

FYZIKA DĚJŮ A PROCESŮ

XII. Změny a vývoj systémů



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 fyziky 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 fyzika. SNTL, Praha 1960. 1435 s.**
- Kalčík, J.: Technická termodynamika. Nakladatelství ČSAV, Praha 1960, 514 s.
- Kodíček, M., Karpenko, V.: Biofyzikální 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.

Chemická kinetika

- chemické reakce probíhají velmi různými rychlostmi (celá léta x nadzvukové rychlosti u hoření)
- základní informací v chemické kinetice je kromě času ještě koncentrace látky c a rychlost její změny v čase dc/dt

Chemická rovnice: $A + mB \rightarrow AB_m$ (m – látkové množství – počet molů)

Časové změny koncentrace jednotlivých komponent v látce se vyjádří:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{m} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[AB_m]}{dt}$$

Chemická kinetika

kinetické rovnice 1. řádu

- rychlost změny jednotlivých komponent v látce závisí na jejich koncentraci
- tato závislost se nazývá kinetickou rovnicí reakce
- nejdůležitější vlastností této rovnice je řád reakce:

Je dána chemická rovnice: $A + B \rightarrow C$.

Časový průběh vývoje koncentrace komponenty A je popsán rovnicí:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^i[B]^j \quad (1), \text{ kde } i > j; i, j \text{ jsou celá čísla a } k \text{ je reálné číslo}$$

- hodnoty i určují řád reakce podle komponenty A
- pokud položíme $[A] = c$ a $i = 1 \Rightarrow j = 0$, potom rovnice (1) přejde do tvaru:

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (2) - \text{kinetická rovnice 1. řádu, kde}$$

k - kinetický parametr – měřítko rychlosti reakce

c - koncentrace komponenty

Chemická kinetika

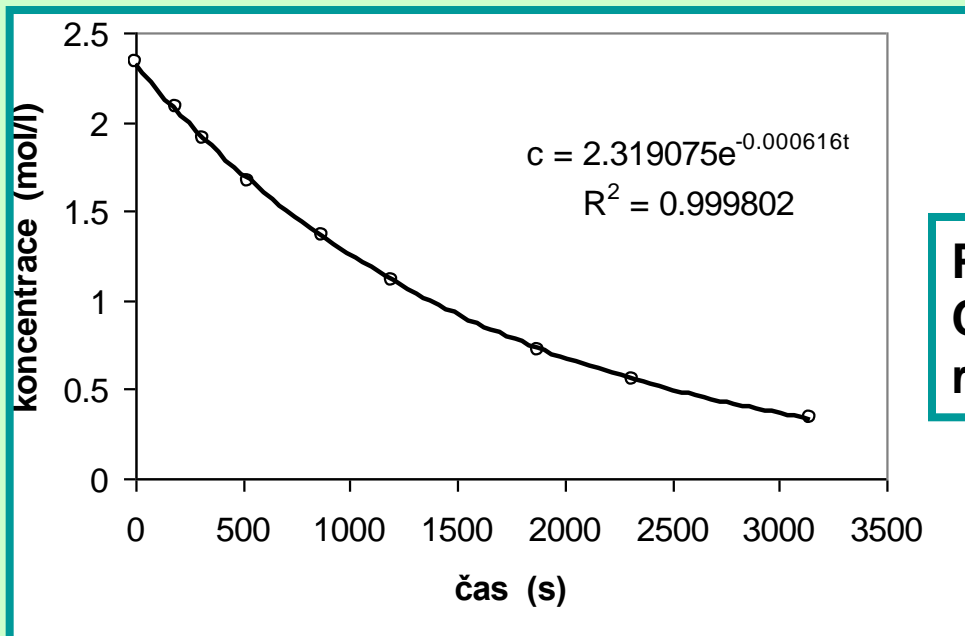
kinetické rovnice 1. řádu

- integrací (2) získáme $c = c_0 e^{-kt}$ (3) - **odvodit**, kde c_0 – počáteční koncentrace komponenty

- po dosazení $c = c_0 / 2$ do (3) obdržíme poločas reakce $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ - **odvodit**

- doba za kterou klesne počáteční koncentrace na polovinu

Exponenciální pokles koncentrace:



Pokles koncentrace N_2O_5 v roztoku CCl_4 (tetrachlormethan) v důsledku rozkladu (Daniels, Alberty, 1961)

Chemická kinetika

příklad kinetické rovnice 2. řádu

Je dána chemická rovnice: $A + B \rightarrow C$.

