

GB471

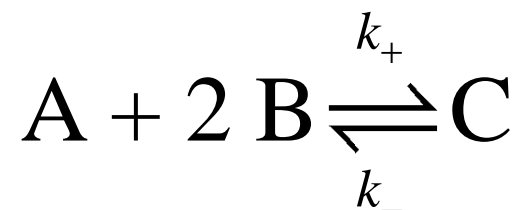
Stabilita a dynamika přírodních systémů

Josef Zeman

2020

2 Kinetika

Rychlost procesů



$$r_+ = k_+ a_{\text{A}} a_{\text{B}}^2 \quad r_- = k_- a_{\text{C}}$$

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

za stacionárního stavu

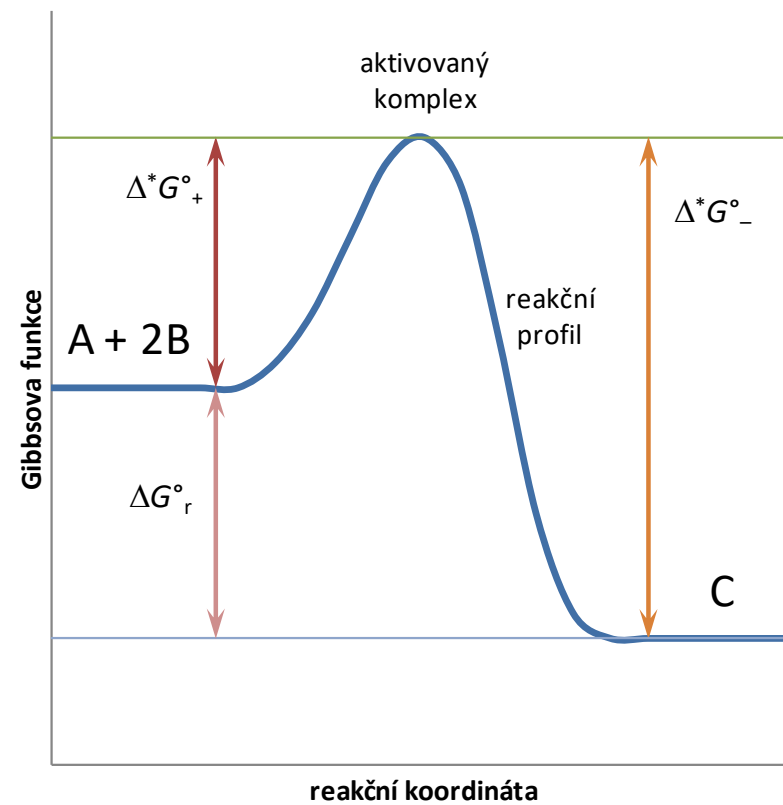
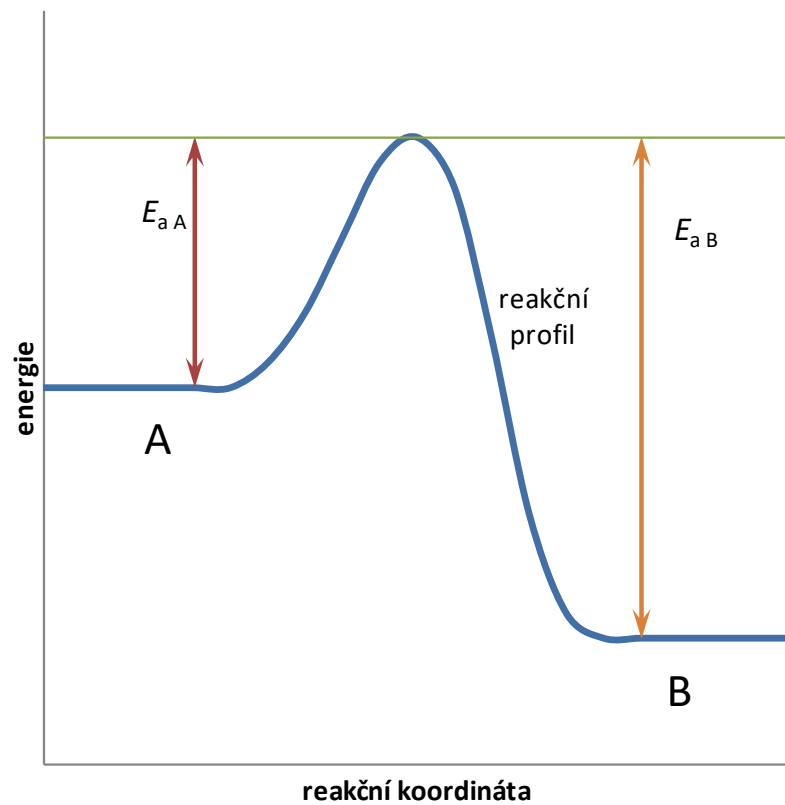
$$r_{\text{výsledný}} = 0 = k_+ a_{\text{AS}} a_{\text{BS}}^2 - k_- a_{\text{CS}}$$



