látek, které se účastní reakce, menší, než odpovídá rovnovážné konstantě, bude podíl Q/K menší než 1 a výraz v závorce bude mít kladnou hodnotu. Tok látek zleva doprava bude větší než tok látek zprava doleva a celkově bude reakce probíhat zleva doprava. Pokud bude naopak podíl Q/K větší než 1, bude tok zleva doprava menší než tok zprava doleva a celkově bude reakce probíhat zprava doleva. Při rovnosti $Q = K$ jsou aktivity látek v reakci rovny rovnovážným aktivitám, tok látek zleva doprava je stejný, jako tok látek zprava doleva a celkový tok je nulový.

Termodynamické veličiny jako jsou Gibbsova reakční funkce ΔG_r , a standardní Gibbsova reakční funkce ΔG_r° jsou v rovnici pro výslednou rychlost procesu obsaženy nepřímo ve výrazech pro reakční kvocient Q , viz rovnice (4.22) a pro rovnovážnou konstantu, viz rovnice (4.21).

Přestože ve výrazu rovnice (4.26) vystupuje pouze rychlostní konstanta pro dopřednou reakci a aktivity látek na levé straně, z odvození je patrné, že jsou v něm prostřednictvím reakčního kvocientu Q a rovnovážné konstanty K obsaženy i rychlostní konstanta zpětné reakce a aktivity látek na pravé straně, viz rovnice (4.4) a (4.26).

Pro vztah mezi výslednou rychlostí reakcí a Gibbsovou reakční funkcí je možné odvodit i přímý vztah. Pokud do rovnice (4.26) dosadíme za reakční kvocient Q z rovnice (4.22) a za rovnovážnou konstantu z rovnice (4.21), dostáváme často používaný vztah

$$r_{\text{výsledný}} = k_+ a_A a_B^2 \left(1 - \frac{e^{\frac{\Delta G_r - \Delta G_r^\circ}{RT}}}{e^{\frac{-\Delta G_r^\circ}{RT}}} \right) = k_+ a_A a_B^2 \left(1 - e^{\frac{\Delta G_r - \Delta G_r^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta G_r^\circ}{RT}} \right) = k_+ a_A a_B^2 \left(1 - e^{\frac{\Delta G_r}{RT}} \right) \quad (4.27)$$

Záporná hodnota ΔG_r poskytne hodnotu exponenciální funkce menší než 1, výraz v závorce bude kladný a celkový tok látky bude směřovat zleva doprava. Pro kladnou hodnotu ΔG_r , bude hodnota exponenciální funkce větší než 1, výraz v závorce bude záporný a výsledný tok látek bude směřovat zprava doleva. Pro nulovou hodnotu ΔG_r , která odpovídá rovnováze, bude hodnota exponenciální funkce právě rovna 1 a výraz v závorce bude nulový. Tím bude nulový i výsledný tok látek – tok látek zleva doprava je vyrovnán s tokem látek zleva doprava.

5.4 GIBBSOVA AKTIVAČNÍ FUNKCE

Teorie přechodového stavu (transition state theory – TST) nebo také *teorie aktivovaného komplexu* (activated complex theory) předpokládá, že při reakci látek podle rovnice (4.1) musí látky nejprve vytvořit aktivovaný komplex (obr. 5.1b). Pro rychlostní konstantu vzniku aktivovaného komplexu a jeho přechod na látku C je pak možné použít vztah

$$k_+ = e^{-\frac{\Delta^* G_+^\circ}{RT}} \quad (4.28)$$

kde $\Delta^* G_+^\circ$ je Gibbsova aktivační funkce pro reakci



Obdobně je možné pro rychlostní konstantu reakce přeměny látky C na látky A a B



psát

$$k_- = e^{-\frac{\Delta^* G_-^\circ}{RT}} \quad (4.29)$$

Čím větší bude hodnota Gibbsovy aktivační funkce v daném směru, tím menší je rychlostní konstanta a tím pomalejší bude reakce.

Výsledný tok látek pro reakci (4.1)



je roven

$$r_{\text{výsledný}} = k_+ a_A a_B^2 - k_- a_C \quad (4.4)$$

Po úpravě dosazením z rovnice (4.25) dostáváme

$$r_{\text{výsledný}} = k_+ a_A a_B^2 - k_- a_A a_B^2 Q \quad (4.30)$$

Pro přechod látek přes aktivovaný komplex pak ve směru zleva doprava platí

$$\Delta^* G_+ = {}^*G_{\text{AK}^*} - G_A - 2G_B = {}^*G_{\text{AK}^*}^\circ + RT \ln a_{\text{AK}^*} - G_A^\circ - RT \ln a_A - 2G_B^\circ - RT \ln a_B^2 \quad (4.31)$$

$$\Delta^* G_+ = \Delta^* G_+^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{AK}^*}}{a_A a_B^2} \quad (4.32)$$

Pro přechod látek v opačném směru podobně obdržíme

$$\Delta^* G_- = {}^*G_{\text{AK}^*} - G_C = {}^*G_{\text{AK}^*}^\circ + RT \ln a_{\text{AK}^*} - G_C^\circ - RT \ln a_C \quad (4.33)$$

$$\Delta^* G_- = \Delta^* G_-^\circ + RT \ln \frac{a_{AK^*}}{a_C} \quad (4.34)$$

Pro celkovou změnu zleva doprava pak

$$\Delta G_r = \Delta^* G_+ - \Delta^* G_- = \Delta^* G_+^\circ + RT \ln \frac{a_{AK^*}}{a_A a_B^2} - \Delta^* G_-^\circ - RT \ln \frac{a_{AK^*}}{a_C} \quad (4.35)$$

$$\Delta G_r = \Delta^* G_+ - \Delta^* G_- = \Delta^* G_+^\circ - \Delta^* G_-^\circ + RT \ln \frac{a_{AK^*}}{a_A a_B^2} \frac{a_C}{a_{AK^*}} \quad (4.36)$$

$$\Delta G_r = \Delta^* G_+^\circ - \Delta^* G_-^\circ + RT \ln \frac{a_C}{a_A a_B^2} = \Delta^* G_+^\circ - \Delta^* G_-^\circ + RT \ln Q \quad (4.37)$$

Odtud pak pro reakční kvocient platí

$$Q = e^{\frac{\Delta G_r - \Delta^* G_+^\circ + \Delta^* G_-^\circ}{RT}} \quad (4.38)$$

Dosazením do rovnice (4.30) z rovnic (4.28), (4.29) a (4.38) obdržíme

$$r_{\text{výsledný}} = e^{-\frac{\Delta^* G_+^\circ}{RT}} a_A a_B^2 - e^{-\frac{\Delta^* G_-^\circ}{RT}} a_A a_B^2 e^{\frac{\Delta G_r - \Delta^* G_+^\circ + \Delta^* G_-^\circ}{RT}} \quad (4.39)$$

a dalšími úpravami dostáváme rovnici

$$r_{\text{výsledný}} = e^{-\frac{\Delta^* G_+^\circ}{RT}} a_A a_B^2 - e^{-\frac{\Delta^* G_-^\circ}{RT}} a_A a_B^2 e^{\frac{\Delta G_r + \Delta^* G_-^\circ - \Delta^* G_+^\circ}{RT}} \quad (4.40)$$

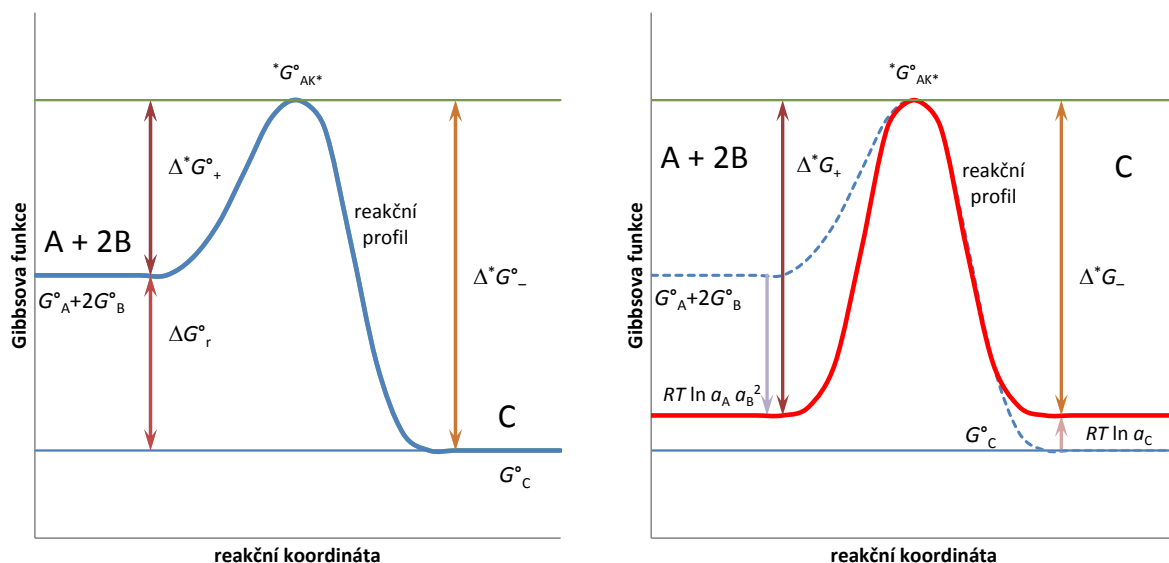
$$r_{\text{výsledný}} = e^{-\frac{\Delta^* G_+^\circ}{RT}} a_A a_B^2 \left(1 - e^{\frac{\Delta G_r}{RT}} \right) = k_+ a_A a_B^2 \left(1 - e^{\frac{\Delta G_r}{RT}} \right) \quad (4.41)$$

která je totožná s výrazem, který byl odvozen z čistě termodynamického popisu, viz rovnice (4.27). Za rovnováhy pak platí

$$k_+ a_A a_B^2 - k_- a_C = 0 \quad (4.42)$$

a

b



Obr. 5.2 (a) Vznik aktivovaného komplexu z látek A a B je spojen se změnou standardní Gibbsovy aktivační funkce Δ^*G_+ , a vznik aktivovaného komplexu z látky C je spojen se změnou standardní Gibbsovy aktivační funkce Δ^*G_- . (b) Za rovnováhy se změni hodnota Gibbsovy funkce látek na levé a pravé straně v důsledku změn aktivit reagujících látek tak, až jsou hodnoty Gibbsovy funkce stejné. Hodnota Gibbsovy reakční funkce – rozdíl hodnot Gibbsovy funkce látek na pravé a levé straně – je pak nulová.