Časový přírůstek komponenty C je popsán rovnicí:

$$\frac{d[C]}{dt} = k([A_0] - [C])([B_0] - [C]) \quad (4) \text{ - index „0“ značí počáteční koncentraci}$$

- reakce 1. řádu vzhledem ke komponentám A a B ale reakce 2. řádu vzhledem k C

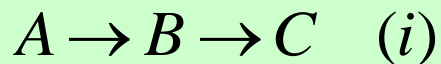
- zjednodušující označení $c = [C]$, $a_0 = [A_0]$ a $b_0 = [B_0]$

- potom řešení (4) je:

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

Řetězení chemických reakcí

- tak jako dochází k řetězení chemických reakcí, dochází i k řetězení jejich popisu prostřednictvím diferenciálních rovnic
- příkladem je spojení dvou následných reakcí:



- v první reakci se mění komponenta A na B s kinetickým parametrem k_1
- v druhé reakci se mění komponenta B na C s kinetickým parametrem k_2
- matematický popis reakce diferenciálními rovnicemi:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (a) \qquad \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (b) \qquad \frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (c)$$

s počátečními podmínkami: $[A_0] > 0$, $[B_0] = 0$, $[C_0] = 0$

Řešení:

(a) v integrálním tvaru: $[A] = [A_0]e^{-k_1t} \quad (a')$

- po dosazení (a') do (b): $[B] = \frac{k_1[A_0]}{k_2 - k_1} [e^{-k_1t} - e^{-k_2t}] \quad (b')$

- součet látkových komponent z (i) se zachovává, pak:

$$[C] = [A_0] - [A] - [B] = [A_0] \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1t} - k_1 e^{-k_2t}) \right] \quad (c')$$

Řetězení chemických reakcí

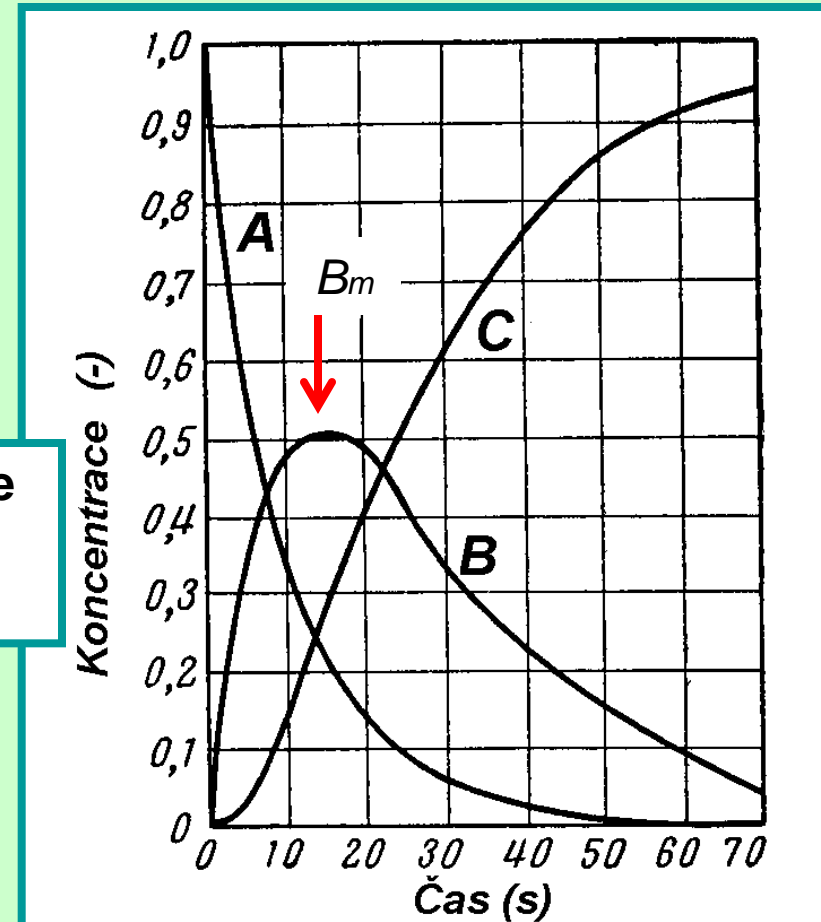
Obr. Koncentrace komponent v závislosti na čase:

