

Teoretické základy chemie životního prostředí

Pavel Kuráň, Pavel Janoš



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Struktura

1. Chemické rovnováhy:

- pojem chemické rovnováhy, termodynamické základy
- rovnováhy v roztocích (kapalná fáze): acidobazické, komplexotvorné, oxidačně-redukční aj.
- hlavní a vedlejší rovnováhy, složitější systémy, distribuční diagramy
- rovnováhy na fázových rozhraních – principy a aplikace na vybrané environmentální systémy (akvatický systém, půdní komplex), vybrané nástroje pro geochemické modelování (GWB)

2. Reakční kinetika

- reakční rychlost, rychlostní rovnice
- katalýza, fotokatalýza
- kinetika sorpčních procesů, rychlost určující krok, intra- a extra-partikulární difuze, rychlostní rovnice pseudo-prvního, pseudo-druhého a n-tého řádu, metody stanovení kinetických konstant

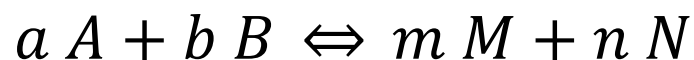
3. Transportní jevy

- rovnice proudění, transportní rovnice, chemický transportní model
- základní hydrodynamické vztahy, fyzikální a chemické děje ovlivňující transport

Chemické rovnováhy

Chemická rovnováha a rovnovážná konstanta

Pojem chemické rovnováhy lze zavést pomocí Guldberg-Waagova zákona působení hmoty (aktivního působení hmot):



$$\begin{aligned}v_1 &= k_1 [A]^a [B]^b \\v_2 &= k_2 [M]^m [N]^n \\v_1 &= v_2\end{aligned}$$

$$K = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b}$$

Tento koncept není zcela korektní, mj. proto, že koeficienty v rychlostí rovnici nemusí odpovídat stechiometrickým koeficientům.

Termodynamická rovnovážná konstanta

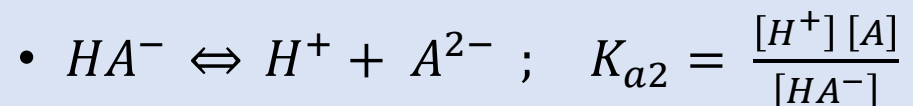
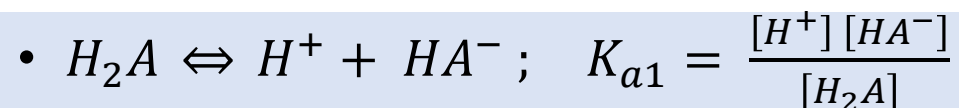
$$(K)_a = \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^a a_B^b} = K \frac{\gamma_M^m \gamma_N^n}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T \Delta S^0 = -RT \ln(K)_a$$

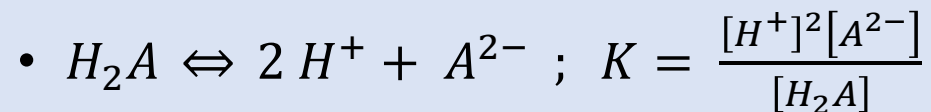
Pojem chemické rovnováhy lze zavést též pomocí chemických potenciálů

Protolytické (acidobazické) a komplexotvorné rovnováhy

Acidobazické reakce jsou většinou formulovány jako reakce *disociační* (odštěpování protonu), komplexotvorné reakce jsou obvykle formulovány jako reakce *asociační* (tvorba komplexu). Je však možný i jiný přístup.

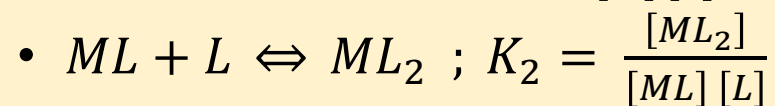
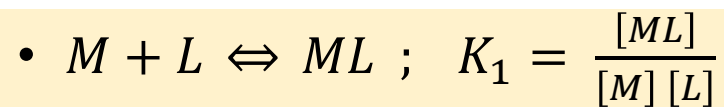


- možno formulovat též:

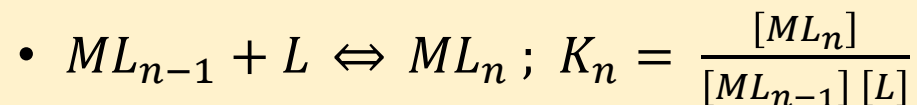


Platí:

$$K = K_{a1} K_{a2}$$

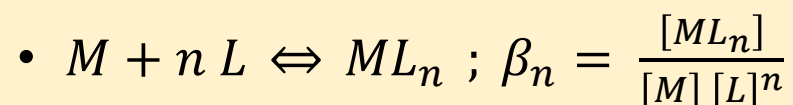


- ... atd.



-

- Opět lze napsat souhrnnou rovnici:



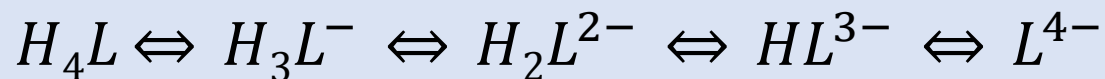
Platí:

$$\beta_n = \prod K_i$$

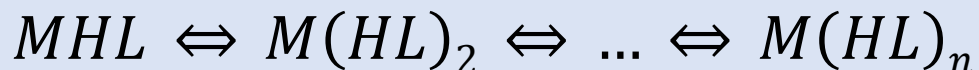
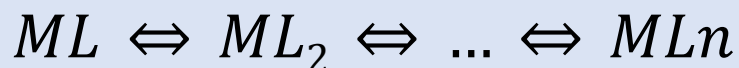
Vedlejší reakce a podmíněné konstanty stability

- Pojem **podmíněné** konstanty stability (*conditional, effective*) zavedl G. Schwarzenbach (1957) pro vyjádření vlivu pH (acidobazických rovnováh) na stabilitu komplexů, A. Ringbom (1959) jej rozšířil na další vedlejší (parazitické) reakce.

Komplexon 3 (sodná sůl EDTA) může v závislosti na pH disociovat do různých stupňů:



Za přítomnosti kationtu kovu mohou vznikat komplexy různého typu (náboje vynechány):



a další (např. hydroxokomplexy, smíšené komplexy)

Podmíněná konstanta stability je definována vztahem:

$$\overline{K_{ML}} = \frac{[\overline{ML}]}{[\overline{M}] [\overline{L}]} = K_{ML} \frac{\alpha_{ML}}{\alpha_M \alpha_L}$$

$[\overline{ML}]$ jsou všechny formy kovu vázané do komplexu s ligandem L

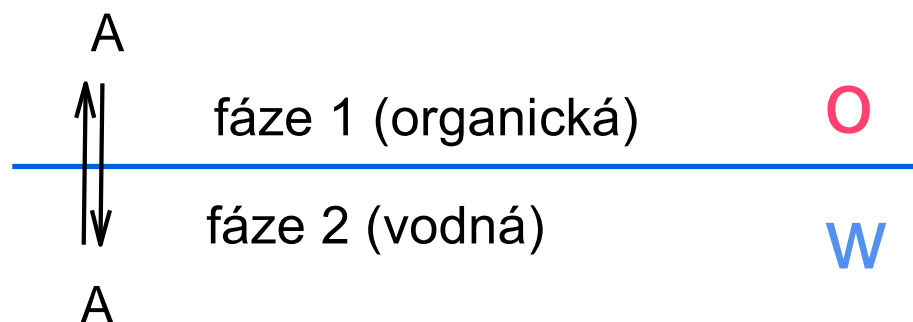
$[\overline{M}]$ jsou všechny formy kovu nevázané do komplexu s ligandem L

$[\overline{L}]$ jsou všechny formy ligandu nevázané do komplexu

α jsou koeficienty vedlejších rovnováh

Distribuce látky A mezi dvě nemísitelná rozpouštědla

Extrakce látky A



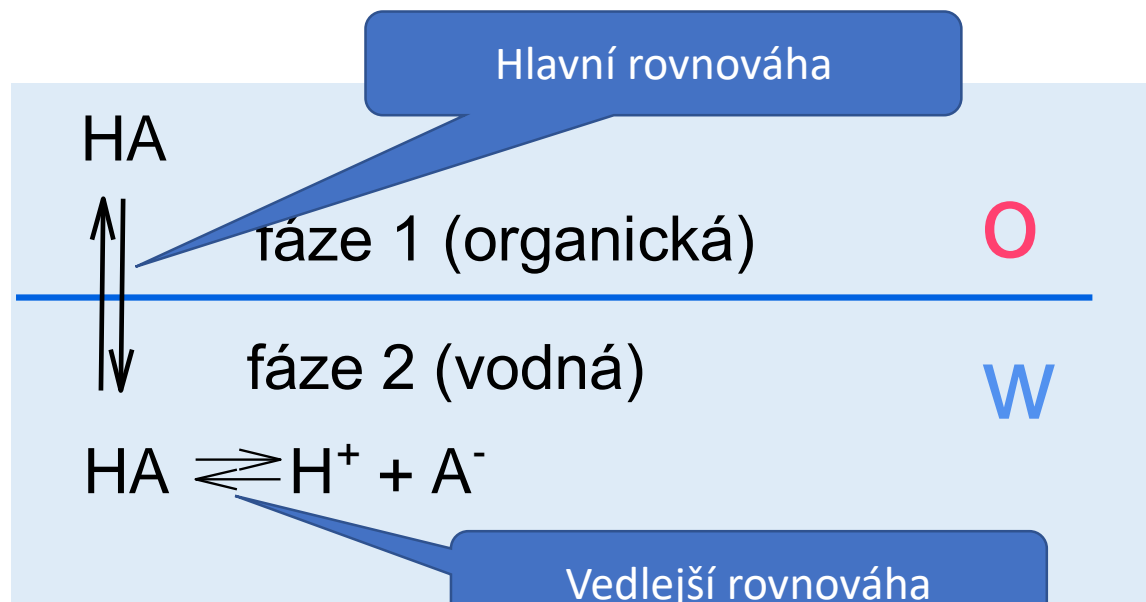
Nernstův rozdělovací zákon

$$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_w}$$

K_D – rozdělovací koeficient

(distribution coefficient,
partitioning coefficient)

Extrakce slabé organické kyseliny



Předpoklad: Přes fázové rozhraní přechází pouze nedisociovaná forma HA

$$K_D = \frac{[HA]_o}{[HA]_w}$$

Kyselina HA podléhá ve vodné fázi disociaci, rovnovážná konstanta příslušné reakce je K_a