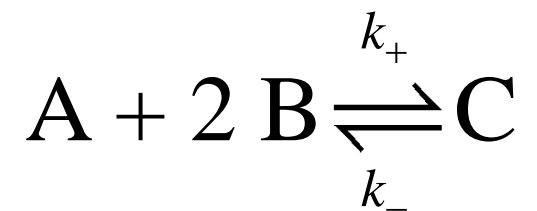
$$\frac{a_{\text{CS}}}{a_{\text{AS}} a_{\text{BS}}^2} = \frac{k_+}{k_-}$$

Rychlost procesů

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



Rychlost procesů




termodynamická rovnováha

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

stacionární stav

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


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

Rychlost procesů

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

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

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

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

$$a_C = a_A a_B^2 Q$$

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

Rychlost procesu

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

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

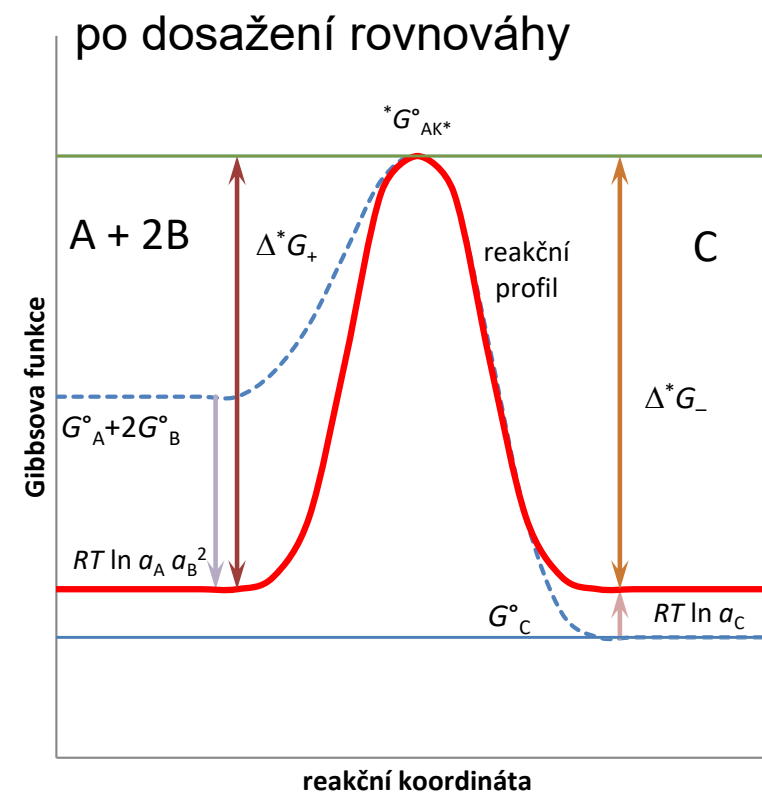
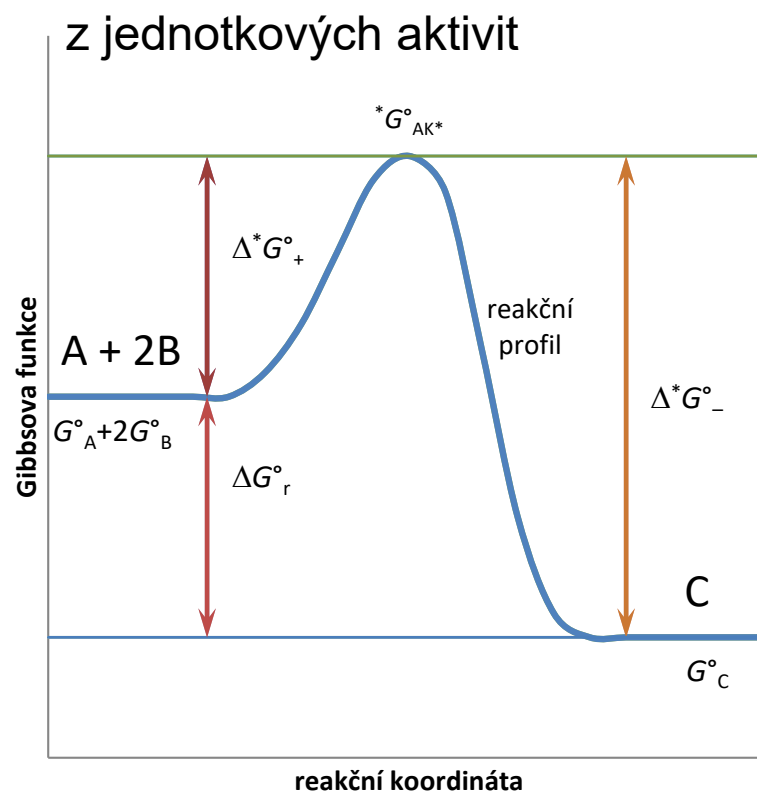
$$Q = e^{\frac{\Delta G_r - \Delta G_r^\circ}{RT}}$$