- koncentrace komponenty **B** nabývá maxima v čase $t_{Bm} = \frac{1}{k_1 - k_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (d)$
- po dosazení (d) do (b') je max. koncentrace **B**:

$$[B_{\max}] = [A_0] \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}}$$

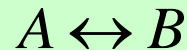
Průběh koncentrace komponent. Reakce podle rov. s počátečními podmínkami a $[A_0] = 1$;
 $k_1 = 0,1 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0,05 \text{ s}^{-1}$

$$t_{Bm} = 13,86 \text{ s a } [B_{\max}] = 0,5.$$



Zvratné reakce

- reakce probíhající v obráceném směru než výchozí reakce. Příklad:



- probíhá reakce, kdy komponenta A se mění s kinetickým parametrem k_1 v komponentu B a zároveň reakce kdy komponenta B se mění v komponentu A s kinetickým parametrem k_2

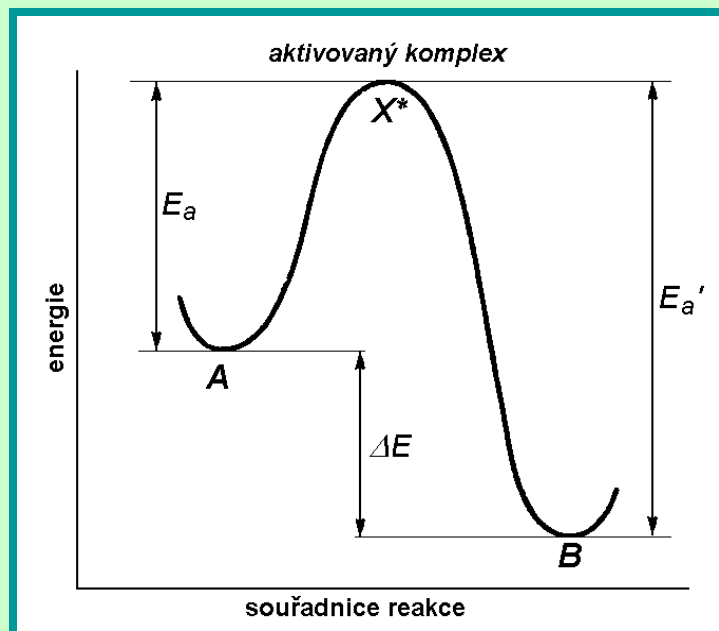
- diferenciální rovnice popisující průběh reakcí: $\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B]$

- rovnice nabývá zvláštního významu ve stavu rovnováhy, kdy $d[A]/dt = d[B]/dt = 0$ a pro poměr rovnovážných koncentrací obou komponent ($[B_r]$ a $[A_r]$) platí:

$$\frac{[B_r]}{[A_r]} = \frac{[A_0] - [A_r]}{[A_r]} = \frac{k_1}{k_2} = K, \text{ kde } K \text{ je rovnovážná konstanta}$$

- poslední dvě uvedené rovnice vyjadřují princip dynamické rovnováhy

Arrheniova rovnice

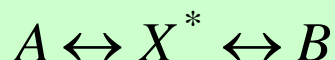


Arrhenius našel empirickou rovnici pro teplotní závislost kinetických parametrů chemických reakcí k vyjádřenou v nejjednodušší podobě ve tvaru:

$$k = \nu e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

kde ν - frekvenční faktor (s^{-1}), E_a - aktivační energie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R - molární plynová konstanta ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) a T - absolutní teplota
- znalost charakteristických veličin dané reakce (E_a a ν) umožňuje určovat velikost kinetického parametru pro různé teploty reakce