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Symbole w označující vodnou fázi jsou vynechány

$$D_A = \frac{c_{A,o}}{c_{A,w}}$$

Distribuční/rozdělovací poměr (distribution ratio)

Bilance:

$$c_{A,w} = [HA]_w + [A^-]_w$$

$$c_{A,o} = [HA]_o$$

$$D_A = \frac{[HA]_o}{[HA]_w \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)} = K_D \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$$

Obecný postup

- Definovat „účelovou funkci“
- Identifikovat hlavní rovnováhu a vedlejší rovnováhy
- Napsat (definovat) rovnovážné konstanty
- Sestavit bilanční rovnice (někdy je vhodné použít rovnici elektroneutality)
- Řešit soustavu rovnic

Další příklady – chromatografie v reverzním systému

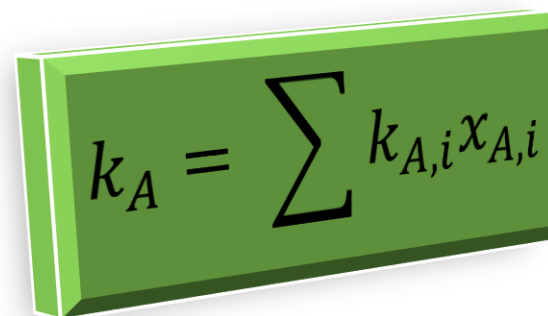
Pro retenční (kapacitní) poměr (faktor) v chromatografii platí:

$$k_A = D_A \frac{V_s}{V_m}$$

S využitím dříve odvozeného vztahu můžeme vyjádřit závislost retence slabé kyseliny na pH ve tvaru:

$$k_A = \frac{V_s}{V_m} K_D \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$$

Při vysokém pH (nízké koncentraci iontů H^+) se poslední člen na pravé straně blíží nule a tedy i retenční poměr je roven nule – organické kyseliny nejsou v disociované formě na reverzních stacionárních fázích zadržovány. Při nízkém pH a tedy vysoké koncentraci iontů H^+ je poslední člen na pravé straně roven jedné. Můžeme zavést veličinu $k_{HA} = V_s K_d / V_m$ zvanou limitní retenční poměr. Pomocí ní můžeme vyjádřit retenční poměr látky koexistující v mobilní fázi ve více formách.


$$k_A = \sum k_{A,i} x_{A,i}$$

Kinetický aspekt

- Odvozený vztah v podstatě říká, že látka existující v několika formách, které jsou v rovnováze, vykazuje takové chování, které je „průměrem“ chování jednotlivých forem.
- Předchozí úvahy byly založeny na pojmu rovnováha.
- Chromatografie je však dynamický proces, kde je rovnováha neustále porušována.
- Je použitý koncept oprávněný?
- Odpověď: Ano, pokud je **rychlost ustavování rovnováh dostatečně vysoká ve srovnání s dobou trvání chromatografické separace**. (Pokud tomu tak není, nechová se látka jako jedinec, tedy netvoří na chromatogramu jeden pík, ale chová se jako směs látek, které vytvoří na chromatogramu více píků.)
- Tento koncept lze zobecnit i na jiné procesy v chemii (např. na titrace) i mimo chemii. Nicméně různé vědní disciplíny přistupují k pojmu rovnováha různým způsobem.

Rychlost chemických reakcí ve vodných roztocích

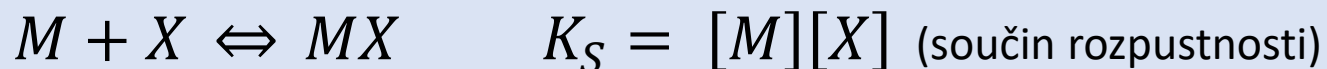
(výměna molekul vody v aquakoimplexech některých kationtů)

Kationt	Rychlostní konstanta (s^{-1})	Poločas reakce (s)
Běžné kationty	$10^7 - 10^{10}$	$\approx 10^{-6} - 10^{-9}$
Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}	$\approx 10^6$	$\approx 10^{-5}$
Ni^{2+}	$\approx 10^4$	$\approx 10^{-3}$
V^{2+}	$\approx 10^2$	$\approx 0,01$
Al^{3+}	$\approx 10^0$	≈ 1
Cr^{3+}	$\approx 10^{-5}$	$\approx 10^4$ (jednotky až desítky hodin)

Viz komplexometrické stanovení chromu, nebo chromatografická separace Cr(III) a Cr(VI)

Podmíněný součin rozpustnosti

Srážení kationtů kovů:



Tvorba komplexu:



Zajímá nás, kolik zůstane kovu v roztoku

Bilance:

$$c_M = [M] + [ML]$$

Koncentrace kovu v roztoku:

$$c_M = \frac{K_S}{[X]} (1 + K[L])$$

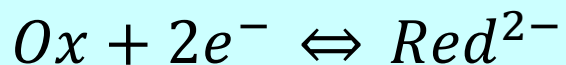
Přidáním komplexotvorného činidla můžeme potlačit srážení iontů kovů – viz maskování v analytické chemii

Potenciál chinhydronové elektrody

Pt elektroda ponořená do roztoku obsahujícího chinhydron

Elektrodová reakce:

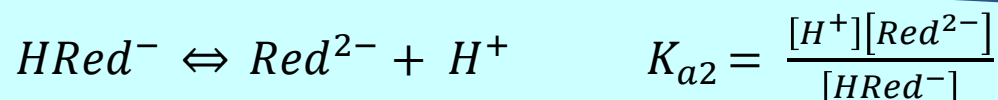
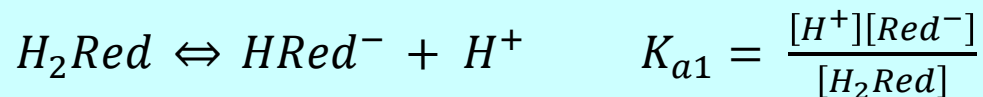
Hlavní rovnováha



Nernst-Petersova rovnice:

$$E = E_f^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ox]}{[Red^{2-}]}$$

Disociace:



Bilance:

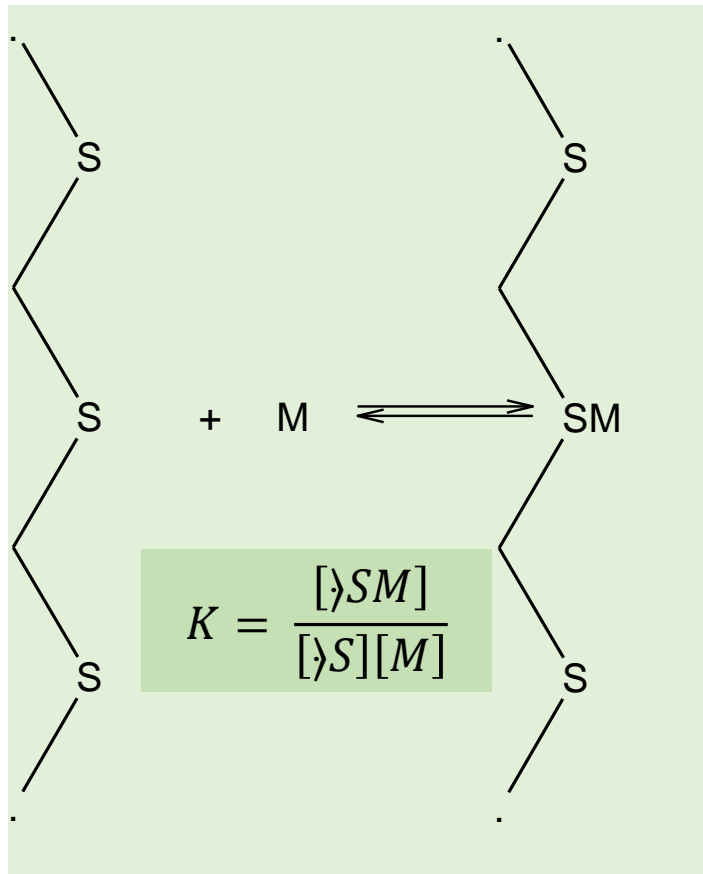
$$c_{CH} = [H_2Red] + [HRed^-] + [Red^{2-}]$$

$$E = E_f^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Ox]}{c_{CH}} - \frac{RT}{2F} \ln K_{a1} K_{a2} + \frac{RT}{2F} \ln ([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2})$$

Vedlejší rovnováhy

Adsorpce

Adsorpce probíhá na aktivních centrech (případně elementárních plochách). Celkový počet aktivních center se během adsorpce nemění.



$$N = [S M] + [S]$$

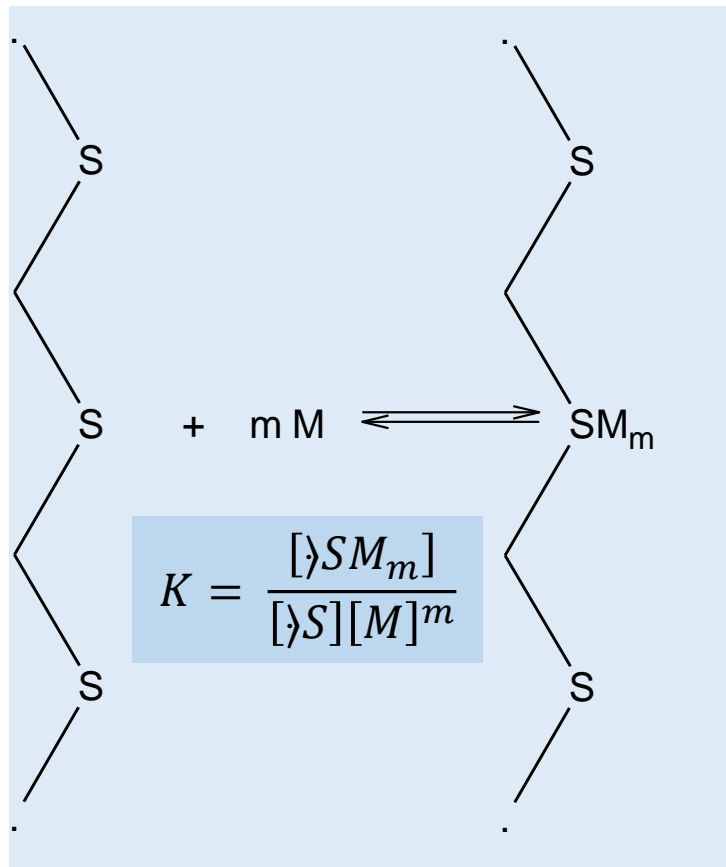
$$[S M] = \frac{NK[M]}{1 + K[M]}$$

Běžnější notace

$$q = q_m \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Langmuirova izoterma