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

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

Rychlost procesů

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



Rychlost procesů

další interpretace

definiční rovnice G

$$G = H - TS$$

platí i pro vznik

aktivovaného komplexu

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

$$k_+ = e^{-\frac{\Delta^* G_+^\circ}{RT}} \quad k_+ = e^{-\frac{\Delta^* H_+^\circ - T \Delta^* S_+^\circ}{RT}} = e^{-\frac{1}{R} \frac{\Delta^* H_+^\circ}{T}} e^{\frac{1}{R} \Delta^* S_+^\circ}$$

Celková změna entropie vzniku aktivovaného komplexu musí být kladná

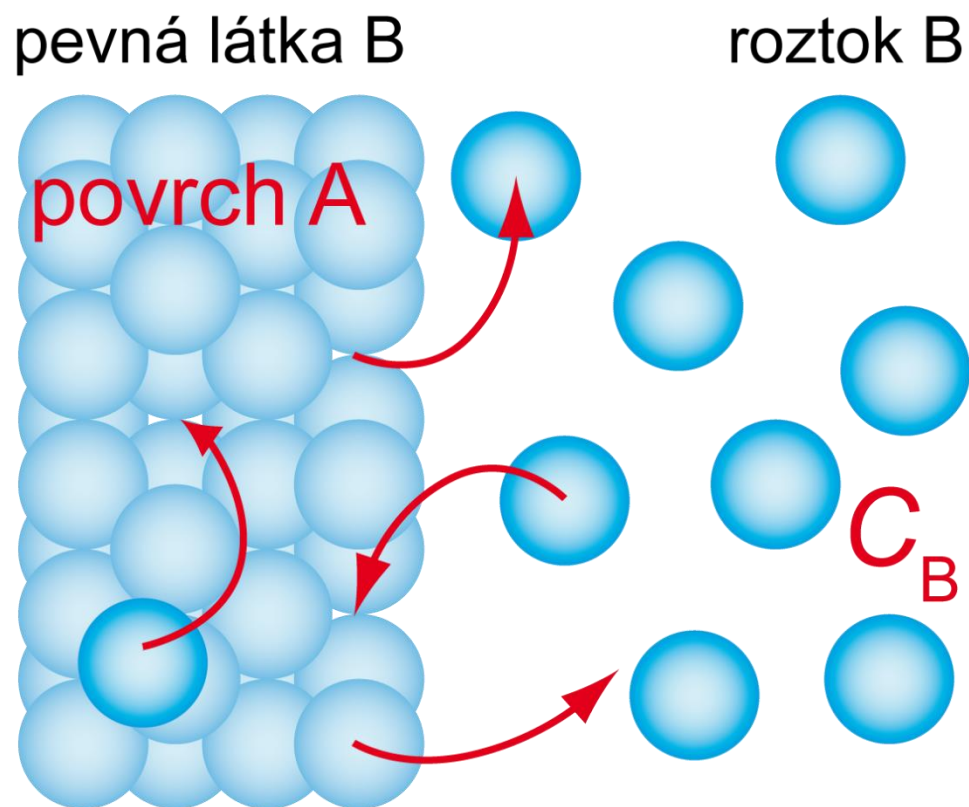
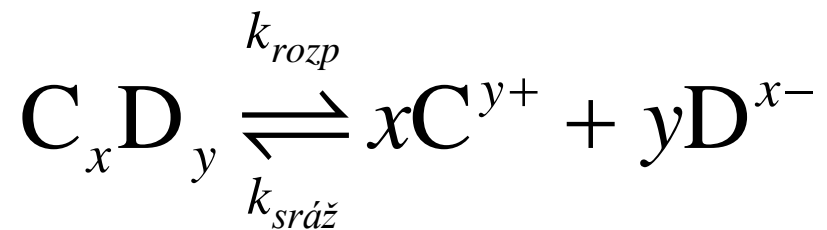
$$\Delta S_{sys} = \Delta^* S_+^\circ$$

vlastní změna entropie vzniku
aktivovaného komplexu

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

změna entropie okolí

Rozpouštění a srážení



$$r_{\text{rozp}} = Ak_{\text{rozp}}$$

$$r_{\text{sráž}} = Ak_{\text{sráž}} a_{\text{C}}^x a_{\text{D}}^y$$

$$r_{\text{výsledný}} = Ak_{\text{rozp}} - Ak_{\text{sráž}} a_{\text{C}}^x a_{\text{D}}^y$$

za rovnováhy

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

Rozpouštění a srážení

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

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

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

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