- chemická reakce je proces spojený s vnitřní restrukturalizací reagujících komponent
- tato restrukturalizace je spojena se změnami vnitřní energie komponent; také je nazývána tvorbou aktivačního komplexu X^* - mezistupně mezi komponentami A a B:



Teplotně aktivované procesy

- aktivační energie - energie potřebná k tvorbě aktivačního komplexu
 - celý proces přechodu z komponenty *A* do komponenty *B* se dá schematicky popsat v grafu, kde na ose „*x*“ se vynáší „souřadnice změny“ a na ose „*y*“ energie měněného útvaru – viz obr.
 - stavy *A* a *B* odpovídají lokálním minimům energie
 - mezi *A* a *B* - alespoň jeden stav s maximální energií – tzv. aktivovaný komplex
 - komponenta *B* - stabilní stav s nejnižší energií
 - komponenta *A* - pouze metastabilní, je na energetické hladině o ΔE vyšší než *B*
- ⇒ při stejném frekvenčním faktoru je poměr kinetických parametrů přímé a zpětné reakce:

$$\frac{k_{AB}}{k_{BA}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad \text{- odvodit}$$

- s rostoucí teplotou klesá poměr obou kinetických parametrů, ale jejich hodnota roste podle Arrheniovy rovnice s rostoucí teplotou v obou případech
- rychlost změny kinetického parametru se změnou teploty se nejčastěji vyjadřuje prostřednictvím upravené Arrheniovy rovnice:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Křivky přežití

aplikace kinetických rovnic

- kinetická rovnice prvního řádu nachází velké uplatnění v řadě popisů jevů – např. exponenciální pokles amplitudy tlumených kmitů s dekrementem útlumu δ :

$$x(t) = Ae^{-\delta t} \sin(\tilde{\omega}t + \varphi) = Ae^{-\frac{t}{\tau}} \sin(\tilde{\omega}t + \varphi) , \delta \text{ zde plní funkci kinetického parametru}$$

$$\tau = \frac{1}{\delta} - \text{časová konstanta tlumení}$$

- časový úsek, na němž dojde ke snížení amplitudy kmitů na hodnotu e-krát menší

- analogická definice poločasu reakce - doba za níž amplituda kmitů klesne na polovinu výchozí hodnoty - **odvodit:**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\delta} = \tau \ln 2$$

- obdobné rovnice, se používají k popisu rozpadu nebo doby života různých produktů, látek, živých organismů – např. rozpadu radioaktivních prvků – viz př. na rozpadový zákon v 11. kap. Fyziky v příkladech – **např. 142/11.32**

Rozpad nuklidů

Poločas rozpadu vybraných nuklidů

Nuklid	Typ rozpadu	Poločas rozpadu (s)
--------	-------------	---------------------

^{37}Ca	β^+	0,175
^{37}K	β^+	1,23
^{16}N	β^-	7,2
^{19}Ne	β^+	17,2
^{220}Fr	α	27,5
^{53}Fe	β^+	511
^{42}K	β^-	44600
^{198}Au	β^-	$2,32 \cdot 10^5$
^{222}Rn	α	$3,3 \cdot 10^5$
^{131}I	β^-	$6,97 \cdot 10^5$
^{32}P	β^-	$1,24 \cdot 10^6$

^{60}Co	β^-	$3,15 \cdot 10^7$
^3H	β^-	$3,87 \cdot 10^8$
^{90}Sr	β^-	$8,86 \cdot 10^8$
^{137}Cs	β^-	$9,53 \cdot 10^8$
^{226}Ra	α	$5,05 \cdot 10^{10}$
^{14}C	β^-	$1,81 \cdot 10^{11}$
^{239}Pu	α	$7,69 \cdot 10^{11}$
^{233}U	α	$5,13 \cdot 10^{12}$
^{235}U	α	$2,24 \cdot 10^{16}$
^{238}U	α	$1,42 \cdot 10^{17}$