Dosažením za rychlostní konstanty k_+ a k_- z rovnic (4.28) a (4.29) dostáváme

$$e^{\frac{\Delta^*G_+}{RT}} a_{Ar} a_{Br}^2 - e^{\frac{\Delta^*G_-}{RT}} a_{Cr} = 0 \quad (4.43)$$

$$e^{\frac{\Delta^*G_+}{RT}} a_{Ar} a_{Br}^2 = e^{\frac{\Delta^*G_-}{RT}} a_{Cr} \quad (4.44)$$

$$\frac{a_{Cr}}{a_{Ar} a_{Br}^2} = \frac{e^{\frac{\Delta^*G_+}{RT}}}{e^{\frac{\Delta^*G_-}{RT}}} \quad (4.45)$$

$$K = e^{\frac{\Delta^*G_+}{RT}} e^{\frac{\Delta^*G_-}{RT}} \quad (4.46)$$

$$K = e^{\frac{\Delta^*G_- - \Delta^*G_+}{RT}} \quad (4.47)$$

$$K = e^{\frac{\Delta^*G_+ - \Delta^*G_-}{RT}} = e^{\frac{-\Delta^*G_r}{RT}} \quad (4.48)$$

Tento vztah je totožný s výrazem pro rovnovážnou konstantu, který je možné odvodit z čistě termodynamických dat, tedy z hodnot Gibbsových funkcí zúčastněných látek. Relativní rozdíl v rychlostech obou procesů je tedy určen rozdílem standardních hodnot Gibbsovy funkce reagujících látek.

Vznik aktivovaného komplexu je vždy spojen s růstem hodnoty Gibbsovy funkce a tedy poklesem celkové entropie systému. Reagující látky musí mít dostatečnou zásobu energie tak, aby mohly její určitou část „utrátit“

v podobě rozptýleného tepla q (sníží se jejich entalpie) a tedy vyprodukovat entropii o velikosti q/T , která bude tento pokles celkové entropie při vzniku aktivovaného komplexu kompenzovat.

Tak je propojena termodynamika s dynamikou do jednoho celku a vytváří jednoduší obraz principů chemických přeměn. Změna celkové entropie systému při přeměnách (měřítkem je hodnota Gibbsovy funkce) určuje nejen to, kterým směrem budou chemické přeměny probíhat – ve směru růstu celkové entropie, tedy poklesu Gibbsovy funkce –, ale také jak rychle – čím nižší bude hodnota Gibbsovy aktivační funkce, tím bude reakce rychlejší. Zároveň se také ukazuje, proč některé přeměny neprobíhají vůbec, přestože je standardní hodnota Gibbsovy funkce pro danou reakci záporná a vzrostla by celková entropie. Pokud nemají reagující látky za daných podmínek dostatek energie na to, aby mohly uvolnit dostatek tepla na kompenzaci poklesu celkové entropie vznikem aktivovaného komplexu, pak nebude vůbec aktivovaný komplex vznikat a reakce neprobíhá.

5.5 DALŠÍ INTERPRETACE

Definiční rovnice pro Gibbsovu funkci

$$G = H - TS \quad (4.49)$$

platí i pro rozdíly termodynamických veličin a tedy i pro vznik aktivovaného komplexu

$$\Delta^*G_+^\circ = \Delta^*H_+^\circ - T\Delta^*S_+^\circ \quad (4.50)$$

Dosazením do rovnice (4.28) pro rychlostní konstantu dopředné reakce

$$k_+ = e^{-\frac{\Delta^*G_+^\circ}{RT}} \quad (4.28)$$

dostáváme

$$k_+ = e^{-\frac{\Delta^*H_+^\circ - T\Delta^*S_+^\circ}{RT}} = e^{-\frac{\Delta^*H_+^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta^*S_+^\circ}{R}} \quad (4.51)$$

kde $\Delta^*H_+^\circ$ je entalpie aktivace a je $\Delta^*S_+^\circ$ entropie aktivace.

Entalpie aktivace je teplo, které se zabaví nebo uvolní při vzniku aktivovaného komplexu. Pokud se teplo uvolňuje, pak je entalpie aktivovaného komplexu nižší, než je entalpie výchozích látek a změna entalpie je záporná. Čím větší bude teplo, které se uvolní, tím větší bude hodnota první exponenciální funkce, která obsahuje standardní změnu entalpie reakce a tím vyšší bude rychlostní konstanta reakce. Reakce bude v daném směru probíhat tím rychleji, čím více tepla se při vzniku aktivovaného komplexu uvolní (zabavení tepla ji bude naopak zpomalovat).

Entropie aktivace je změna v uspořádání látek, které spolu reagují a vytvářejí aktivovaný komplex. Obvykle dochází vznikem aktivovaného komplexu k poklesu vlastní entropie reagujících látek – většinou vzniká uspořádanější přechodný komplex, který se až následně rozpadá nebo mění na produkty. Pokles entropie pak způsobuje, že hodnota druhého členu klesá a čím je aktivovaný komplex uspořádanější, tím pomalejší bude reakce.

Hnací silou reakce je tedy obvykle teplo, které se při vzniku aktivovaného komplexu uvolňuje a je spojeno s růstem entropie okolí o velikosti

$$\Delta S_{ok} = -\frac{\Delta^*H_+^\circ}{T} \quad (4.52)$$

Čím bude větší, tím rychleji bude reakce probíhat. Pokles entropie vlastních látek při vzniku aktivovaného komplexu naopak rychlost reakcí snižuje. Čím bude aktivovaný komplex uspořádanější (složitější), tím pomaleji bude reakce probíhat. Tento vliv se označuje jako sterický efekt. Nepříznivá kombinace změny entalpie a entropie při vzniku aktivovaného komplexu může vést k tomu, že rychlostní konstanta bude mít tak nízkou hodnotu, že reakce prakticky neprobíhá.

5.6 VZTAH MEZI RYCHLOSTÍ ROZPOUŠTĚNÍ A SRÁŽENÍ

Obecně závisí rychlost rozpouštění a srážení minerálů na velikosti jejich povrchu, rychlostních konstantách a koncentraci složek v roztoku, které tvoří minerál, případně dalších podmínkách, jako je přítomnost látek, které určitý proces katalyzují nebo brzdí atd.

Pro jednoduchou rovnici rozpouštění minerálu



můžeme pro rychlost rozpouštění v nejjednodušším případě psát

$$r_{rozp} = Ak_{rozp} \quad (4.54)$$

$$r_{sráž} = Ak_{sráž} a_C^x a_D^y \quad (4.55)$$

kde A je povrch minerálu, k jsou příslušné rychlostní konstanty a a jsou aktivity složek v roztoku. Celkový tok složek C a D do a nebo z roztoku je dán rozdílem obou rychlostí

$$r_{výsledný} = Ak_{rozp} - Ak_{sráž} a_C^x a_D^y \quad (4.56)$$

Pokud bude první člen v rovnici (4.56) větší než druhý, bude se minerál rozpouštět. V opačném případě bude docházet k jeho srážení. Po dosažení vyrovnaných toků rozpouštění a srážení (tedy za rovnováhy) jsou oba toky vyrovnány a platí

$$Ak_{rozp} = Ak_{sráž} a_{CS}^x a_{DS}^y \quad (4.57)$$

kde index S označuje stacionární aktivity, které jsou totožné s rovnovážnými aktivitami. Pro vzájemný vztah obou rychlostních konstant pak z rovnice (4.57) vyplývá

$$k_{sráž} = \frac{k_{rozp}}{a_{CS}^x a_{DS}^y} \quad (4.58)$$

Dosažením do rovnice (4.56) dostáváme

$$r_{výsledný} = Ak_{rozp} - A \frac{k_{rozp}}{a_{CS}^x a_{DS}^y} a_C^x a_D^y = Ak_{rozp} \left(1 - \frac{a_C^x a_D^y}{a_{CS}^x a_{DS}^y} \right) \quad (4.59)$$

$$r_{výsledný} = Ak_{rozp} \left(1 - \frac{Q}{K} \right) \quad (4.60)$$

kde Q je reakční kvocient (součin koncentrací či aktivit složek, které vytvářejí minerál, umocněné na příslušné stechiometrické koeficienty) a K je rovnovážná konstanta.

Z rovnice (4.60) vyplývá, že rychlost srážení (či rozpouštění) bude tím větší, čím větší bude rychlostní konstanta, čím větší bude povrch minerálu a čím větší bude přesyčení, charakterizované poměrem Q/K . Pokud je Q/K větší než jedna, pak je aktivita složek v roztoku větší, než odpovídá rovnovážné konstantě a minerál se bude srážet celkovou rychlostí $r_{\text{výsledný}}$ (výraz v závorce bude záporný). Při hodnotě Q/K menší než jedna bude roztok vůči minerálu naopak nenasycený a minerál se bude rozpouštět – výsledný tok $r_{\text{výsledný}}$ bude kladný (výraz v závorce bude kladný). Pokud se bude Q/K rovnat jedné, je koeficient Q roven rovnovážné konstantě K a výsledný tok bude nulový – minerálu nebude ani přibývat, ani ubývat (výraz v závorce bude roven nule). To ovšem neznamená, že procesy rozpouštění a srážení ustaly. Probíhají dále, jen se jejich rychlosti vyrovnaly.

Při modelování dynamiky geochemických reakcí a procesů se obvykle místo rovnice (4.56), kterou jsme použili pro řešení dynamiky rozpouštění nefelínu a srážení gibbsitu, užívá rovnice (4.60), protože umožňuje souběžně vyhodnocovat změny koncentrací všech složek a jejich vliv na celkovou rychlost a není omezena na jednu složku a fixované podmínky.

6 NUMERICKÉ ŘEŠENÍ DIFERENCIÁLNÍCH ROVNIC

Diferenciální rovnice se v geochemii užívají většinou k vyjádření časového vývoje koncentrace nebo obsahu látky v systému. Numerické řešení diferenciálních rovnic, známé také jako numerická integrace nebo jako výpočet integrálu se užívá v případech, kdy není možné diferenciální rovnici řešit analyticky (integrovat ji) nebo je její integrace obtížná a složitá. Takových rovnic je v geochemii většina.