Adsorpce – složitější stechiometrie povrchové reakce



$$N = [SM_m] + [S]$$

$$[SM_m] = \frac{NK[M]^m}{1 + K[M]^m}$$

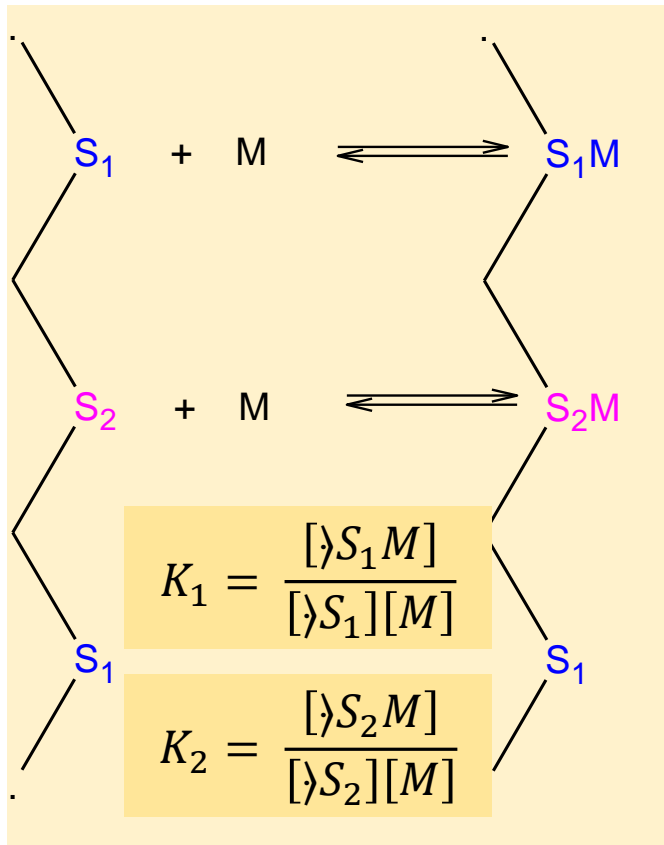
Běžnější notace

$$q = q_m \frac{Kc^m}{1 + Kc^m}$$

Langmuir - Freundlichova izoterma

Adsorpce – více typů aktivních center

Na pevných sorbentech se vlastnosti aktivních center mění spíše spojitě. Tedy i hodnoty K ($\log K$) se mění spojitě podle nějaké distribuční funkce. Místo součtu se použije integrál.



$$N_1 = [S_1M] + [S_1]$$

$$N_2 = [S_2M] + [S_2]$$

Celkové sorbované množství:

$$q = [S_1M] + [S_2M]$$

$$q = \frac{N_1 K_1 [M]}{1 + K_1 [M]} + \frac{N_2 K_2 [M]}{1 + K_2 [M]}$$

Obecněji

$$q = \sum \frac{N_i K_i [M]}{1 + K_i [M]}$$

platí pro **diskrétní** (discrete-site) modely

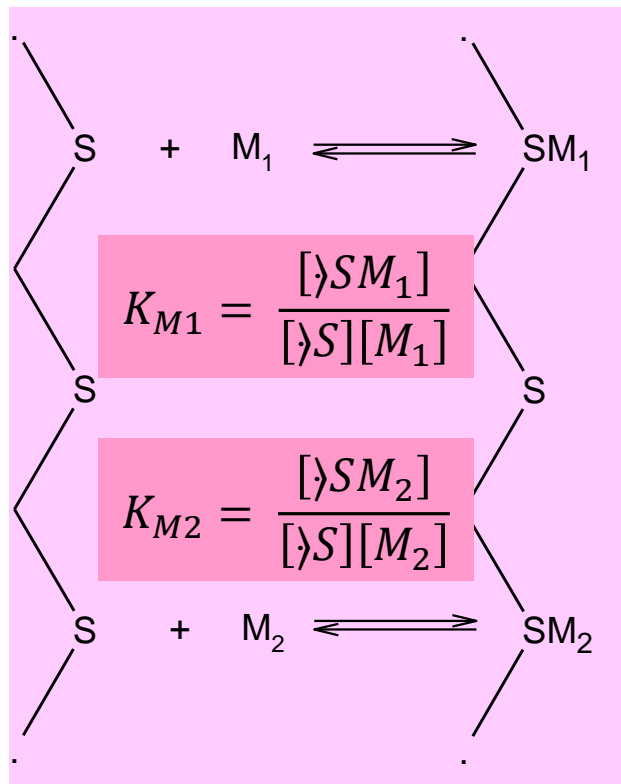
$$q_i = \bar{q}_i(K) dK$$

Hodnoty $\log K$ vykazují často normální rozdělení, které lze popsat Gaussovou rovnicí. Výsledné vztahy ovšem obsahují Gaussovův integrál, který není řešitelný analyticky. Místo Gaussova rozdělení se proto používá Sipsovo rozdělení, které umožňuje integraci.

$$\bar{q}_i(K) = \frac{q_i}{\pi} \frac{\sin(\pi \alpha)}{\frac{K^\alpha}{K_s} + \cos(\pi \alpha) + \frac{K_s}{K^\alpha}}$$

Výsledkem řešení je Sipsova izoterma, formálně identická s Langmuir-Freundlichovou izotermou

Kompetitivní adsorpce



$$N = [\cdot SM_1] + [\cdot SM_2] + [\cdot S]$$

$$[\cdot SM_1] = \frac{NK_{M_1}[M_1]}{1 + K_{M_1}[M_1] + K_{M_2}[M_2]}$$

Obecněji:

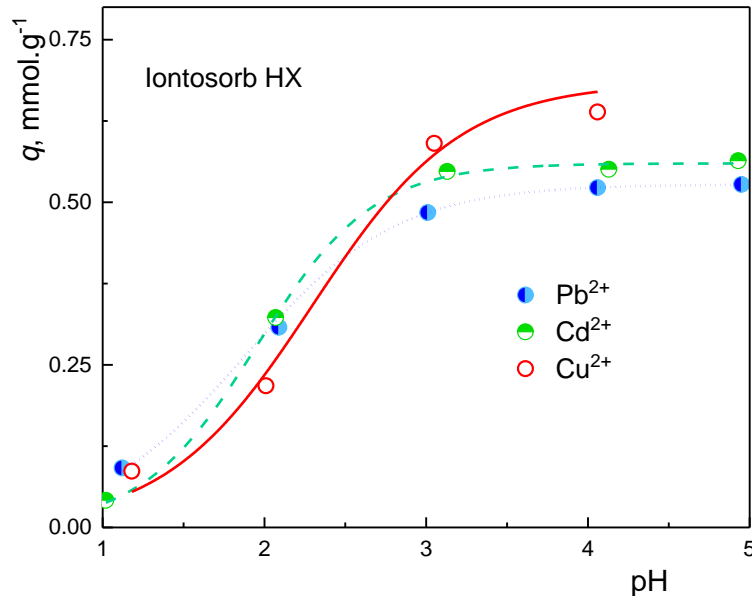
$$q_{Mi} = q_{max} \frac{K_{Mi}c_{Mi}}{1 + \sum K_{Mi}c_{Mi}}$$

Kompetitivní Langmuirova izoterma

Adsorpce – vliv pH

Můžeme považovat za zvláštní případ kompetitivní sorpce, kdy se místo jedné ze sorbovaných látek uvažuje protonizace.

$$N = [>SM] + [>SH] + [>S]$$

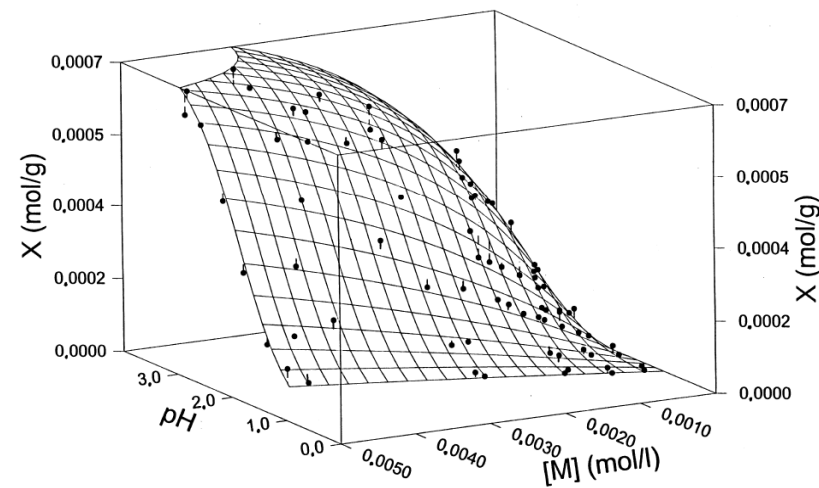


$$[>SM_1] = \frac{NK_M[M]}{1 + K_M[M] + K_H[H]}$$

(zde uvažujeme protonizační konstantu, lze použít i disociační konstantu – vztah bude samozřejmě odlišný)

J. Čížiková et al. / *Reactive & Functional Polymers* 47 (2001) 111–118

115



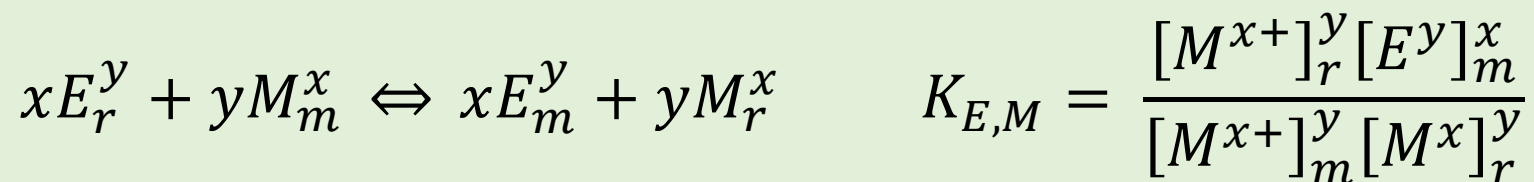
Iontová výměna, iontová chromatografie

Sorpci iontů je možno popsat mechanismem iontové výměny:



R – měnič iontů (resin)

Obecněji:



