Cvičení 12

1. Najděte řešení diferenciální rovnice popisující reakci $A + B \rightarrow C$.

   Řešení:

   Předpokládejme, že časový přírůstek vznikající komponenty C a je popsán rovnicí:

   $\frac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t} = k([A]_0 - [C])([B]_0 - [C])$, kde index 0 u molární koncentrace komponenty značí její počáteční hodnotu. Ze struktury rovnice plyne, že jde o reakci prvého řádu vzhledem ke komponentám A a B, zatímco výsledný řád reakce vzhledem ke komponentě C je klasifikován jako druhý. Použijeme-li zjednodušující označení c = [C], a_0 = $[A]_0$ a b_0 = $[B]_0$, můžeme řešení výchozí rovnice zapsat v následujících tvarech:

   $$t = \frac{1}{k(a_0 - b_0)} \ln \frac{1 - c/a_0}{1 - c/b_0} \quad \text{pro } a_0 \neq b_0 \qquad \text{a} \qquad t = \frac{1}{ka_0} \frac{c/a_0}{1 - c/a_0} \quad \text{pro } a_0 = b_0.$$

2. Odvoďte výraz pro teplotní derivaci ln k, kde k je kinetický koeficient.

   Řešení:

   Vyjdeme z rovnice $k = \nu e^{-\frac{E_a}{RT}}$, jejímž logaritmováním získáme rovnici:

   $\ln k = \ln \nu - E_a / RT$. Předpokládáme-li nezávislost ν a E_a na teplotě, obdržíme pro časovou derivaci ln$k$: $\frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d}t} = \frac{E_a}{RT^2}$.

3. Odvoďte vztah mezi ekvivalentní teplotou a kritickou dobou působení.

   Řešení:

   Hledáme takové operační časy t_T, které při různých teplotách vedou ke stejné redukci koncentrace látky, vyjádřené například stejným poměrem $c/c_0 = \exp(-kt_T)$. Prakticky to znamená, že také $kt_T = \ln(c_0/c)$ musí být konstantní. Dosadíme-li do této rov. za k výraz z rovnice $k = \nu e^{-\frac{E_a}{RT}}$, získáme výraz:

   $$\nu e^{-\frac{E_a}{RT}} t_T = \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) \quad \text{a jeho úpravou pak:} \quad t_T = \frac{1}{\nu} \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) e^{\frac{E_a}{RT}}$$

   Logaritmováním a úpravou dostáváme:

   $$RT \ln \frac{t_T}{\frac{1}{\nu} \ln\left(\frac{c_0}{c}\right)} = E_a$$. Z této rovnice vyjádříme vztah pro T:

   $$T = -\frac{E_a}{R} \ln \frac{t_T}{\frac{1}{\nu} \ln\left(\frac{c_0}{c}\right)} = -\frac{E_a}{R} \ln t_T + \frac{E_a}{R} \ln\left[\frac{1}{\nu} \ln\left(\frac{c_0}{c}\right)\right] = -K_s \ln t_T + q$$

   Tato rovnice ukazuje, že *ekvivalentní teplota T* klesá jako logaritmická funkce s rostoucí *kritickou dobou* působení.

4. Najděte inflexní bod na logistické funkci ve tvaru, v jakém se používá k popisu reálných růstových křivek.
   Řešení:

   Vypočtěme nejprve první derivaci funkce z rovnice $P(t) = \dfrac{KP_0 e^{rt}}{K + P_0(e^{rt} - 1)}$:

   $\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \dfrac{Are^{-rt}}{\left(Ae^{-rt} + B\right)^2}$, kde $A = (K - P_0)/(P_0 K)$ a $B = 1/K$, dalším derivováním podle t:

   $$\frac{\mathrm{d}^2 P}{\mathrm{d}t^2} = \frac{Ar^2 e^{-rt}}{\left(Ae^{-rt} + B\right)^4}\left[-\left(Ae^{-rt} + B\right)^2 + 2Ae^{-rt}\left(Ae^{-rt} + B\right)\right]$$

   Nulový bod této rovnice dává výraz pro čas v inflexním bodě: $t_i = \ln(A/B)/r$ a pro příslušnou hodnotu funkce $P_i = 1/(2B) = K/2$.

5. Charakterizujte detailní vlastnosti Korfovy růstové funkce.
   Řešení:

   Derivací Korfovy rovnice podle času $P = Ae^{-bt^{-c}}$ získáme rovnici:

   $\dfrac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = bcPt^{-(c+1)} = f_r f_k$ ukazující, že Korfova rovnice je pro nezáporné veličiny rostoucí funkce (je to dáno rostoucí funkcí $f_r = bcP$), ale s rostoucím časem přírůstek klesá (je to dáno klesající mocninnou funkcí $f_k = t^{-(c+1)}$.

   Inflexní bod se získá jako nulový bod druhé derivace Korfovy funkce podle času, čas odpovídající tomuto stavu je dán rovnicí: $t_i = \left[bc/(c+1)\right]^{1/c}$, hodnota funkce: $P_i = A\exp\left(-\dfrac{c+1}{c}\right)$. Asymptotická hodnota P hodnota pro $t \to \infty$ je A, relativní hodnota funkce v inflexním bodě je $\dfrac{P_i}{A} = \exp\left(-\dfrac{c+1}{c}\right)$, kvantily $P/A = m/n$ nastávají při čase $t_{mn} = \left[b/\ln(n/m)\right]^{1/c}$.

Literatura ke kapitole 12

Daniels, F., Alberty, R.A.: Physical Chemistry. J. Wiley & Son, Inc., New York 1987, 944 s.
Friš, S.E., Timoreva, A.V.: Kurs fysiky I. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1953, 376 s.
Halliday, D.,Resnick, R., Walker, J.: Fyzika. Část 2. Mechanika – Termodynamika. VUTIUM/PROMETHEUS, Praha 2000, s. 385-409, 496-576.
Horák, Z., Krupka, F., Šindelář, V.: Technická fysika. SNTL, Praha 1960. 1435 s.
Kalčík, J.: Technická termodynamika. Nakladatelství ČSAV, Praha 1960, 514 s.
Kodíček, M., Karpenko, V.: Biofysikální chemie. Academia, Praha 2000, 337 s.
Kvasnica, J.: Termodynamika. SNTL, Praha 1965, 394 s.
Kvasnica, J.: Statistická fyzika. Academia, Praha 1983, 314 s.
Li, Feng-ri; Zhao, Bao-Dong; Su, Gui-lin: A derivation of the generalized Korf growth equation and its application. Journal of Forestry Research 11 (2000), 81-88.