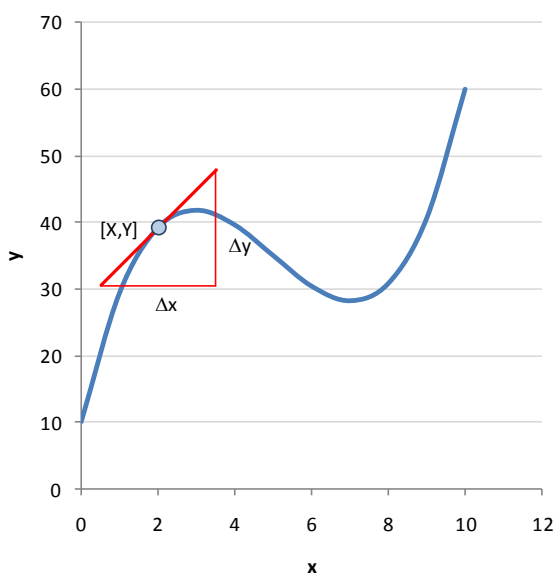
Pro vysvětlení podstaty numerického řešení diferenciálních rovnic uijeme modelového příkladu vývoje nelineární funkce

$$y = f(x) \quad (5.1)$$

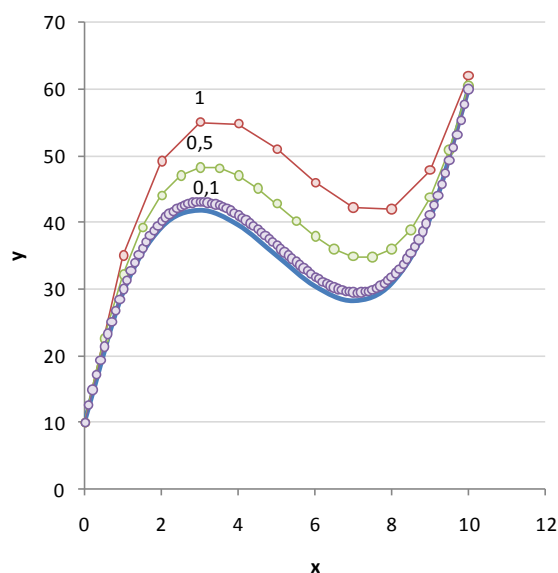
tj. průběhu závisle proměnné y na nezávisle proměnné x v podobě polynomu

$$y = ax^3 + bx^2 + cx + d \quad (5.2)$$

a její geometrické interpretace. Pokud v bodě $[X, Y]$ sestrojíme k této funkci tečnu, pak bude její směrnice rovna $\Delta y / \Delta x$ (obr. 6.1).



Obr. 6.1 Průběh funkce $y = f(x)$ a tečna k této funkci v bodě $[X, Y]$.



Obr. 6.2 Numerická simulace funkce $y = f(x)$ Eulerovou metodou pro různé velikosti kroků Δx . Použitý krok je uveden číslem u křivky.

Pro zvolený úsek Δx se průběh funkce y velmi výrazně liší od průběhu tečny. Pokud však budeme úsek Δx zmenšovat, bude se průběh tečny blížit průběhu funkce v daném úseku. V ideálním případě nekonečně malého úseku Δx , který označujeme dx , budou oba průběhy totožné a směrnice tečny je ve kterémkoliv bodě křivky rovna derivaci funkce y podle x

$$\frac{dy}{dx} = \frac{f(x)}{dx} = f'(x) \quad (5.3)$$

která má pro zvolený polynom hodnotu

$$\frac{dy}{dx} = f'(x) = 3ax^2 + 2bx + c \quad (5.4)$$

To, že se se zmenšováním úseku Δx blíží průběh nelineární funkce její směrnicí v daném bodě, je možné využít pro numerickou simulaci průběhu nelineární funkce. Pokud bude úsek Δx dostatečně malý, bude odchylka zanedbatelná a průběh funkce můžeme v daném úseku nahradit přímkou, jejíž sklon bude roven směrnicí tečny. Přitom je směrnicí tečny dána rovnicí (5.4).

Pro výpočet přírůstku hodnoty funkce y z nějakého bodu y_0 při zvýšení hodnoty x z x_0 na hodnotu $x_0 + \Delta x$ použijeme upravenou rovnici (5.4)

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = 3ax^2 + 2bx + c \quad (5.5)$$

$$\Delta y = (3ax^2 + 2bx + c) \Delta x \quad (5.6)$$

Celý průběh simulace průběhu funkce (5.2) je pak možné popsat následujícím předpisem (algoritmem):

krok	x	y	Δy
0	x_0	y_0	$\Delta y_0 = f'(x_0) \Delta x$
1	$x_1 = x_0 + \Delta x$	$y_1 = y_0 + \Delta y_0$	$\Delta y_1 = f'(x_1) \Delta x$
2	$x_2 = x_1 + \Delta x$	$y_2 = y_1 + \Delta y_1$	$\Delta y_2 = f'(x_2) \Delta x$
...
$n-1$	$x_{n-1} = x_{n-2} + \Delta x$	$y_{n-1} = y_{n-2} + \Delta y_{n-2}$	$\Delta y_{n-1} = f'(x_{n-1}) \Delta x$
n	$x_n = x_{n-1} + \Delta x$	$y_n = y_{n-1} + \Delta y_{n-1}$	

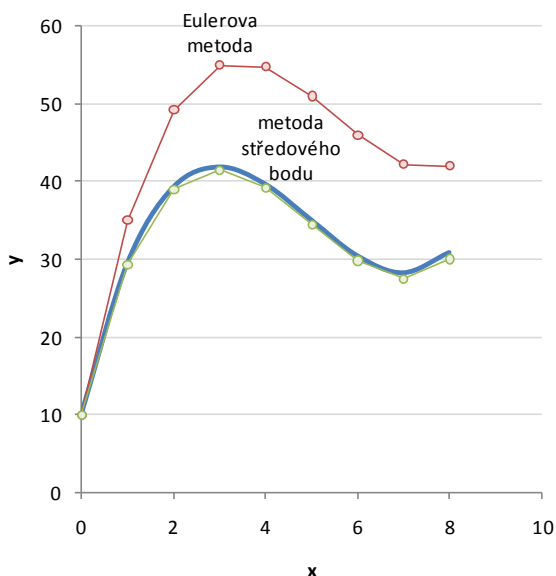
kde je Δx krok a x_0 a y_0 jsou výchozí hodnoty. Tato metoda numerického řešení diferenciálních rovnic se označuje jako Eulerova metoda. Výsledky simulace modelové funkce pro různé hodnoty kroku jsou uvedeny na obr. 6.2. Dlouhý krok vede k tomu, že se průběh simulované funkce značně liší od jejího skutečného průběhu. Je to způsobeno tím, že v některých úsecích se mění směrnicí funkce rychleji, než aby ji bylo možné bez ztráty přesnosti nahradit přímkou. Zkracování kroku vede k přibližování simulovaného a skutečného průběhu funkce a je patrné, že zvolení dostatečně malého kroku povede k dosažení požadované přesnosti. Na druhou stranu vede zkracování kroku k rychlému růstu nutných výpočtů. Proto je vhodné volit krok co nejdelší a přitom takový, aby nedocházelo ke ztrátě přesnosti.

Významného zpřesnění souhlasu simulace funkce a jejího skutečného průběhu je možné dosáhnout přesnějším odhadem směrnicí funkce v daném intervalu Δx . Při Eulerově metodě je použito k výpočtu směrnicí v daném intervalu a tedy změny funkce Δy pro zvolené Δx počáteční hodnoty intervalu

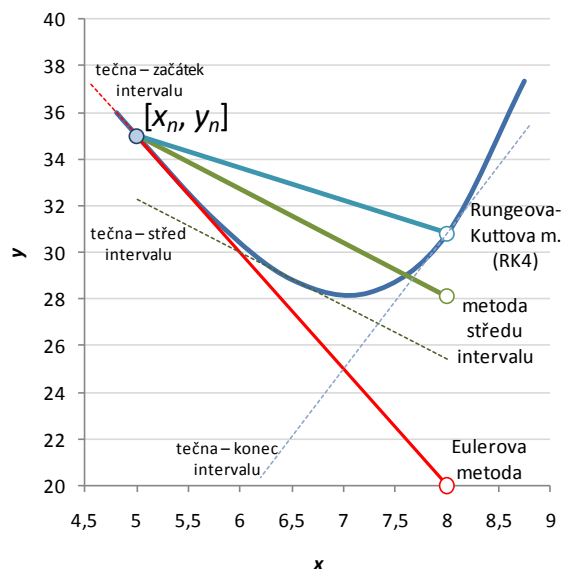
$$y_{n+1} = y_n + f'(x_n)\Delta x \quad (5.7)$$

tedy pro zvolenou funkci

$$y_{n+1} = y_n + (3ax_n^2 + 2bx_n + c)\Delta x \quad (5.8)$$



Obr. 6.3 Porovnání numerické simulace průběhu funkce Eulerovou metodou a metodou středového bodu. Modrá linie je skutečný průběh funkce. Krok simulace Δx byl v obou případech roven 1.



Obr. 6.4 Porovnání jednoho kroku numerické simulace Eulerovou metodou, metodou středu intervalu a Rungeovou-Kuttovou metodou.

Pokud použijeme k odhadu přírůstku funkce střední hodnotu x v daném intervalu, bude směrnice a tedy i změna funkce lépe odpovídat změně funkce v daném intervalu

$$y_{n+1} = y_n + f'\left(x_n + \frac{\Delta x}{2}\right)\Delta x \quad (5.9)$$

a pro zvolenou funkci

$$y_{n+1} = y_n + \left[3a\left(x_n + \frac{\Delta x}{2}\right)^2 + 2b\left(x_n + \frac{\Delta x}{2}\right) + c \right] \Delta x \quad (5.10)$$

Jinak zůstává předpis pro simulaci funkce (algoritmus) stejný. Jak je patrné z obr. 6.3, dojde zvolením středu příslušného intervalu pro výpočet změny y k významnému zpřesnění simulace. Tato metoda bývá také označena jako Rungeova-Kuttova metoda druhého řádu (RK2). Často se využívají i další metody, jako je Rungeova-Kuttova metoda čtvrtého řádu (RK4) a další modifikace uvedeného postupu (viz dále).