$K_{E,M}$ - koeficient selektivity

Rozdělovací poměr:

$$D_M = \frac{[M^{x+}]_r^y}{[M^{x+}]_m^y}$$

Bilance – vztah pro kapacitu kolony:

$$Q = y[E^y]_r + x[M^x]_r$$

V chromatografii nastříkujeme malá množství vzoru, tedy místa obsazená kationtem vzorku lze zanedbat (druhý člen na pravé straně rovnice)

Pro kapacitní poměr v chromatografii platí:

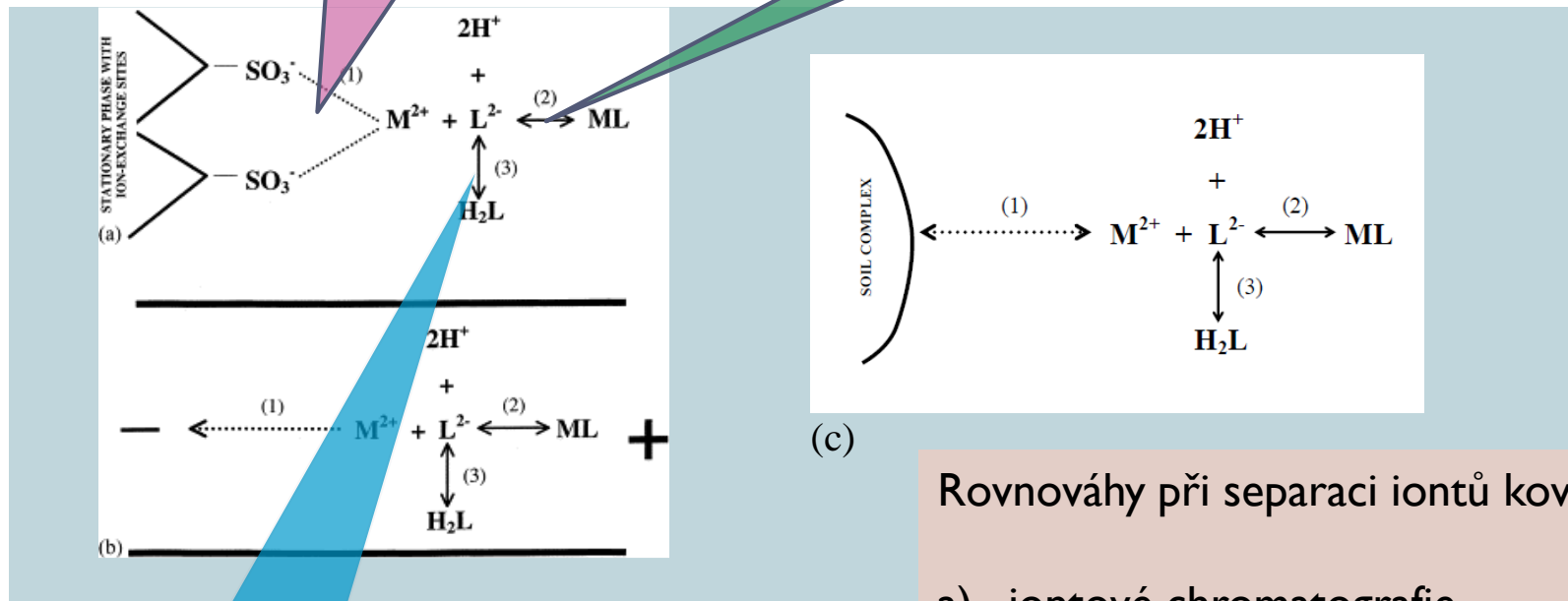
$$k_M = D_M \frac{w}{V_m}$$

$$k_M = \frac{w}{V_m} (K_{E,M})^{\frac{1}{y}} \left(\frac{Q}{y}\right)^{\frac{x}{y}} [E^x]_m^{\frac{-x}{y}} \quad \log k_M = \text{const.} - \frac{x}{y} \log [E^x]_m$$

Primární rovnováha

Sekundární rovnováha

Zobecnění konceptu hlavní a vedlejší rovnováhy



Terciální rovnováha

Rovnováhy při separaci iontů kovů pomocí:

- a) iontové chromatografie,
- b) zónové elektroforézy,
- c) při migraci kovů v přírodě (c).

(1) sorpce iontu kovu M^{2+} , případně přitahování kationtu k opačně nabitě elektrodě – hlavní děj, (2) komplexotvorné rovnováhy iontu kovu a komplexotvorného ligandu L^{2-} , (3) protonace ligandu L^{2-}

Vedlejší rovnováhy v iontové chromatografii

- $M + L \rightleftharpoons ML$; $K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$
- $ML + L \rightleftharpoons ML_2$; $K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$
- ... atd.
- $ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$; $K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$

$$k = \frac{W \sum_{i=0}^n (K_{ML_i}^E)^{\frac{1}{z}} \left(\frac{Q}{z}\right)^{\frac{z-i}{z}} [E^{z+}]^{\frac{i-z}{z}} \beta_i [L]^{z-i}}{V_n \sum_{i=0}^n \beta_i [L]^{z-i}}$$

Uvažujeme-li tvorbu více typů komplexů, pak lze dříve odvozený vztah rozšířit tak, aby zahrnoval jak „pushing“ efekt eluujícího kationtu, ale i „pulling“ efekt komplexotvorného ligandu. Za předpokladu, že při vhodném experimentálním zařízení jsou některé parametry modelu a hlavně koncentrace eluujícího kationtu konstantní, lze uvedený vztah upravit do tvaru:

$$\frac{1}{k} = A(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n)$$

$$\frac{1}{k} = A(1 + \beta_1[L])$$

Broulovovy rovnice:

▶ Tyto vztahy jsou základem metody měření konstant stability s využitím metod iontové chromatografie

Komplexotvorné rovnováhy v iontové chromatografii

Vlevo: měření konstant stability s využitím Broulovy rovnice. Uprostřed srovnání experimentálního chromatogramu s chromatogramem vypočteným pomocí modelu využívajícího Broulovy rovnice. Vpravo: Využití „kineticky inertního“ systému – separace Cr(III) a Cr(VI) na anexové koloně, Cr(III) separován ve formě stabilního aniontového komplexu s CDTA.

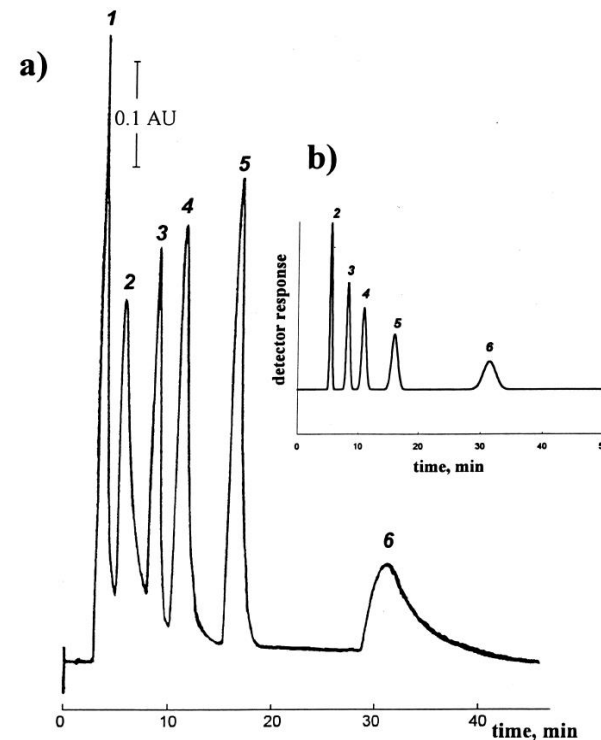
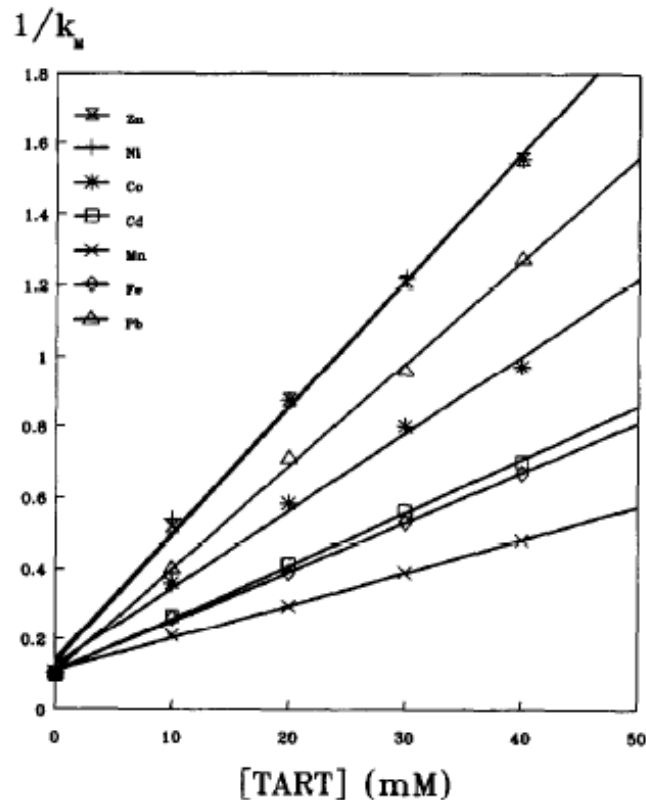
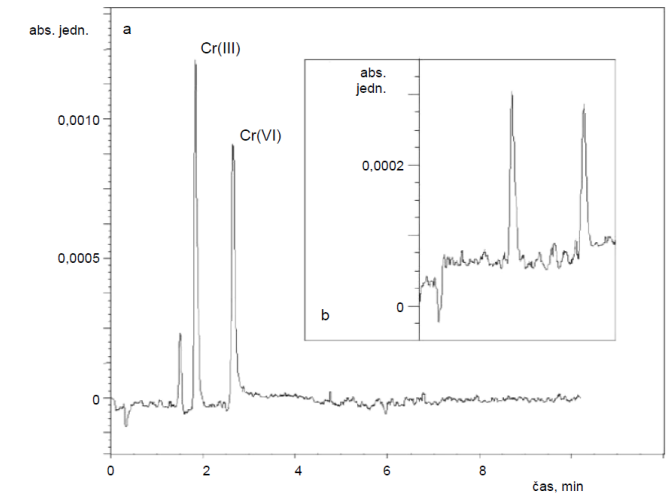


Fig. 5. Separation of the model mixture of cations (0.5 mL each). (a) Experimental chromatogram (from [43]). Column as in Fig. 2, mobile phase 0.15 M NaOH and 0.15 M HIBA (pH 4.97). Photometric detection at 520 nm using post-column derivatization with PAR. (b) Theoretical elution curve calculated from the retention model. 1 = Fe^{3+} , 2 = Cu^{2+} , 3 = Zn^{2+} , 4 = Ni^{2+} , 5 = Co^{2+} , 6 = Pb^{2+} .