Křivky přežití mikroorganismů

- uvedený mechanismus popisu rozpadu a doby života se rovněž používá k popisu přežití souboru organismů nebo látek v definovaných podmínkách
- místo kinetického parametru k se používá veličina DRT (decimal reduction time):

$$D = \ln(10)/k = \ln(10)\tau$$

- délka časového úseku, v jehož průběhu klesne koncentrace jedinců v daném prostředí a za daných podmínek o jeden řád (na desetinu původního počtu)
- v oblasti medicíny a potravinářství při sterilizaci potravin dochází ke snížení o několik D
- při sterilizaci potravin se používají procedury s 12 D - snižují obsah patogenních mikroorganismů o 12 řádů
- závislost přirozeného logaritmu koncentrace organismů na době působení je tzv. „přímka přežití“

Křivky přežití mikroorganismů

zobecnění - aplikace Arrheniovy rovnice

- nyní hledáme takové operační časy t_T (kritickou dobu působení), které při různých teplotách vedou ke stejné redukci koncentrace látky c/c_0
- je tedy $c/c_0 = \text{konst.} = \exp(-kt_T) \Rightarrow kt_T = \ln(c_0/c)$ je také konstantní

Křivky přežití mikroorganismů

zobecnění - aplikace Arrheniovy rovnice

Do poslední rovnice dosadíme za k z Arrheniovy rovnice:

$$kt_T = \nu e^{-\frac{E_a}{RT}} t_T = \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) \Rightarrow t_T = \frac{1}{\nu} \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) e^{\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow E_a = RT \ln \frac{t_T}{\frac{1}{\nu} \ln\left(\frac{c_0}{c}\right)} \Rightarrow$$

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

- rovnice pro vztah teploty a doby ohřevu při termoinaktivaci (v případě enzymů a mikroorganismů) resp. při destrukci (v případě pozitivních komponent, např. vitaminů)
- termoinaktivací dochází ke konzervaci ohřevem

Aplikace Arrheniovy rovnice

(pokračování)

- ekvivalentní teplota T (tj. teplota, při níž dochází ke stále stejnému úbytku koncentrace látky) klesá jako logaritmická funkce s rostoucí kritickou dobou působení t_T
- směrnice závislosti T na t_T , ($K_s = E_a/R$) závisí na příslušném mechanismu redukce (E_a), ale nezávisí na hladině redukce (c_0/c)
- konstantní člen q závisí nejen na příslušném mechanismu redukce (E_a), ale i na hladině redukce (c_0/c):
$$q = \frac{E_a}{R} \ln \left[\frac{1}{\nu} \ln \left(\frac{c_0}{c} \right) \right]$$
- s rostoucím poměrem c_0/c roste hodnota q a tedy i teplota redukce odpovídající stejné hladině působení