6.1 VYUŽITÍ NUMERICKÉHO ŘEŠENÍ DIFERENCIÁLNÍCH ROVNIC V GEOCHEMII

Využití numerického řešení diferenciálních rovnic v geochemii je možné nejlépe demonstrovat na následujících příkladech. Zatímco jsme schopni velmi dobře určit časovou změnu sledované veličiny, například koncentrace nebo množství látky v podobě $\Delta x/\Delta t$, kde x je sledovaná veličina, a její závislost na podmínkách, mnohem obtížněji vyjadřujeme závislost sledované veličiny x na čase v podobě závislosti $x = f(t)$, pokud to vůbec dokážeme.

6.2 PŘÍKLAD 1

6.2.1 ZADÁNÍ

Do rezervoáru vtéká konstantní rychlostí látka X, která opět z rezervoáru odtéká. Rezervoár má jednotkový objem 1 l, výstup látky X je závislý na koncentraci látky v rezervoáru, nemusí to však být lineární závislost. Pro vývoj koncentrace látky v rezervoáru byly naměřeny hodnoty uvedené v tab. 6.1.

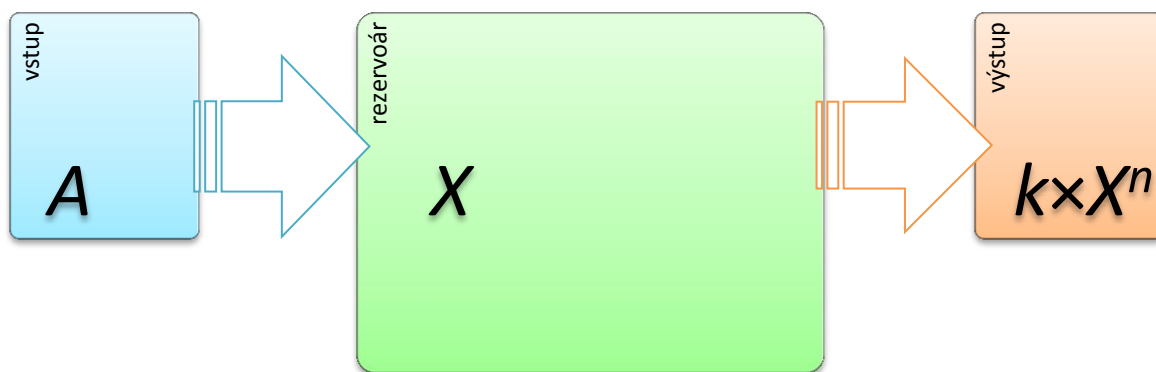
Tab. 6.1 Časový vývoj koncentrace látky X v rezervoáru.

poř. č.	t	$X_{\text{naměřené}}$		poř. č.	t	$X_{\text{naměřené}}$
	dny	mol l^{-1}			dny	mol l^{-1}
1	0,0	0,000		16	7,5	9,05
2	0,5	0,997		17	8,0	9,22
3	1,0	1,97		18	8,5	9,35
4	1,5	2,91		19	9,0	9,47
5	2,0	3,80		20	9,5	9,56
6	2,5	4,62		21	10,0	9,64
7	3,0	5,37		22	10,5	9,70
8	3,5	6,04		23	11,0	9,76
9	4,0	6,64		24	11,5	9,80
10	4,5	7,16		25	12,0	9,84
11	5,0	7,62		26	12,5	9,87
12	5,5	8,00		27	13,0	9,89
13	6,0	8,34		28	13,5	9,91
14	6,5	8,62		29	14,0	9,93
15	7,0	8,85		30	14,5	9,94
				31	15,0	9,95

Určete velikost vstupního toku a rychlostní konstantu výstupního toku.

6.2.2 ŘEŠENÍ

Uvedený systém je možné zobrazit pomocí schématu uvedeného na obr. 6.5.



Obr. 6.5 Jednerezervoárový systém s konstantním vstupem a výstupem úměrným koncentraci látky X v rezervoáru.

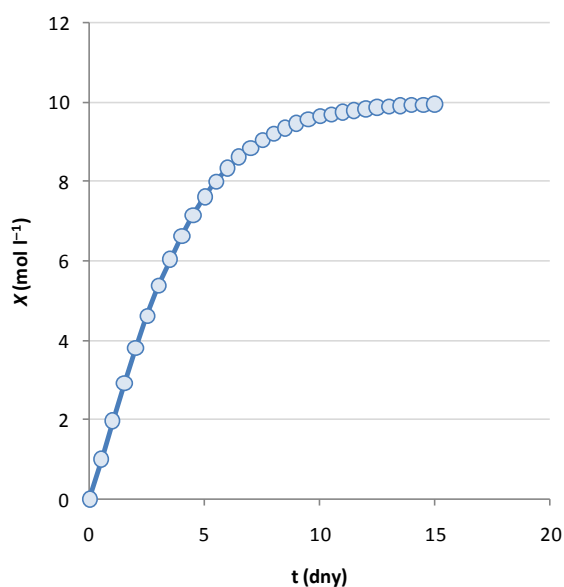
Podle zadání můžeme předpokládat konstantní vstup do rezervoáru

$$r_{vstup} = A \quad (5.11)$$

Neznáme však jeho hodnotu. Výstupní tok z rezervoáru je úměrný koncentraci látky X v rezervoáru, nevíme však, jaká je podoba úměry a neznáme rychlostní konstantu, proto musíme zapsat výstupní tok v podobě rovnice

$$r_{výstup} = kX^n \quad (5.12)$$

Přitom bude pravděpodobné, že exponent u koncentrace látky X bude roven malému celému číslu, případně jednoduchému zlomku. V úvahu připadá především $n = 1$ nebo 2 .



Obr. 6.6 Vývoj koncentrace látky X v rezervoáru.

Vývoj koncentrace látky X v rezervoáru v závislosti na čase je zobrazen na obr. 6.6. Pro změnu koncentrace látky X v rezervoáru pak můžeme psát

$$\frac{dX}{dt} = r_{\text{vstup}} - r_{\text{výstup}} = A - kX^n \quad (5.13)$$

Hodnota dX/dt je směrnici ke křivce závislosti koncentrace látky X v rezervoáru na čase. Číselné hodnoty v tab. 6.1 umožňují pro jednotlivé kroky vypočítat směrnice v určitém časovém kroku, kdy v prvním přiblížení předpokládáme, že je časový interval tak krátký, že je možné pro daný úsek nahradit křivku přímkou. Pak bude platit

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_n - X_{n-1}}{t_n - t_{n-1}} \quad (5.14)$$

Tedy například pro pořadové měření 5 to bude

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{X_5 - X_4}{t_5 - t_4} = \frac{3,80 - 2,91}{2,0 - 1,5} = \frac{0,89}{0,5} = 1,78 \text{ mol l}^{-1} \text{ den}^{-1} \quad (5.15)$$

Pro zjištění vstupního toku, exponentu a rychlostní konstanty v rovnici (5.13) vyneseme nejprve závislost

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = A - kX \quad (5.16)$$

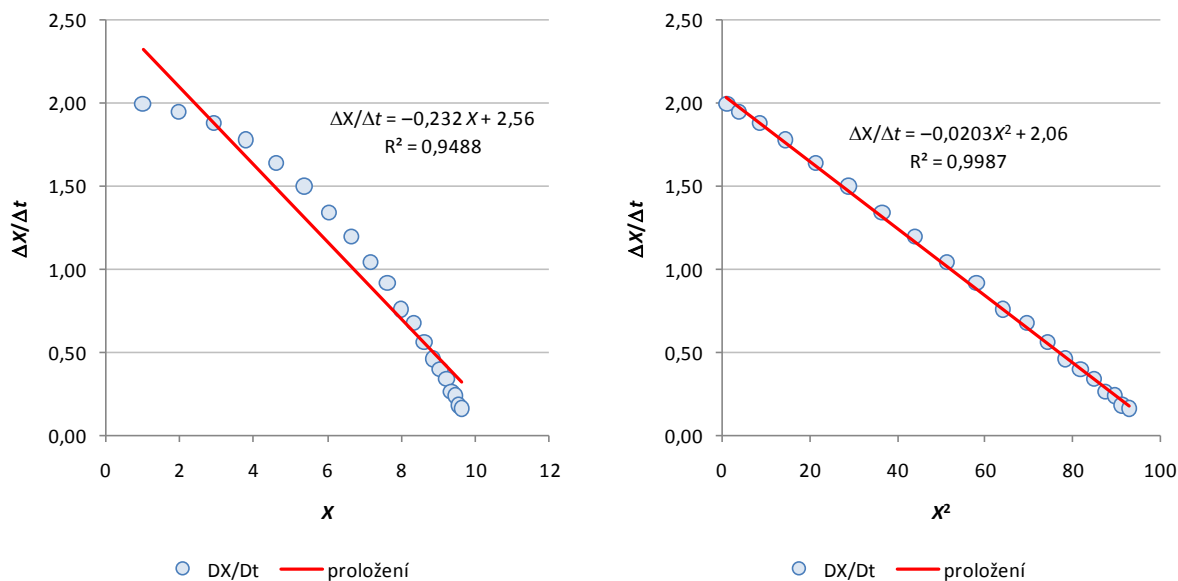
tedy hodnoty $\Delta X/\Delta t$ proti X. Pokud by byl výstupní tok látky X z rezervoáru přímo úměrný koncentraci látky X v rezervoáru, pak bychom měli dostat přímkou, jejíž směrnice bude rovna záporné hodnotě rychlostní konstanty $-k$ a úsek na ose y bude roven hodnotě vstupního toku A. Hodnoty $\Delta X/\Delta t$ pro jednotlivá měření jsou doplněny v tab. 6.2 a závislost je vynesena na obr. 6.7a.