Obr. 2. Separace Cr(III) a Cr(VI): a) Separace modelové směsi obsahující 1 mg l^{-1} Cr(III) a 0.01 mg l^{-1} Cr(VI). b) Stanovení stopového množství (cca 2 $\mu\text{g l}^{-1}$) Cr(VI) za přítomnosti velkého přebytku (cca 10 mg l^{-1}) chromitých iontů bez předkolonové derivatizace (vyčerpání chromovací lázeň po redukci SO_2). První pik odpovídající Cr(III) vzniká v důsledku redění vzorku mobilní fází obsahující CDTA a dokazuje, že v malé míře reaguje Cr(III) s CDTA i za studena. Mobilní fáze: 100 mmol l^{-1} octan anionný + 2 mmol l^{-1} CDTA + 2 mmol l^{-1} NaClO_4 , pH 5.54, ostatní podmínky jako na obr. 1.

Odvození s využitím konceptu limitních retenčních poměrů

Uvažujeme jednoduchý systém, vzniká pouze jeden typ komplexu:




$$k = \sum k_i x_i$$

$$k = k_M x_M + k_{ML} x_{ML}$$

Předpokládáme, že komplex ML není zadržován na katexové koloně, tedy $k_{ML} = 0$.

Vyjádříme molární zlomek pomocí konstanty stability:

$$x_M = \frac{[M]}{c_M}$$

$$c_M = [M] + [ML] = [M](1 + \beta[L])$$

$$k = \frac{k_M}{1 + \beta[L]}$$

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_M} (1 + \beta[L])$$

Efektivní elektroforetická pohyblivost

Pohyblivost částice v elektrickém poli je definována vztahem:

$$v = \mu E$$

pohyblivost je vlastností částice, závisí zejména na její velikosti (průměru) a náboji

Pokud se látka může vyskytovat v několika formách, které jsou navzájem v rovnováze, a tyto rovnováhy se ustavují dostatečně rychle, pak tato látka vykazuje tzv. efektivní pohyblivost, která je vlastně váženým průměrem pohyblivosti jednotlivých forem.

$$\mu_{eff} = \sum \mu_i x_i$$

Ovlivňování pohyblivosti kationtu kovů s využitím tvorby komplexu – viz předchozí jednoduchý případ



$$\mu_{eff} = \mu_M x_M + \mu_{ML} x_{ML}$$

ML má nulový náboj, jeho pohyblivost je nulová

$$\mu_{eff} = \frac{\mu_M}{1 + \beta[L]}$$

$$\frac{1}{\mu_{eff}} = \frac{1}{\mu_M} (1 + \beta[L])$$

Distribuční koeficient a distribuční diagramy

- ▶ Distribuční koeficient: podíl určité formy („species“) k celkové koncentraci dané látky, např.:

- ▶ $\delta_{HA} = \frac{[HA^-]}{c_A}$ $\delta_{ML} = \frac{[ML]}{c_M}$

- ▶ $c_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

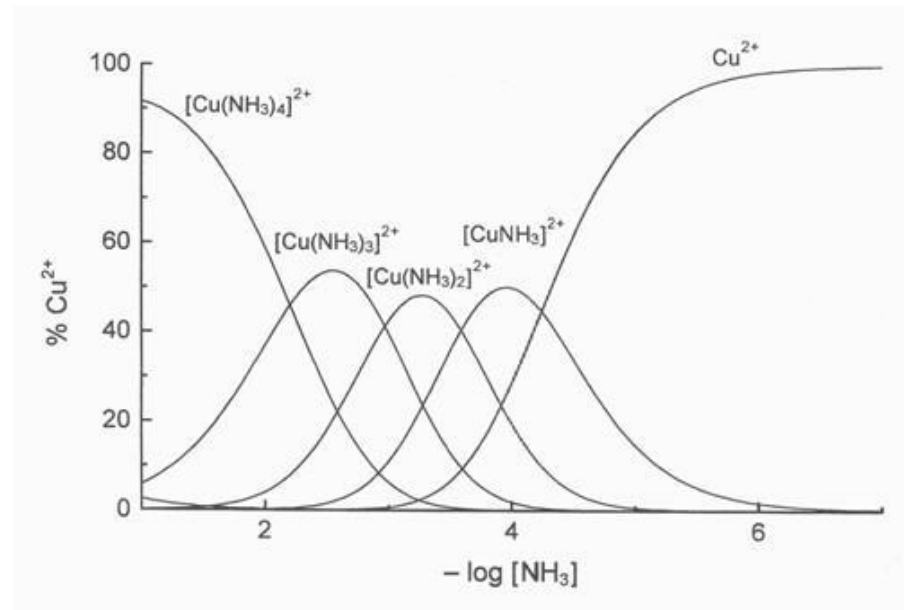
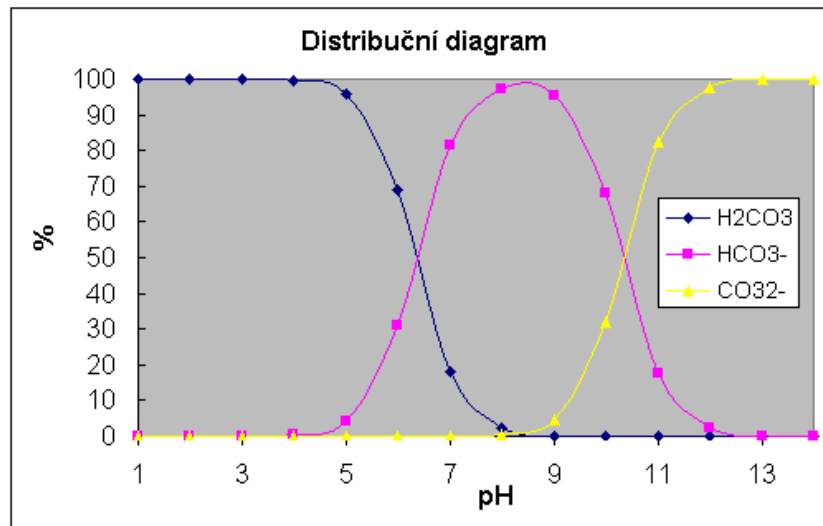
- ▶ $c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] = \sum_{i=0}^n [ML_i]$

Distribuční koeficient může být vyjádřen v %
(označuje se též jako podíl, či frakce)



Příklady distribučních diagramů

Distribuční diagram udává závislost distribučních koeficientů na určité veličině (často pH)



Postup při konstrukci distribučních diagramů

A. Napsat všechny reakce, které v systému uvažujeme a vyjádřit (definovat) příslušné rovnovážné konstanty

nebo naopak

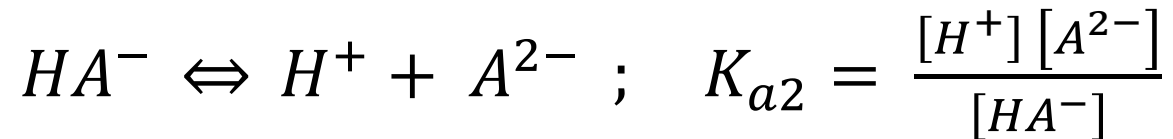
Vyhledat dostupné rovnovážné konstanty (konstanty stability apod.) a napsat příslušnou soustavu rovnic.

B. Sestavit bilanční rovnice

C. Vyjádřit požadovanou veličinu pomocí příslušných rovnovážných konstant a známých veličin



Příklad: Disociace slabé kyseliny



B. $c_A = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

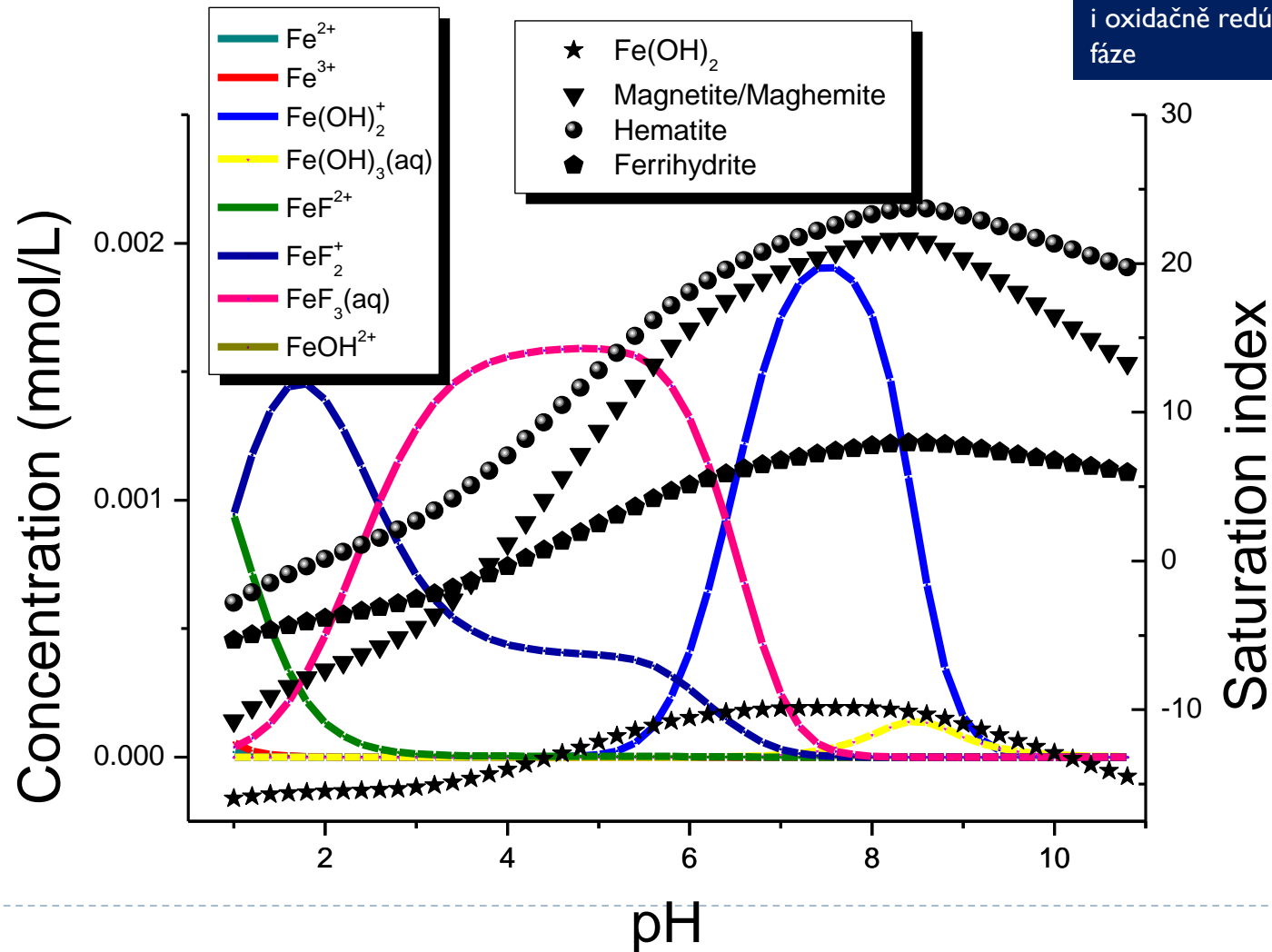
C. $\frac{[H_2A]}{c_A} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$