Růstové křivky - RK

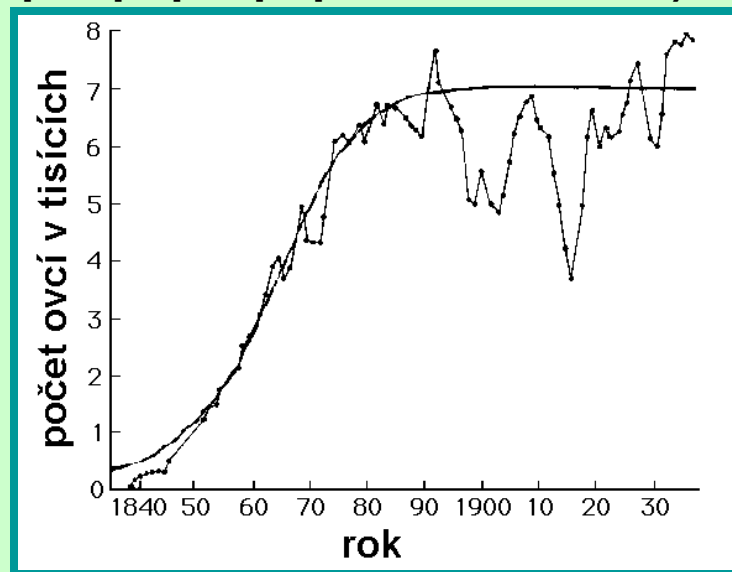
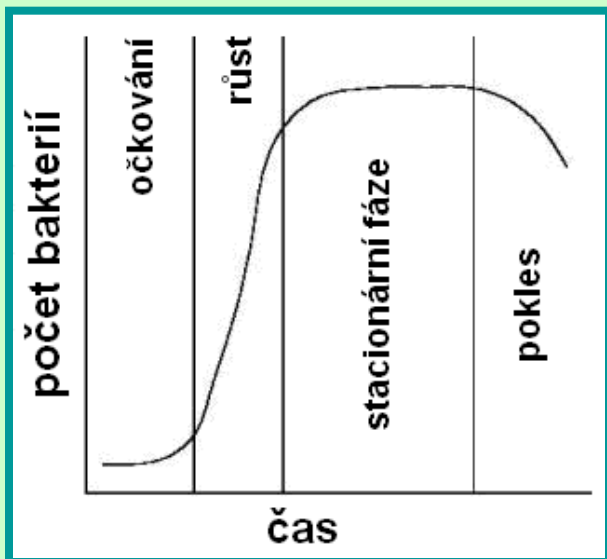
- závislosti popisující časový vývoj systémů
- jsou založeny na pozorování (empirické)
- fáze RK: rostoucí, stacionární, popř. pokles

Příklady – viz grafy:

1) Růst kolonie bakterií po jejich naočkování do substrátu

2) Vývoj počtu ovcí v jižní Austrálii - sigmoidální RK

- RK pouze s růstovou a stacionární částí se označují jako sigmoidální – lze je popsat logistickou funkcí P (ta byla navržena pro popis populačního růstu)

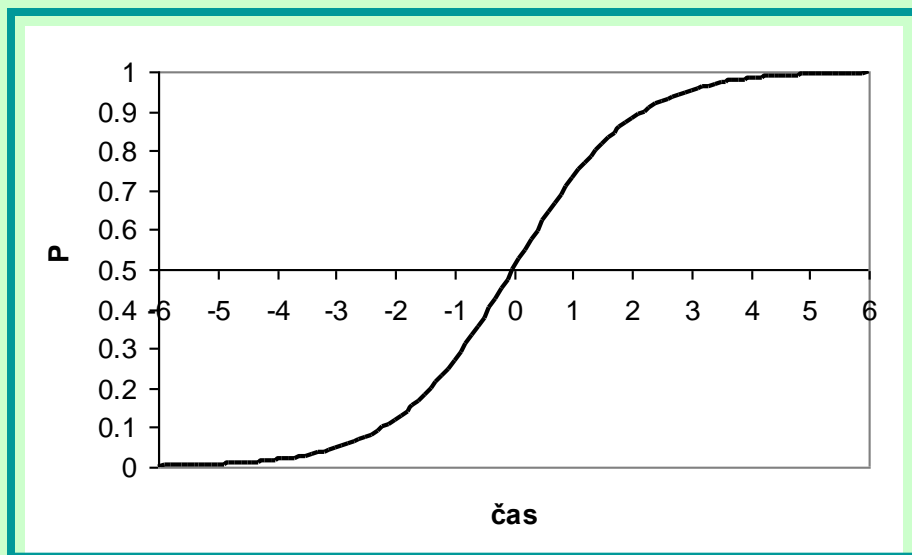


Logistická funkce

- $P(t)$ je definována pro všechna $t \in \mathbb{R}$
- prakticky ale stačí používat $t \in \langle -6, 6 \rangle$

Platí: $P(t) = \frac{1}{1 + e^{-t}}$ a $\frac{dP}{dt} = \frac{e^{-t}}{(1 - e^{-t})^2} = P(t)[1 - P(t)] = P(t)P(-t),$

neboť platí rovnost $1 - P(t) = P(-t)$



- teoretický průběh je uveden se záporným časem a symetrií kolem bodu $[0; 0,5]$
- důležité je asymptotické chování pro malé a vysoké hodnoty času, kde se hodnota derivace funkce podle času blíží nule