Tab. 6.2 Vývoj koncentrací látky X v rezervoáru a vypočítané hodnoty směrnice v jednotlivých měřených krocích včetně hodnot X^2 .

poř. č.	t	$X_{\text{naměřené}}$	$\Delta X/\Delta t$	$X_{\text{naměřené}}^2$	poř. č.	t	$X_{\text{naměřené}}$	$\Delta X/\Delta t$	$X_{\text{naměřené}}^2$
	dny	mol l^{-1}	$\text{mol l}^{-1} \text{ den}^{-1}$	$\text{mol}^2 \text{ l}^{-2}$		dny	mol l^{-1}	$\text{mol l}^{-1} \text{ den}^{-1}$	$\text{mol}^2 \text{ l}^{-2}$
1	0,0	0,000			16	7,5	9,05	0,40	81,90
2	0,5	0,997	1,99	0,994	17	8,0	9,22	0,34	85,01
3	1,0	1,97	1,95	3,88	18	8,5	9,35	0,26	87,42
4	1,5	2,91	1,88	8,47	19	9,0	9,47	0,24	89,68
5	2,0	3,80	1,78	14,44	20	9,5	9,56	0,18	91,39
6	2,5	4,62	1,64	21,34	21	10,0	9,64	0,16	92,93
7	3,0	5,37	1,50	28,84	22	10,5	9,70	0,12	94,09
8	3,5	6,04	1,34	36,48	23	11,0	9,76	0,12	95,26
9	4,0	6,64	1,20	44,09	24	11,5	9,80	0,08	96,04
10	4,5	7,16	1,04	51,27	25	12,0	9,84	0,08	96,83
11	5,0	7,62	0,92	58,06	26	12,5	9,87	0,06	97,42
12	5,5	8,00	0,76	64,00	27	13,0	9,89	0,04	97,81
13	6,0	8,34	0,68	69,56	28	13,5	9,91	0,04	98,21
14	6,5	8,62	0,56	74,30	29	14,0	9,93	0,04	98,60
15	7,0	8,85	0,46	78,32	30	14,5	9,94	0,02	98,80
					31	15,0	9,95	0,02	99,00

a

b



Obr. 6.7 Vynesení směrnic závislosti koncentrace látky X na čase proti (a) hodnotě X a proti (b) hodnotě X^2 . Zároveň jsou uvedeny koeficienty rovnice proložení.

Z obr. 6.7a je patrné, že zvolený typ závislosti neodpovídá procesům, které určují koncentraci látky X v rezervoáru. Proto zkusíme další typ závislosti, který připadá v úvahu

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = A - kX^2 \quad (5.17)$$

Tentokrát budeme vynášet hodnoty $\Delta X/\Delta t$ proti hodnotám X^2 (obr. 6.7b). Proložení závislosti ve zvolených souřadnicích poskytuje přímku s koeficienty $k = 0,0203 \text{ den}^{-1}$ a $A = 2,06 \text{ mol l}^{-1} \text{ den}^{-1}$.

Rovnice (5.17) má pro řešený systém tvar

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = 2,06 - 0,0203X^2 \quad (5.18)$$

Je zřejmé, že výstup látky X z rezervoáru je úměrný druhé mocnině koncentrace látky v rezervoáru. S takto zjištěnými hodnotami vstupního toku a rychlostní konstanty výstupu je pak možné pro daný systém numericky simulovat nejrůznější situace. Pro účely simulace je možné vzhledem k přesnosti analytických údajů použít jako parametry hodnoty $k = 0,02 \text{ den}^{-1}$ a $A = 2,00 \text{ mol l}^{-1} \text{ den}^{-1}$.

Numerickou simulaci časového vývoje systému provedeme pomocí Eulerovy a Rungeovy-Kuttovy metody čtvrtého řádu (RK4). Výchozí parametry jsou následující:

parametr	hodnota	jednotky
$X_0 =$	0	mol l^{-1}
$A =$	2	$\text{mol l}^{-1} \text{ den}^{-1}$
$k =$	0,02	den^{-1}
$\Delta t =$	3	den

Pro Eulerovu metodu pak bude platit následující předpis:

$$X_n = X_{n-1} + (A - kX_{n-1}^2) \Delta t \quad (5.19)$$

Například pro X_1 platí

$$X_1 = X_0 + (A - kX_0^2) \Delta t \quad (5.20)$$

a dosazením

$$X_1 = 0 + (2 - 0,02 \times 0^2) \times 3 = 6 \quad (5.21)$$

Další hodnoty numerické simulace jsou uvedeny v tab. 6.3.

Pro Rungeovu-Kuttovu metodu čtvrtého řádu (RK4) platí předpis:

$$X_{n+1} = X_n + \frac{\Delta t}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (5.22)$$

kde

$$\begin{aligned} k_1 &= f'(t_n, X_n) \\ k_2 &= f'\left(t_n + \frac{1}{2} \Delta t, X_n + \frac{1}{2} \Delta t k_1\right) \\ k_3 &= f'\left(t_n + \frac{1}{2} \Delta t, X_n + \frac{1}{2} \Delta t k_2\right) \\ k_4 &= f'(t_n + \Delta t, X_n + \Delta t k_3) \end{aligned} \quad (5.23)$$

a

$$f'(t, X) = \frac{\Delta X}{\Delta t} = A - kX^2 \quad (5.24)$$

Veličina t_n označuje čas, který byl dosažen postupným přirůstáním času o intervaly Δt , a podle rovnice (5.24) můžeme vypočítat pro daný čas směrnici změny koncentrace X .

Přírůstek hodnoty X v rovnici (5.22) je vypočítán jako součin váženého průměru směrnic v daném intervalu a velikosti intervalu. Význam jednotlivých koeficientů, definovaných vztahy (5.23) je následující:

k_1 – je směrnice funkce na počátku intervalu, tedy v bodě t_n , tato směrnice je totožná se směrnicí Eulerovy metody

k_2 – je směrnice funkce uprostřed intervalu, tedy v bodě $t_n + \frac{1}{2} \Delta t$, přitom je použito směrnice k_1 pro výpočet hodnoty X v tomto bodě

k_3 – je směrnice funkce uprostřed intervalu, tedy opět v bodě $t_n + \frac{1}{2} \Delta t$, nyní je však použito směrnice k_2 pro výpočet hodnoty X

k_4 – je směrnice funkce na konci intervalu, tedy v bodě $t_n + \Delta t$, pro výpočet hodnoty X je použito směrnice k_3 .

Při průměrování těchto čtyř směrnic je významně větší váha přisouzena směrnicím uprostřed intervalu

$$\text{vážená směrnice} = \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (5.25)$$

$$\text{vážený přírůstek} = \frac{\Delta t}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (5.26)$$

Poznámka

Metoda středu intervalu bývá také označována jako Rungeova-Kuttova metoda druhého řádu (RK2). Platí pro ni předpis

$$X_{n+1} = X_n + \Delta t k_2 \quad (5.27)$$

kde

$$\begin{aligned} k_1 &= \Delta t \times f'(t_n, X_n) \\ k_2 &= f' \left(t_n + \frac{1}{2} \Delta t, X_n + \frac{1}{2} k_1 \right) \end{aligned} \quad (5.28)$$

Pro porovnání Eulerovy a Rungeovy-Kuttovy metody čtvrtého řádu (RK4), byl záměně zvolen dlouhý krok 3 dny.

Předpis pro Rungeovu-Kuttovu metodu vypadá složitě, ale dá se snadno implementovat v běžném tabulkovém kalkulátoru. Pro kontrolu je první krok RK4 uveden dosazením do vzorců

$$\begin{aligned} k_1 &= f'(t_1, X_1) = (A - kX_1^2) = (2 - 0,02 \times 0^2) = 2,00 \\ k_2 &= f' \left(t_1 + \frac{1}{2} \Delta t, X_1 + \frac{1}{2} \Delta t k_1 \right) = \left[A - k \left(X_1 + \frac{1}{2} 3 \times 2,00 \right)^2 \right] = \left[2 - 0,02 \times (0 + 3)^2 \right] = 1,82 \\ k_3 &= f' \left(t_1 + \frac{1}{2} \Delta t, X_1 + \frac{1}{2} \Delta t k_2 \right) = \left[A - k \left(X_1 + \frac{1}{2} 3 \times 1,82 \right)^2 \right] = \left[2 - 0,02 \times (0 + 2,73)^2 \right] = 1,85 \\ k_4 &= f'(t_1 + \Delta t, X_1 + \Delta t k_3) = \left[A - k (X_1 + 3 \times 1,82)^2 \right] = \left[2 - 0,02 \times (0 + 5,55)^2 \right] = 1,38 \end{aligned} \quad (5.29)$$

Změna koncentrace látky X je pak v kroku 1 (čase $t = 0$ dnů) rovna

$$\Delta X_1 = \frac{\Delta t}{6}(2,00 + 2 \times 1,82 + 2 \times 1,85 + 1,38) = 5,36 \quad (5.30)$$

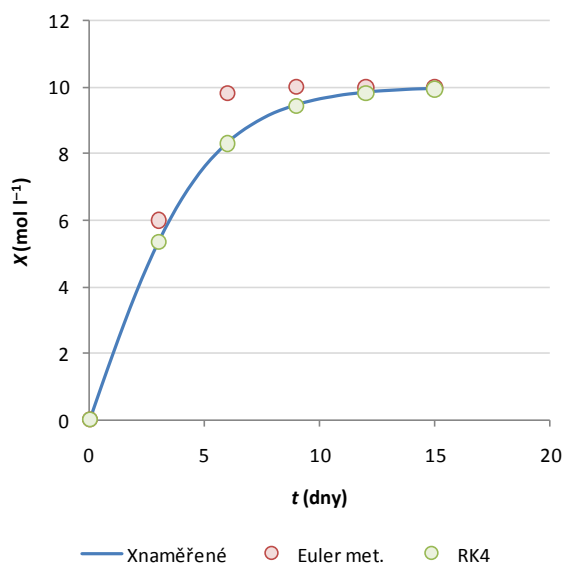
a hodnota X bude v čase $t_2 = t_1 + \Delta t = 0 + 3 = 3$ rovna

$$X_2 = X_1 + \Delta X_1 = 0 + 5,36 = 5,36 \quad (5.31)$$

Hodnoty koeficientů metody RK4, přírůstky X a vývoj koncentrací v čase jsou uvedeny v tab. 6.3 a na obr. 6.8.