Viz příklad v Excel



Speciace iontů železa za přítomnosti fluoridů

Kromě acidobazických a komplexotvorných rovnováh je uvažována i oxidačně redukční reakce a vznik pevné fáze



Titrační křivka jako nástroj pro studium rovnováh

Příklad: Potenciometrická titrace slabé kyseliny silnou zásadou (měříme pH)



Zadání:

V_0 – počáteční objem titrovaného roztoku (obsahujícího kyselinu HA)

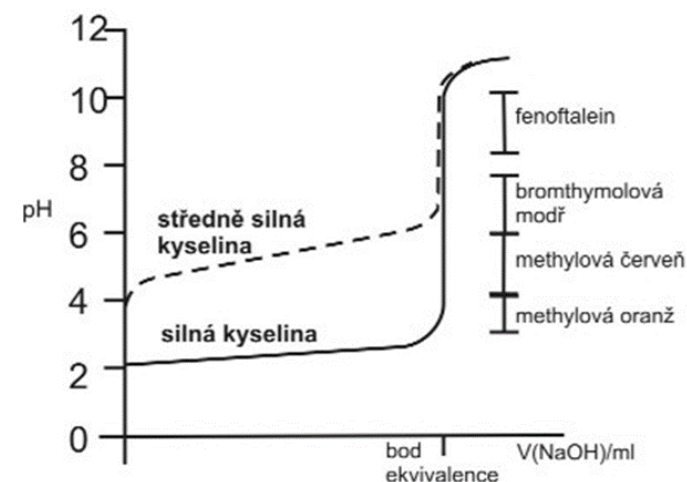
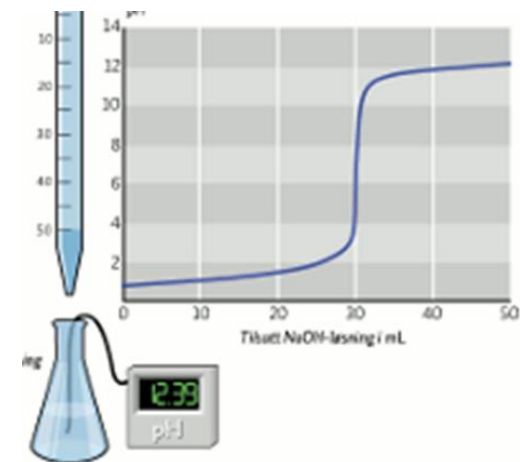
c_{HA} – koncentrace slabé kyseliny

V_t – objem přidaného titračního činidla, tj. roztoku NaOH (spotřeba)

c_t – koncentrace titračního činidla

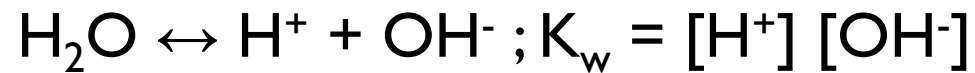
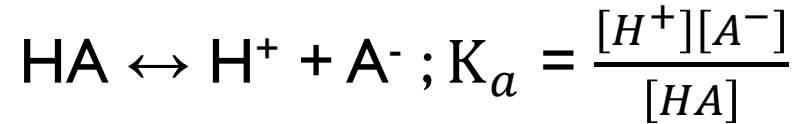
Odvodit rovnici titrační křivky a z ní určit množství slabé kyseliny a její disociační konstantu:

$$\text{pH} = f(V_t)$$



Odvození rovnice titrační křivky:

a) Rovnováhy:



(NaOH jako silná zásada je plně disociován: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$)

b) Bilance:

(zjednodušující předpoklad: zanedbáme změnu objemu roztoku během titrace, $V_t \ll V_0$)

$$c_{\text{HA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \qquad c_{\text{Na}} = [\text{Na}^+] \approx \frac{V_t c_t}{V_0}$$

c) Rovnice elektroneutrality:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$



Rovnice titrační křivky

Řešením soustavy rovnic vznikne i v poměrně jednoduchých případech rovnice typu

$$a [\text{H}^+]^3 + b [\text{H}^+]^2 + c [\text{H}^+] + d = 0$$

z níž je obtížné (obecně často nemožné) explicitně vyjádřit $[\text{H}^+]$ a potažmo pH jako funkci V_t .

Obrácený úkol, tj. vyjádřit V_t jako funkci $[\text{H}^+]$ resp. pH je mnohem snadnější



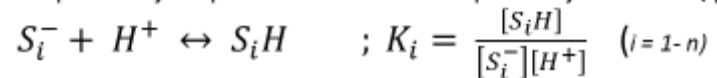
Rovnice titrační křivky

Slabá jednosytná kyselina

$$V_t = \frac{V_0 K_w K_q + V_0 c_0 K_a [H^+] - V_0 K_a [H^+]^2 - V_0 [H^+]^3}{c_t [H^+]^2 + c_t K_a [H^+]}$$

Aplikace na pevnou látku (sorbent, katalyzátor)

Na povrchu jsou přítomná různá centra podléhající disociaci/protonizaci podle rovnice:



z bilance pro i-té centrum plyne:

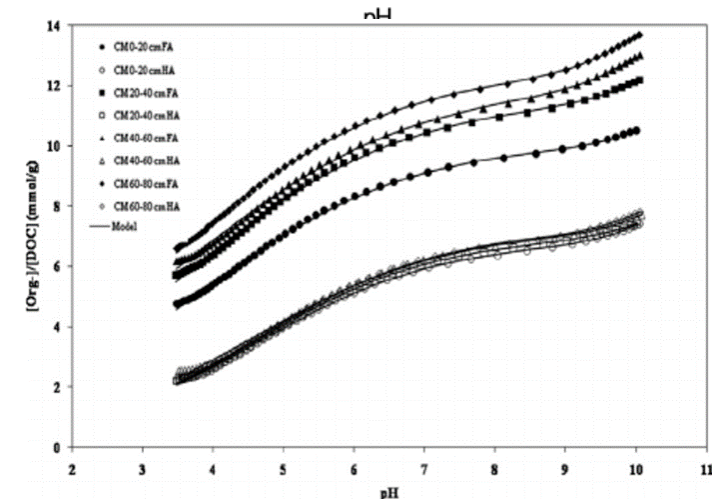
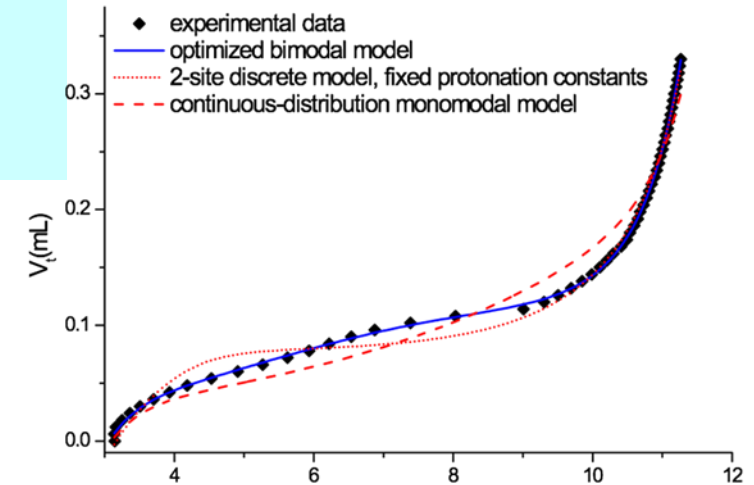
$$S_{i,T} = q_i \frac{m}{V_0 + V_t} = [S_i H] + [S_i^-]$$

rovnice elektroneutality:

$$[Na^+] + [H^+] = \sum_{i=1}^n [S_i^-] + [OH^-]$$

rovnice titrační křivky:

$$V_t = \frac{V_0 (K_w - [H^+]^2) + m \sum_{i=1}^n \frac{q_i [H^+]}{1 + K_i [H^+]}}{[H^+]^2 + c_t [H^+] - K_w}$$



Termodynamické základy

Termodynamická rovnovážná konstanta

$$(K)_a = \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^a a_B^b} = K \frac{\gamma_M^m \gamma_N^n}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H - T \Delta S^0 = -RT \ln(K)_a$$

Výpočet aktivitních koeficientů

$$\log \gamma_i = \frac{-0.509 z_i^2 \sqrt{I_c}}{1 + (3.28 d_i \sqrt{I_c})}$$

Debye-Hückel

$$\log \gamma_i = -0.509 \left(\frac{\sqrt{I_c}}{1 + \sqrt{I_c}} - 0.3 I_c \right)$$

Davis

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$$

$$\frac{G_1}{T_1} - \frac{G_0}{T_0} = -\int_{T_0}^{T_1} \frac{1}{T^2} (H_0 + \int_{T_0}^T C_p dT) dT$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$\begin{aligned} \frac{G_1}{T_1} - \frac{G_0}{T_0} = & - \left[-H_0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) + a \left(\ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{T_0}{T_1} - 1 \right) \right. \\ & + \frac{b}{2} \left(T_1 - 2T_0 + \frac{T_0^2}{T_1} \right) + \frac{c}{3} \left(\frac{T_1^2 - 3T_0^2}{2} + \frac{T_0^3}{T_1} \right) \\ & \left. + \frac{d}{4} \left(\frac{T_1^3 - 4T_0^3}{3} + \frac{T_0^4}{T_1} \right) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

van't Hoff equation

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G_{\text{rxn}}}{RT} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{rxn}}}{RT^2}$$

$$\frac{\Delta G_{\text{rxn},1}}{RT_1} - \frac{\Delta G_{\text{rxn},0}}{RT_0} = -\int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta H_{\text{rxn}}(T)}{RT^2} dT$$

$$\ln \left[\frac{K_1}{K_0} \right] = +\int_{T_0}^{T_1} \frac{\Delta H_{\text{rxn}}(T)}{RT^2} dT$$