Logistická funkce

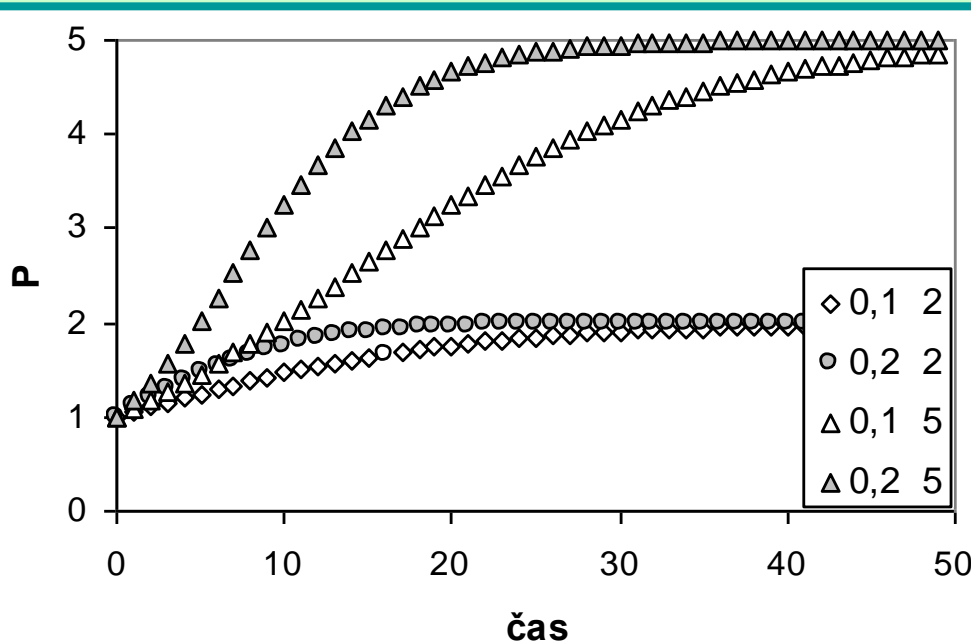
(praktický tvar)

- k popisu růstu se používá logistická funkce v praktickém tvaru:

$$\frac{d(P/K)}{dt} = r \frac{P}{K} \left(1 - \frac{P}{K}\right),$$

kde r - rychlost růstu a K - dosažitelná kapacita – viz obr.

- pro $P(0) = P_0$ je řešením rovnice $P(t) = \frac{KP_0 e^{rt}}{K + P_0(e^{rt} - 1)}$



- tato rovnice popisuje růst z počáteční hodnoty P_0 , na konečnou hodnotu K pro nekonečný čas

Přehled růstových funkcí

Růstových funkcí je celá řada:

Přehled růstových funkcí používaných k popisu přírůstků v lesních porostech (Li Feng-ri a kol. 2000)

Název rovnice	Základní tvar	Složky	
		Růst	Pokles
Logistická L	$P = \frac{A}{1 + ce^{-bt}}$	$\frac{bc}{A} P^2$	e^{-bt}
Mitscherlichova M	$P = A(1 - ce^{-bt})$	Abc	e^{-bt}
Gompertzova G	$P = Ae^{-be^{-ct}}$	bcP	e^{-ct}
Chapman-Richardsova RC	$P = A(1 - e^{-bt})^c$	$\frac{1}{A^c} bcP^{\frac{c-1}{c}}$	e^{-bt}
Korfova K	$P = Ae^{-bt^{-c}}$	bcP	$t^{-(c+1)}$

Cvičení

1. Najděte řešení diferenciální rovnice popisující reakci $A + B \rightarrow C$.
2. Odvod'te výraz pro teplotní derivaci $\ln k$, kde k je kinetický koeficient.
3. Odvod'te vztah mezi ekvivalentní teplotou a kritickou dobou působení.
4. Najděte inflexní bod na logistické funkci ve tvaru v jakém se používá k popisu reálných růstových křivek.
5. Charakterizujte detailní vlastnosti Korfovy růstové funkce.