Tab. 6.3 Numerická simulace vývoje koncentrace látky X v rezervoáru Eulerovou a Rungeovou-Kuttovou metodou čtvrtého řádu. Časová krok byl zvolen 3 dny.

metoda		Euler met.		RK4					
poř. č.	t	X _{num. simulace}	ΔX	X _{num. simulace}	ΔX	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄
	dny	mol l ⁻¹	mol l ⁻¹	mol l ⁻¹	mol l ⁻¹				
1	0	0,00	6,00	0	5,36	2,00	1,82	1,85	1,38
2	3	6,00	3,84	5,36	2,94	1,42	0,88	1,11	0,49
3	6	9,84	0,19	8,30	1,13	0,62	0,29	0,47	0,11
4	9	10,03	-0,04	9,44	0,38	0,22	0,09	0,17	0,03
5	12	9,99	0,01	9,82	0,12	0,07	0,03	0,05	0,01
6	15	10,00		9,94					



Obr. 6.8 Vývoj koncentrace látky X v rezervoáru. Modrou linií jsou uvedeny naměřené hodnoty, hnědé body vyznačují numerickou simulaci (numerické řešení) Eulerovou metodou, zelené kroužky ukazují jednotlivé kroky metody RK4. Záměrně byl zvolen dlouhý krok, aby byl vidět rozdíl v obou metodách.

Poznámka

Výhody numerické simulace řešeného problému jsou patrné také při jeho porovnání s analytickým řešením uvedené úlohy. Z naměřených hodnot jsme zjistili, že vývoj koncentrace látky X v rezervoáru je dán vztahem

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = A - kX^2 \quad (5.17)$$

V diferenciální podobě jej můžeme přepsat do tvaru

$$\frac{dX}{dt} = A - kX^2 \quad (5.32)$$

Tuto diferenciální rovnici ještě dokážeme integrovat

$$\frac{dX}{A - kX^2} = dt \quad (5.33)$$

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{A - kX^2} = \int_0^t dt \quad (5.34)$$

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{A - kX^2} = \int_0^t dt \quad (5.35)$$

$$-\frac{1}{2\sqrt{kA}} \left[\ln \left| \frac{\sqrt{A} - \sqrt{k}X}{\sqrt{A} + \sqrt{k}X} \right| \right]_{X_0}^X = [t]_0^t \quad (5.36)$$

$$-\frac{1}{2\sqrt{kA}} \left[\ln \left| \frac{\sqrt{A} - \sqrt{k}X}{\sqrt{A} + \sqrt{k}X} \right| - \ln \left| \frac{\sqrt{A} - \sqrt{k}X_0}{\sqrt{A} + \sqrt{k}X_0} \right| \right] = t \quad (5.37)$$

$$\ln \frac{\left| \frac{\sqrt{A} - \sqrt{k}X}{\sqrt{A} + \sqrt{k}X} \right|}{\left| \frac{\sqrt{A} - \sqrt{k}X_0}{\sqrt{A} + \sqrt{k}X_0} \right|} = -2\sqrt{kA}t \quad (5.38)$$

$$\left| \frac{\sqrt{A} - \sqrt{k}X}{\sqrt{A} + \sqrt{k}X} \right| = \left| \frac{\sqrt{A} - \sqrt{k}X_0}{\sqrt{A} + \sqrt{k}X_0} \right| e^{-2\sqrt{kA}t} \quad (5.39)$$

Označením členu na pravé straně rovnice (5.39)

$$\left| \frac{\sqrt{A} - \sqrt{k}X_0}{\sqrt{A} + \sqrt{k}X_0} \right| e^{-2\sqrt{kA}t} = B \quad (5.40)$$

Dosažením a další úpravou

$$\sqrt{A} - \sqrt{k}X = (\sqrt{A} + \sqrt{k}X)B \quad (5.41)$$

$$\sqrt{A} - \sqrt{k}X = \sqrt{A}B + \sqrt{k}XB \quad (5.42)$$

$$\sqrt{A} - \sqrt{A}B = \sqrt{k}XB + \sqrt{k}X \quad (5.43)$$

$$\sqrt{A}(1 - B) = \sqrt{k}(1 + B)X \quad (5.44)$$

dostáváme pro vývoj koncentrace látky X v rezervoáru výraz

$$X = \frac{\sqrt{A}(1-B)}{\sqrt{k}(1+B)} \quad (5.45)$$

Pro dostatečně dlouhý čas $t \rightarrow \infty$ se hodnota členu B blíží k nule $B \rightarrow 0$ a hodnota X se blíží k

$$X = \frac{\sqrt{A}(1-0)}{\sqrt{k}(1+0)} = \sqrt{\frac{A}{k}} \quad (5.46)$$

Stacionární stav koncentrace látky X v rezervoáru je dán podmínkou

$$\frac{dX}{dt} = A - kX_s^2 = 0 \quad (5.47)$$

a odtud pak

$$X_s = \sqrt{\frac{A}{k}} \quad (5.48)$$

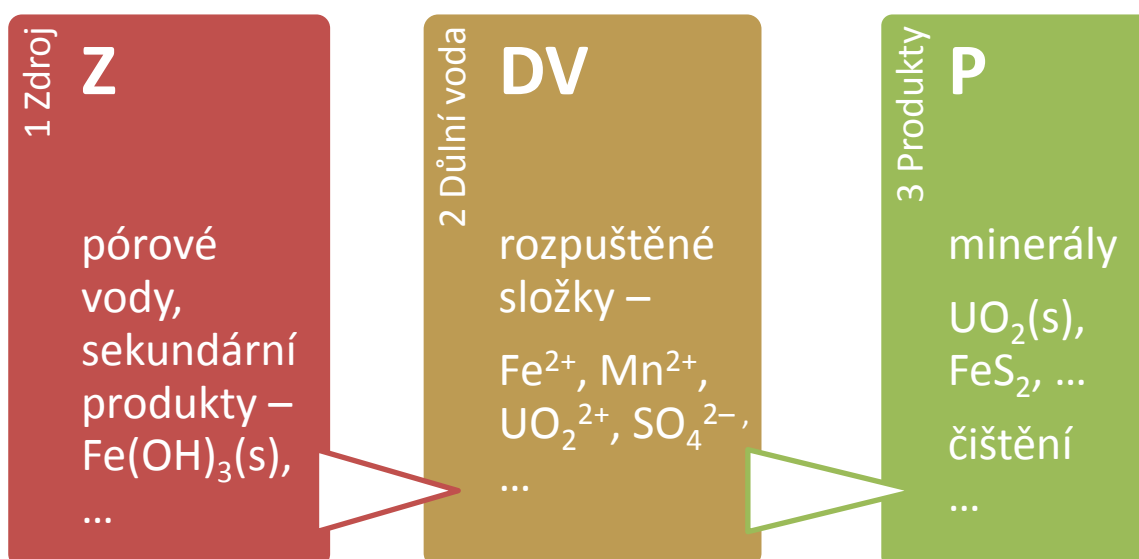
Měli jsme štěstí, že byla diferenciální podoba vývoje koncentrace látky X v rezervoáru integrovatelná (to je možné jen v nejjednodušších případech geochemických systémů), přesto je analytické vyjádření rychlosti procesu, který určuje koncentraci látky X v rezervoáru značně složité.

Numerické řešení dynamiky geochemických procesů je přímočaré. Známé vyjádření rychlosti procesů v diferenciální podobě vede po vložení příslušných vztahů do tabulkového kalkulátoru k přímé simulaci vývoje. Kromě toho existuje celá řada specializovaných programových kódů, které jsou schopny po vložení diferenciální podoby rychlostních rovnic numericky řešit i vysoce nelineární systémy (tzv. stiff rovnice).

6.3 PŘÍKLAD 2

6.3.1 ZADÁNÍ

Koncentrace rozpuštěných látek v důlní vodě je v principu na jedné straně určena rychlostí jejich uvolňování z horninového prostředí (pórová voda, sekundární produkty) a na druhé straně jejich vyvazováním do dalších produktů, odváděním důlních vod z dolů a jejich čištěním. Principiální schéma je uvedeno na obr. 6.9.



Obr. 6.9 Schéma procesů, které určují koncentraci složek v důlních vodách. Složka je do rezervoáru důlních vod DV uvolňována ze zdrojového rezervoáru Z určitou rychlostí. Z rezervoáru důlních vod je naopak odčerpávána vznikem dalších minerálů či odváděním důlních vod na povrch a jejich čištěním.

Vývoj koncentrace složky v důlních vodách může být často popsán diferenciálními rovnicemi

$$\frac{dx}{dt} = -k_1x \quad (5.49)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y \quad (5.50)$$

kde x je koncentrace sledované složky ve zdroji, y je koncentrace této složky v důlní vodě, k_1 je rychlostní konstanta uvolňování složky do důlní vody a k_2 je rychlostní konstanta jejího odvádění z důlní vody. Simulujte vývoj koncentrace složky v důlní vodě, parametry modelu jsou uvedeny v tab. 6.4.

Tab. 6.4 Vstupní hodnoty pro simulaci vývoje koncentrace složky v důlní vodě.

parametr	hodnota	jednotky
$x_0 =$	190	mg l^{-1}
$y_0 =$	0	mg l^{-1}
$k_1 =$	1	den^{-1}
$k_2 =$	0,15	den^{-1}

Význam vstupních parametrů je následující: x_0 je počáteční koncentrace složky ve zdroji, y_0 je počáteční koncentrace složky v důlní vodě. Pro simulaci použijte Eulerovu metodu s vhodným krokem a porovnejte dosažené výsledky se simulací metodou RK2.