Vybraná literatura

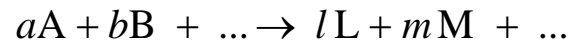
- [1] P. Janoš and M. Broul, "Ion-exchange separation of metal cations on a dodecylsulphate-coated C 18 column in the presence of complexing agents," *Fresenius. J. Anal. Chem.*, vol. 344, no. 12, pp. 545–548, Dec. 1992.
- [2] P. Janoš, "Complex-forming equilibria in ion chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 699, no. 1–2, pp. 1–10, 1995.
- [3] P. Janoš, "Retention models for the ion chromatographic separations of metals in the presence of complexing agents," *J. Chromatogr. A*, vol. 737, no. 2, pp. 129–138, Jun. 1996.
- [4] J. Havel and P. Janoš, "Evaluation of capillary zone electrophoresis equilibrium data using the CELET program," *J. Chromatogr. A*, vol. 786, no. 2, pp. 321–331, Oct. 1997.
- [5] P. Janoš, "Role of chemical equilibria in the capillary electrophoresis of inorganic substances," *J. Chromatogr. A*, vol. 834, no. 1–2, pp. 3–20, Feb. 1999.
- [6] P. Janos, "Determination of equilibrium constants from chromatographic and electrophoretic measurements.," *J. Chromatogr. A*, vol. 1037, no. 1–2, pp. 15–28, May 2004.
- [7] P. Janoš, "Study of complex-forming equilibria between divalent metal cations and some inorganic anions using ion chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 657, no. 2, pp. 435–439, 1993.
- [8] J. Havel, P. Janoš, and P. Jandik, "Capillary electrophoretic estimation of sulfate stability constants of metal ions and determination of alkali and alkaline earth metals in waters," *J. Chromatogr. A*, vol. 745, no. 1–2, pp. 127–134, Sep. 1996.
- [9] P. Janoš, "Determination of stability constants of metal complexes from ion chromatographic measurements," *J. Chromatogr. A*, vol. 641, no. 2, pp. 229–234, 1993.

Reakční kinetika

Reakční kinetika

- studium rychlosti chemických reakcí a jejich závislostí na vnějších podmínkách (teplota, tlak, koncentrace reaktantů, druh katalyzátoru, ...) a
- studium reakčních mechanismů (posloupnost reakčních kroků vedoucích k žádané změně)

Reakční rychlost



$$J = \dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_A} \frac{dn_A}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_L} \frac{dn_L}{dt} = \frac{1}{\nu_M} \frac{dn_M}{dt} = \dots$$

Reakční rychlost

- nezávisí od volby složky a platí bez ohledu na podmínky, v jakých reakce probíhá
- stechiometrická veličina
- jednotky podle SI soustavy – mol s⁻¹

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{V dc_i}{\nu_i} \quad \Rightarrow \quad \frac{dc_A}{\nu_A} = \frac{dc_L}{\nu_L} = \frac{dc_M}{\nu_M} = \dots$$

$$dT = dV = 0$$

Pro Izotermický-izochorický děj, stavově ideální chování plynné fáze a ideální roztok, reakční rychlost můžeme vyjádřit pomocí tlaku nebo koncentrace

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{V}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{1}{\nu_i} \frac{dp_i}{dt}$$

Pro $dV=dT=0$

Z definice rozsahu reakce ($d\xi = dn_i / \nu_i$) lze pro Izotermický-izochorický děj odvodit přepočtení mezi koncentracemi jednotlivých složek respektive tlaky

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{V dc_i}{\nu_i} \quad \Rightarrow \quad \frac{dc_A}{\nu_A} = \frac{dc_L}{\nu_L} = \frac{dc_M}{\nu_M}$$

$$\frac{dn}{\sum_i \nu_i} = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad \Rightarrow \quad \frac{V}{RT} \frac{dp}{\sum_i \nu_i} = \frac{V}{RT} \frac{dp_i}{\nu_i} \quad \Rightarrow \quad \frac{dp}{\sum_i \nu_i} = \frac{dp_i}{\nu_i}$$

Pro $\sum \nu_i \neq 0$

Experimentální metodiky chemické kinetiky

Měření rychlosti chemické reakce - sledování změn koncentrace, resp. tlaku od změny času při stálé teplotě

Sledování změn koncentrace, resp. tlaku

CHEMICKO-ANALYTICKÉ METODY

titrace

FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ METODY – kontinuální sledování koncentrace (tlaku) bez zásahu do reakční soustavy

- ❁ Měření celkového tlaku plyných soustav
- ❁ Měření objemových změn kapalných soustav (dilatometrie)
- ❁ Měření optických vlastností
 - Úhel otáčení polarizovaného záření
 - Spektroskopické techniky (UV-vis, NIR, IR, kolorimetrie)
- ❁ Elektrochemické metody
 - Sledování změn elektrického potenciálu
 - Měření vodivosti, resp. odporu
- ❁ Neizotermické metody (Izochorický podmínky) – kalorimetrie

Při experimentálním stanovení se využívají změny vhodné aditivní vlastnosti soustavy, resp. její reagující složky, jejíž vlastnosti se mění LINEÁRNĚ na složení soustavy

Sledování změn koncentrace prostřednictvím aditivní veličiny Y

Čas $t = 0$
(začátek reakce)

$c_{A0}, c_{B0}, c_{L0}, c_{M0}$

$$Y_0 = Y_A c_{A0} + Y_B c_{B0} + \dots$$

$$Y_0 = \sum Y_i c_{i0}$$

Čas t
(libovolný čas)

c_A, c_B, c_L, c_M

$$Y = Y_A c_A + Y_B c_B + \dots$$

$$Y = \sum Y_i c_i$$

Čas $t = \infty$
(rovnováha, reps. konec reakce)

$c_{A\infty}, c_{B\infty}, c_{L\infty}, c_{M\infty}$

$$Y_\infty = Y_A c_{A\infty} + Y_B c_{B\infty} + \dots$$

$$Y_\infty = \sum Y_i c_{i\infty}$$

Rozsah reakce

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{V dc_i}{\nu_i} \Rightarrow \xi = \frac{V}{\nu_i} (c_i - c_{i0})$$

$$c_i = c_{i0} + \frac{V}{\nu_i} \xi$$

$$c_{i\infty} = c_{i0} + \frac{V}{\nu_i} \xi_\infty$$

$$\frac{Y - Y_\infty}{Y_0 - Y_\infty} = \frac{c_i - c_{i\infty}}{c_{i0} - c_{i\infty}}$$

$Y =$ absorbance, objem, úhel otočení
 $dT = dV = 0$

Guldberg-Waageův zákon (zákon účinku hmotností)

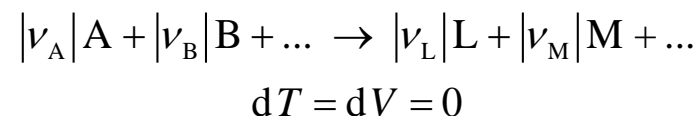
Rychlost reakce je při stálé teplotě v každém čase úměrná součinu koncentraci reaktantů.

Statistický pohled

- 📖 čím vyšší je počet molekul v soustavě, tím je větší pravděpodobnost molekul srazit se a zreagovat
- 📖 čím je více "srážek" molekul v jednotce objemu za jednotku času, tím je vyšší rychlost

$$\pm \frac{dc_i}{dt} = k_{c_i} c_A^a c_B^b \dots$$

Znaménko (+) platí pro produkty
Znaménko (-) platí pro reaktanty



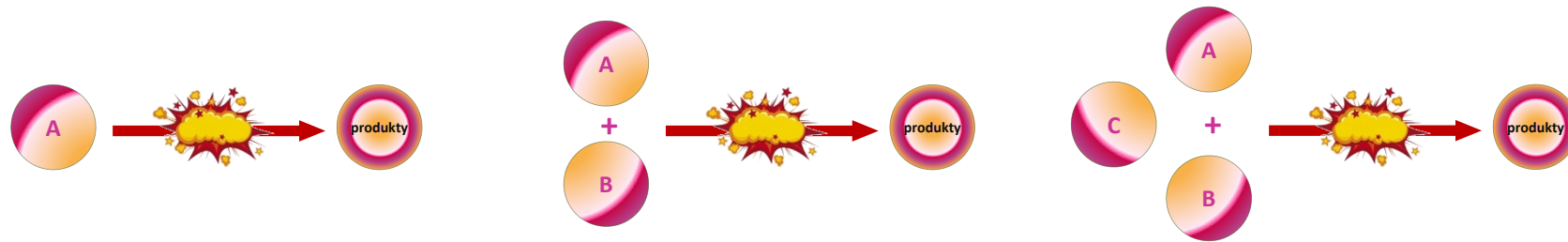
a, b, \dots - parciální řády

celkový řád reakce - součet parciálních řádů reakce

$$n = a + b + \dots$$

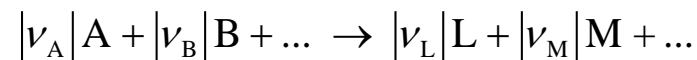
Řád reakce může být i neceločíselný.

Molekularita reakce – počet částic / molekul, které se účastní chemické reakce
 Reakce mohou být monomolekulární (A), bimolekulové (A, B) nebo trimolekulové (A, B, C). Vícemolekulární reakce jsou z hlediska pravděpodobnosti téměř vyloučeny.