6.3.2 ŘEŠENÍ

Pro simulaci časového vývoje koncentrace složky v důlní vodě Eulerovou metodou použijeme následující předpis:

$$x_n = x_{n-1} - k_1 x_{n-1} \Delta t \quad (5.51)$$

$$y_n = y_{n-1} + (k_1 x_{n-1} - k_2 y_{n-1}) \Delta t \quad (5.52)$$

Pro počáteční krok jsou při časovém kroku $\Delta t = 0,5$ dne dosazeny a vypočítány hodnoty

$$x_{0,5} = x_0 - k_1 x_0 \Delta t = 190 - 1 \times 190 \times 0,5 = 95 \quad (5.53)$$

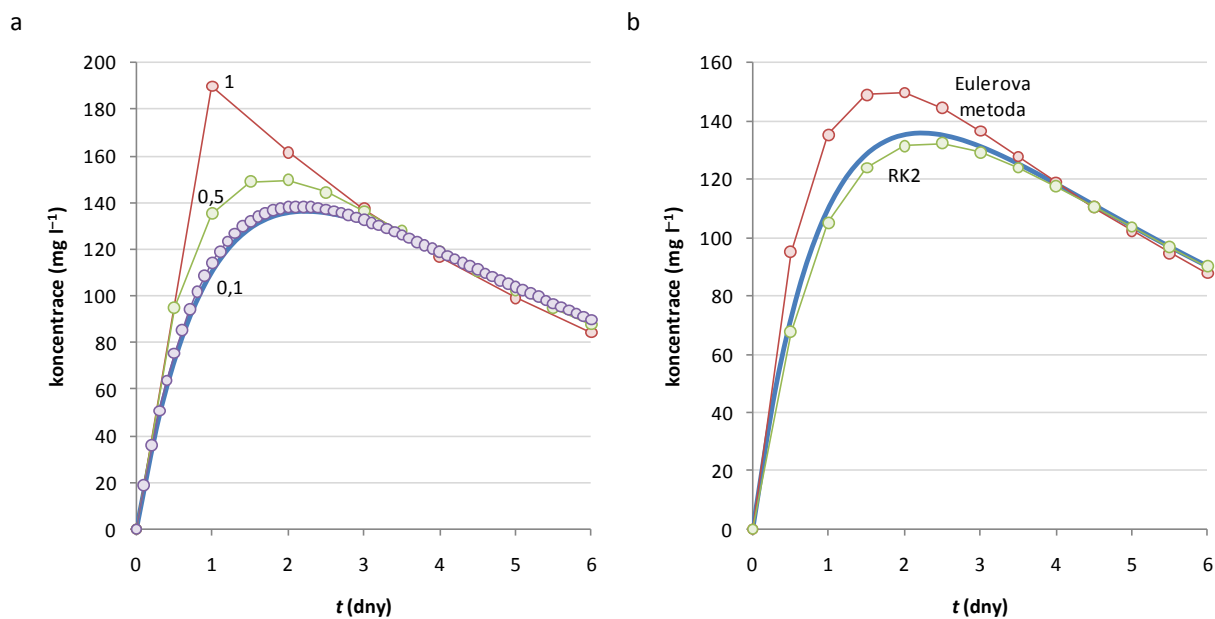
$$y_{0,5} = y_0 + (k_1 x_0 - k_2 y_0) \Delta t = 0 + (1 \times 190 - 0,15 \times 0) \times 0,5 = 0,5 \quad (5.54)$$

kdy pro jednoduchost index u hodnot x a y vyjadřuje dosažený čas. Další hodnoty jsou uvedeny pro časový interval do šesti dnů v tab. 6.5.

Přestože nás zajímá pouze koncentrace složky v důlní vodě y , musíme při numerické simulaci počítat i okamžitou koncentraci složky ve zdroji x , protože ji potřebujeme pro výpočet koncentrace složky v důlní vodě. Porovnání výsledků Eulerovy metody pro časové kroky $\Delta t = 1, 0,5$ a $0,1$ dne je uvedeno na obr. 6.10a.

Tab. 6.5 Vývoj koncentrací složek ve zdroji a v důlní vodě v jednotlivých krocích Eulerovy metody pro časový krok $\Delta t = 0,5$ dne.

t	x	y	Δx	Δy
0,0	190,0	0	-95,0	95,0
0,5	95,0	95,0	-47,5	40,4
1,0	47,5	135,4	-23,8	13,6
1,5	23,8	149,0	-11,9	0,7
2,0	11,9	149,7	-5,9	-5,3
2,5	5,9	144,4	-3,0	-7,9
3,0	3,0	136,5	-1,5	-8,8
3,5	1,5	127,8	-0,7	-8,8
4,0	0,7	118,9	-0,4	-8,5
4,5	0,4	110,4	-0,2	-8,1
5,0	0,2	102,3	-0,1	-7,6
5,5	0,1	94,7	0,0	-7,1
6,0	0,0	87,7	0,0	-6,6



Obr. 6.10 Numerická simulace vývoje koncentrace složky v důlní vodě. (a) Porovnání výsledků pro časové kroky $\Delta t = 1, 0,5$ a $0,1$ dne. Skutečný vývoj pro zadané parametry je vyneseno modrou linií. (b) Vývoj koncentrace složky v důlní vodě simulovaný Eulerovou metodou a metodou RK2 s časovým krokem $\Delta t = 0,5$ dne.

I v tomto případě je systém dvou diferenciálních rovnic tak jednoduchý, že je integrovatelný a umožňuje porovnat výsledky numerické simulace s analytickým řešením. Dostatečně malý krok umožňuje dosáhnout požá-

dovaného výsledku. Při numerické simulaci, kdy neznáme analytické řešení, zkracujeme krok tak dlouho, až je mezi dvěma po sobě jdoucími simulacemi rozdíl menší, než je požadovaná přesnost simulace.

Pro principiální porovnání Eulerovy metody a metod Rungeho-Kutty použijeme metodu RK2, abychom ilustrovali princip a zároveň mohli posoudit výhody RK metod a zvolíme relativně velký krok $\Delta t = 0,5$ dne. Pro metodu RK2 platí obecný předpis

$$\begin{aligned} k_1 &= \Delta t \times f'(t_n, X_n) \\ k_2 &= f' \left(t_n + \frac{1}{2} \Delta t, X_n + \frac{1}{2} k_1 \right) \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$X_{n+1} = X_n + \Delta t k_2 \quad (5.27)$$

který bude při přepisu pro řešený systém vypadat následovně

$$\begin{aligned} k_{1x} &= \Delta t \times (-k_1 x_n) \\ k_{1y} &= \Delta t \times (k_1 x_n - k_2 y_n) \\ k_{2x} &= -k_1 \left(x_n + \frac{1}{2} k_{1x} \right) \Delta t \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$k_{2y} = \left[k_1 \left(x_n + \frac{1}{2} k_{1x} \right) - k_2 \left(y_n + \frac{1}{2} k_{1y} \right) \right] \Delta t$$

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_n + k_{2x} \\ y_{n+1} &= y_n + k_{2y} \end{aligned} \quad (5.27)$$

Indexy x a y jsou u koeficientů metody RK2 použity pro odlišení proměnných, kterých se týkají a pro odlišení od rychlostních konstant. Pro první krok simulace jsou do předchozích vzorců dosazeny konkrétní hodnoty, další kroky jsou uvedeny v tab. 6.6.

$$\begin{aligned} k_{1x} &= 0,5 \times (-1 \times 190) = 95,0 \\ k_{1y} &= 0,5 \times (1 \times 190 - 0,15 \times 0) = 95,0 \\ k_{2x} &= -1 \times \left(190 + \frac{1}{2} \times 95 \right) \times 0,5 = -71,2 \end{aligned} \quad (5.28)$$

$$k_{2y} = \left[1 \times \left(190 + \frac{1}{2} \times 95 \right) - 0,15 \left(0 + \frac{1}{2} \times 95 \right) \right] \times 0,5 = 67,7$$

$$\begin{aligned} x_{0,5} &= x_0 + k_{2x} = 190 - 71,2 = 118,8 \\ y_{0,5} &= y_0 + k_{2y} = 0 + 67,7 \end{aligned} \quad (5.27)$$

Tab. 6.6 Simulace vývoje koncentrace složky v důlní vodě metodou RK2 s časovým krokem $\Delta t = 0,5$ dne.

t	x	y	k_{1x}	k_{1y}	k_{2x}	k_{2y}
den	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}	mg l^{-1}

0,0	190	0,0	-95,0	95,0	-71,3	67,7
0,5	118,8	67,7	-59,4	54,3	-44,5	37,4
1,0	74,2	105,1	-37,1	29,2	-27,8	18,9
1,5	46,4	124,0	-23,2	13,9	-17,4	7,6
2,0	29,0	131,5	-14,5	4,6	-10,9	0,8
2,5	18,1	132,4	-9,1	-0,9	-6,8	-3,1
3,0	11,3	129,3	-5,7	-4,0	-4,2	-5,3
3,5	7,1	124,0	-3,5	-5,8	-2,7	-6,4
4,0	4,4	117,5	-2,2	-6,6	-1,7	-6,9
4,5	2,8	110,6	-1,4	-6,9	-1,0	-7,0
5,0	1,7	103,6	-0,9	-6,9	-0,6	-6,9
5,5	1,1	96,8	-0,5	-6,7	-0,4	-6,6
6,0	0,7	90,2	-0,3	-6,4	-0,3	-6,3

Porovnání simulace vývoje koncentrace složky v důlní vodě Eulerovou metodou a metodou RK2 ukazuje, že Rungeova-Kuttova metoda druhého řádu dává i při relativně dlouhém časovém kroku výrazně lepší výsledky (obr. 6.10b).

7.1 SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 2.1 Koncepce systémů a rezervoárů. (a) Celý zemský systém může být rozdělen na čtyři velké rezervoáry, mezi kterými se vyměňují látky – atmosféra, litosféra, hydrosféra a litosféra. (b) Celý systém hydrosféry je možné rozdělit na jednotlivé rezervoáry, které obsahují vodu a znázornit vzájemné toky mezi nimi. (c) Každý rezervoár je charakterizován hmotným obsahem látky a toky jsou vyjádřeny jako přenesené množství látky za časovou jednotku. (d) Globální biogeochemický cyklus uhlíku v podobě „krabičkového“ modelu. Krabičky představují jednotlivé rezervoáry uhlíku (různě vázaný uhlík), šipky znázorňují toky uhlíku mezi rezervoáry. Čísla uvnitř krabiček značí odhadované množství uhlíku v Gt (10^{15} g C). Čísla u jednotlivých toků jsou odhadované toky uhlíku mezi rezervoáry v Gt C za rok. Jednotlivé odhady se velmi liší a dosud neexistuje všeobecně přijímaný model. Odhadované antropogenní ovlivnění globálního cyklu je znázorněno v levé části diagramu a představuje spalování fosilních paliv a vypalování pralesů. Pro konstrukci modelu globálního uhlíkového cyklu byla modifikována data Siegenthalera a Sarmienta (1993) a Kwona a Schnoora (1995).6
- Obr. 2.2 Konstrukce box modelu pro studovaný systém. (a) Cirkulace vody na studovaném ostrově je určována několika základními toky. (b) Tyto toky zajišťují přenos vody mezi čtyřmi rezervoáry. (c) Identifikovaných toků a rezervoárů do box modelu. (d) Konečný box model cirkulace vody na ostrově s vyznačením obsahu rezervoárů a velikosti toků.7
- Obr. 2.3 Jednerezervoárový systém s konstantním vstupem a výstupem úměrným množství látky X v rezervoáru.....9
- Obr. 2.4 Vývoj množství látky v jednerezervoárovém systému s konstantním vstupem a výstupem přímo úměrným množství látky v rezervoáru. Vstupní parametry: rychlost vstupu látky X do rezervoáru $A = 2 \text{ g hod}^{-1}$, rychlostní konstanta výstupu látky z rezervoáru $k = 0,5 \text{ hod}^{-1}$, počáteční množství látky X v rezervoáru $X_0 = 18 \text{ g}$. Doba odezvy 1 je definována jako pokles odchylky od stacionárního stavu na 10 % původní hodnoty, doba odezvy 2 je definována jako pokles odchylky na 10 % hodnoty stacionárního stavu.....11
- Obr. 2.5 Dvurezervoárový systém se vzájemným přenosem látky mezi rezervoáry. Toky látky mezi rezervoáry jsou přímo úměrné jejich množství.14
- Obr. 2.6 Vývoj množství látky ve dvurezervoárovém systému, kde jsou výstupy z rezervoárů přímo úměrné množství látky v rezervoárech. Vstupní podmínky: počáteční množství látky v rezervoáru A tj. $m_{A0} = 3 \text{ mol l}^{-1}$, počáteční množství látky v rezervoáru B tj. $m_{B0} = 7 \text{ mol l}^{-1}$, rychlostní konstanta přestupu látky z rezervoáru A do rezervoáru B tj. $k_{AB} = 0,1 \text{ hod}^{-1}$, rychlostní konstanta přestupu látky z rezervoáru B do rezervoáru A tj. $k_{BA} = 0,4 \text{ hod}^{-1}$. Doba odezvy 1 je definována jako pokles odchylek od stacionárního stavu na 10 % původních hodnot a je pro oba rezervoáry stejná. Doba odezvy 2 je definována jako pokles odchylek na 10 % hodnot stacionárních stavů a pro jednotlivé rezervoáry se liší.16
- Obr. 2.7 Diagram třírezervoárového průtočného systému se zpětnými toky mezirezervoáry.18
- Obr. 3.1 Jednerezervoárový systém s konstantním vstupem a výstupem úměrným koncentraci (množství) látky X v rezervoáru.....21
- Obr. 3.2 Časový vývoj množství látky X v rezervoáru. (a) Modrá linie ukazuje časový vývoj vypočítaný podle rovnice (2.25), červené kroužky numerickou simulací vývoje Eulerovou metodou s časovým krokem 0,5. (b)

Vyznačení stacionárního stavu a časů odezvy definovaných jako 10 % původního vychýlení (1) a jako 10 % odchylky z hodnoty stacionárního stavu (2).	22
Obr. 3.3 Dvourezervoárový systém se vzájemným přenosem látky mezi rezervoáry. Toky látky mezi rezervoáry jsou přímo úměrné jejich koncentracím.	25
Obr. 3.4 Vývoj koncentrací ve dvourezervoárovém systému s obousměrným tokem přímo úměrným koncentrace látky v rezervoáru. Vývoj koncentrace v rezervoáru A je vyznačen modrou linií, vývoj koncentrace látky v rezervoáru B je znázorněn zelenou linií. (a) Numerická simulace vývoje s časovým korkem 0,5 hod. je vyznačena kroužky. (b) Doby odezvy v rezervoárech – doba odezvy 1 je čas, za který poklesne odchylka od stacionárního stavu na 10 % původní hodnoty (je stejná pro oba rezervoáry, doba odezvy 2 je čas, za který se koncentrace v rezervoárech liší o 10 % hodnoty stacionárního stavu (je pro rezervoáry A a B odlišná).	27
Obr. 3.5 Třírezervoárový model rozpouštění nefelínu a srážení gibbsitu. Vyznačeny jsou toky, které určují koncentraci rozpuštěného hliníku ve vodě.	30
Obr. 3.6 Simulace vývoje koncentrace rozpuštěného hliníku ve vodě podle analytického řešení (linie) a Eulerovou metodou (body). (a) Rozpouštění nefelínu: $c_{S\text{-nef}}$ – stacionární koncentrace hliníku, která je zároveň rovnovážnou koncentrací. (b) Rozpouštění gibbsitu: $c_{S\text{-nef}}$ – stacionární koncentrace hliníku, která je zároveň rovnovážnou koncentrací.	32
Obr. 3.7 Vývoj koncentrace rozpuštěného hliníku při rozpouštění nefelínu a srážení gibbsitu. (a) Pro zadané podmínky. (b) Pokud se změní poměr rychlostních konstant, pak se stacionární stav posouvá směrem ke stavu nasycení vůči minerálu, který má větší rychlostní konstantu rozpouštění. Podobný vliv má aktuální povrch minerálů. Pro řešený příklad byl poměr rychlostních konstant $k_{\text{nefelín rozp}}/k_{\text{gibbsit rozp}} = 33,3$. Pro srovnání jsou uvedeny stacionární stavy při dalších poměrech rychlostních konstant.	35
Obr. 4.1 (a) Látka A musí při chemické reakci přeměny na látku B překonat energetickou bariéru o velikosti E_{aA} , která se označuje jako aktivační energie. Rychlostní konstanta této reakce je podle Arrheniovy rovnice úměrná velikosti aktivační energie. Při opačné reakci musí překonat aktivační energii E_{aB} , která je větší než E_{aA} , a proto bude rychlostní konstanta této reakce menší. (b) Vznik aktivovaného komplexu je spojen s růstem Gibbsovy funkce Δ^*G_+ a Δ^*G_- (poklesem celkové entropie). Rychlostní konstanta přeměny látek A a B na C bude větší a proto bude při přeměně preferován vznik látky C. Stejný výsledek poskytne i čistě termodynamické posouzení rovnováhy mezi látkami A a B na jedné straně a látkou C na druhé straně, tedy čistě termodynamický popis pomocí Gibbsovy reakční funkce.	37
Obr. 4.2 (a) Vznik aktivovaného komplexu z látek A a B je spojen se změnou standardní Gibbsovy aktivační funkce Δ^*G_+ a vznik aktivovaného komplexu z látky je spojen se změnou standardní Gibbsovy aktivační funkce Δ^*G_- . (b) Za rovnováhy se změní hodnota Gibbsovy funkce látek na levé a pravé straně v důsledku změn aktivit reagujících látek tak, až jsou stejné. Hodnota Gibbsovy reakční funkce – rozdíl hodnot Gibbsovy funkce látek na pravé a levé straně – je pak nulová.	43
Obr. 5.1 Průběh funkce $y = f(x)$ a tečna k této funkci v bodě $[X, Y]$	47
Obr. 5.2 Numerická simulace funkce $y = f(x)$ Eulerovou metodou pro různé velikosti kroků Δx . Použitý krok je uveden číslem u křivky.	47
Obr. 5.3 Porovnání numerické simulace průběhu funkce Eulerovou metodou a metodou středového bodu. Modrá linie je skutečný průběh funkce. Krok simulace Δx byl v obou případech roven 1.	49
Obr. 5.4 Porovnání jednoho kroku numerické simulace Eulerovou metodou, metodou středu intervalu a Rungeovou-Kuttovou metodou.	49

Obr. 5.5 Jednerezervoárový systém s konstantním vstupem a výstupem úměrným koncentraci látky X v rezervoáru.	51
Obr. 5.6 Vývoj koncentrace látky X v rezervoáru.....	51
Obr. 5.7 Vynesení směrnice závislosti koncentrace látky X na čase proti (a) hodnotě X a proti (b) hodnotě X^2 . Zároveň jsou uvedeny koeficienty rovnice proložení.	53
Obr. 5.8 Vývoj koncentrace látky X v rezervoáru. Modrou linií jsou uvedeny naměřené hodnoty, hnědé body vyznačují numerickou simulaci (numerické řešení) Eulerovou metodou, zelené kroužky ukazují jednotlivé kroky metody RK4. Záměrně byl zvolen dlouhý krok, aby byl vidět rozdíl v obou metodách.	56
Obr. 5.9 Schéma procesů, které určují koncentraci složek v důlních vodách. Složka je do rezervoáru důlních vod DV uvolňována ze zdrojového rezervoáru Z určitou rychlostí. Z rezervoáru důlních vod je naopak odčerpávána vznikem dalších minerálů či odváděním důlních vod na povrch a jejich čištěním.....	59
Obr. 5.10 Numerická simulace vývoje koncentrace složky v důlní vodě. (a) Porovnání výsledků pro časové kroky $\Delta t = 1, 0,5$ a $0,1$ dne. Skutečný vývoj pro zadané parametry je vyneseno modrou linií. (b) Vývoj koncentrace složky v důlní vodě simulovaný Eulerovou metodou a metodou RK2 s časovým krokem $\Delta t = 0,5$ dne.	61

7.2 SEZNAM TABULEK

Tab. 3.1 Vstupní parametry pro model jednorezervoárového systému s konstantním vstupem a výstupem přímo úměrným množství látky v rezervoáru. Význam jednotlivých parametrů: A – konstantní vstupní tok do rezervoáru, k – rychlostní konstanta výstupního toku z rezervoáru, X_0 – počáteční koncentrace látky X v rezervoáru.....	21
Tab. 3.2 Numerická simulace vývoje množství látky X v rezervoáru pro výchozí podmínky uvedené v tab. 3.1. Zvolen byl časový krok 0,5 hod.....	22
Tab. 3.3 Vstupní parametry pro model dvourezervoárového systému s obousměrnými toky přímo úměrnými koncentracím látky v rezervoárech.	25
Tab. 3.4 Výsledky numerické simulace vývoje koncentrací ve dvourezervoárovém systému s obousměrným tokem.....	27
Tab. 5.1 Časový vývoj koncentrace látky X v rezervoáru.	50
Tab. 5.2 Vývoj koncentrací látky X v rezervoáru a vypočítané hodnoty směrnice v jednotlivých měřených krocích včetně hodnot X^2	52
Tab. 5.3 Numerická simulace vývoje koncentrace látky X v rezervoáru Eulerovou a Rungeovou-Kuttovou metodou čtvrtého řádu. Časová krok byl zvolen 3 dny.	56
Tab. 5.4 Vstupní hodnoty pro simulaci vývoje koncentrace složky v důlní vodě.....	60
Tab. 5.5 Vývoj koncentrací složek ve zdroji a v důlní vodě v jednotlivých krocích Eulerovy metody pro časový krok $\Delta t = 0,5$ dne.	61
Tab. 5.6 Simulace vývoje koncentrace složky v důlní vodě metodou RK2 s časovým krokem $\Delta t = 0,5$ dne.....	62