Poločas reakce – čas, kdy zreaguje polovina východiskového množství látky

Rychlostní konstanta – konstanta úměrnosti, která nezávisí na koncentraci
 Číselně se rovná reakční rychlosti, kde jsou koncentrace reagujících složek jednotkové
 Jednotka rychlostní konstanty závisí na řádu reakce



$$\pm \frac{dc_i}{dt} = k_{c_i} c_A^a c_B^b \dots$$

Reaktant A

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{c_A} c_A^a c_B^b \dots$$

Produkt L

$$+\frac{dc_L}{dt} = k_{c_L} c_A^a c_B^b \dots$$

Elementární reakce

- 🐾 reakce běží bez meziproductů
- 🐾 parciální řády jsou totožné s absolutními hodnotami stechiometrických koeficientů
- 🐾 celkový řád reakce je rovný molekularitě

Jednoduché reakce

- 🐾 reakce běží bez meziproductů nebo je jich zanedbatelně málo
- 🐾 parciální řády nejsou totožné s absolutními hodnotami stechiometrických koeficientů
- 🐾 Celkový i parciální řády reakce mohou být i neceločíselné

Kinetický popis elementárních a jednoduchých reakcí je stejný.

Zložené reakce

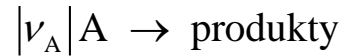
- 🐾 složené minimálně ze dvou elementárních reakcí
- 🐾 reakce nelze popsat jednou rychlostní konstantou

Symbolika pro koncentrace v kinetice

- | | | |
|--|-------|-----------|
| 🐾 Počáteční (východisková) koncentrace | | $c_{i,0}$ |
| 🐾 Okamžitá koncentrace složky | c_i | |
| 🐾 Koncentrace zreagovaného množství | | x_i |

$$c_{i,0} = c_i + x_i$$

Reakce 1. řádu



Celkový řád reakce $n = 1$

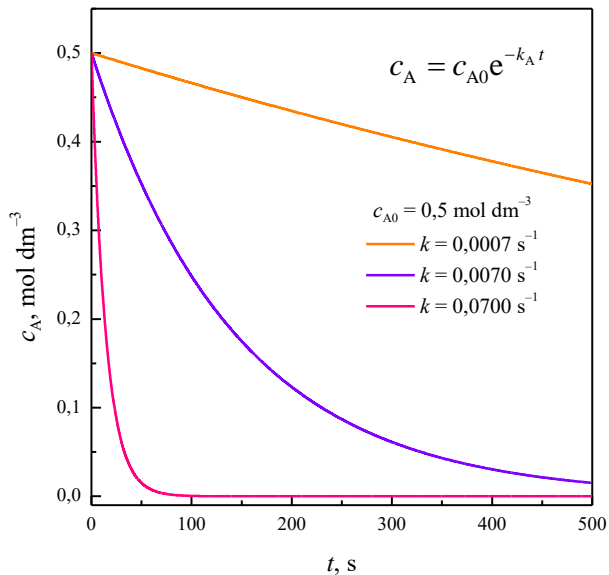
rychlostní rovnice v diferenciálním tvaru

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A \quad \text{resp.} \quad -\frac{dp_A}{dt} = k_A p_A$$

rychlostní rovnice v integrálním tvaru

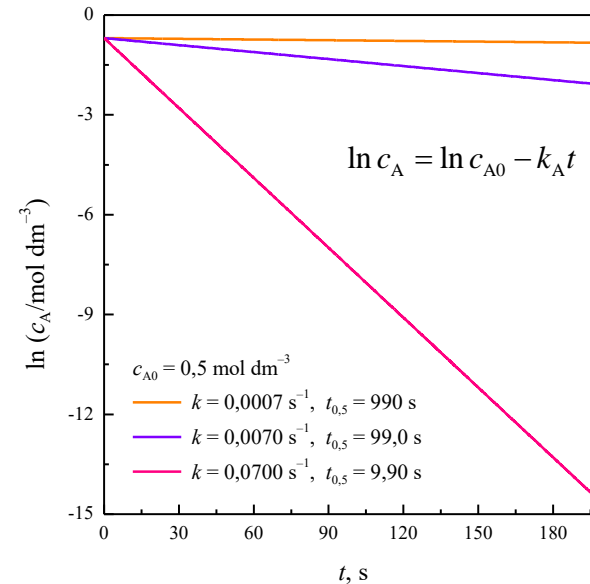
$$c_A = c_{A0} e^{-k_A t} \quad \text{resp.} \quad p_A = p_{A0} e^{-k_A t}$$

$$\ln c_A = \ln c_{A0} - k_A t \quad \text{resp.} \quad \ln p_A = \ln p_{A0} - k_A t$$



$$dV = dT = 0$$

($p \rightarrow 0$)



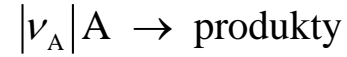
Mezi reakce 1. řádu patří např. rozkladní reakce.

Bimolekulové reakce, kde je jedna ze složek v takovém nadbytku, že ji lze považovat za stálou se řídí kinetickou rovnicí reakcí prvního řádu a nazývají se pseudomonomolekulové reakce 1. řádu (reakce pseudoprvního řádu).

koncentrační i tlaková rychlostní konstanta mají stejnou hodnotu

$$k_{c_A} = k_{p_A} = k_A \quad [s^{-1}]$$

Reakce 2. řádu



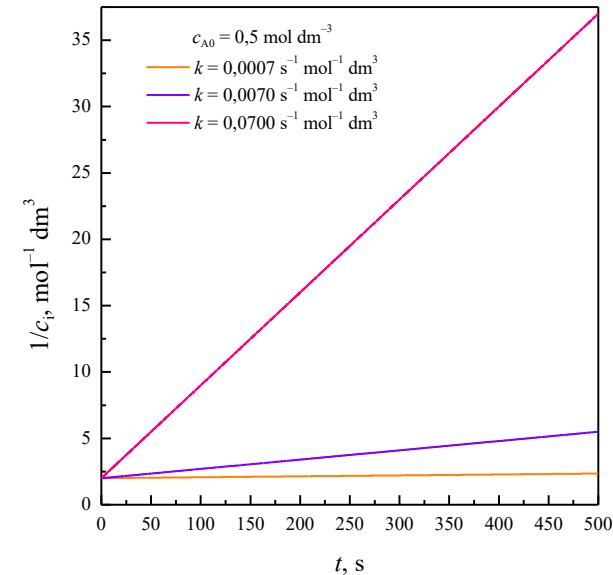
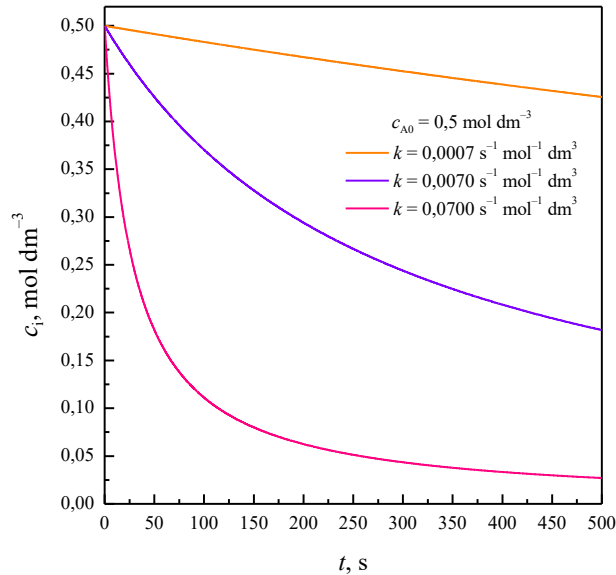
Celkový řád reakce $n = a = 2$

rychlostní rovnice v diferenciálním tvaru

rychlostní rovnice v integrálním tvaru

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{c_A} c_A^2 \quad \text{resp.} \quad -\frac{dp_A}{dt} = k_{p_A} p_A^2$$

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{0A}} = k_{c_A} t \quad \text{resp.} \quad \frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{0A}} = k_{p_A} t$$



$$dV = dT = 0 \\ (p \rightarrow 0)$$

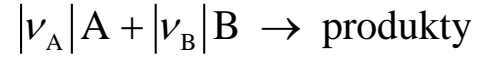
Vztah mezi koncentrační a tlakovou rychlostní konstantou

$$k_{c_A} = RT k_{p_A}$$

$$k_{c_A} \quad [s^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3]$$

$$k_{p_A} \quad [s^{-1} \text{ Pa}^{-1}]$$

Reakce 2. řádu



Celkový řád reakce $a = b = 1, n = a + b = 2$

rychlostní rovnice v diferenciálním tvaru

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{c_A} c_A c_B$$

V průběhu reakce dochází ke změně koncentrace látky A i látky B.

$$x_A = c_{0A} - c_A \quad \text{resp.} \quad x_B = c_{0B} - c_B$$

$$\frac{dc_A}{\nu_A} = \frac{dc_B}{\nu_B} \Rightarrow \frac{c_A - c_{0A}}{\nu_A} = \frac{c_B - c_{0B}}{\nu_B}$$

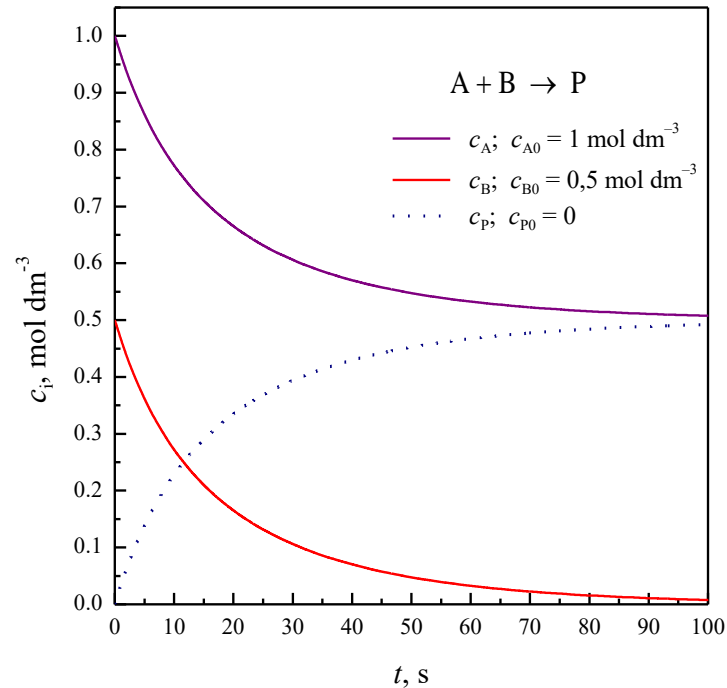
$$\frac{x_A}{\nu_A} = \frac{x_B}{\nu_B} \quad \text{přičom} \quad x_B = \frac{\nu_B}{\nu_A} x_A$$

$$\frac{dx_A}{dt} = k(c_{A0} - x_A)\left(c_{B0} - \frac{\nu_B}{\nu_A} x_A\right)$$

rychlostní rovnice v integrálním tvaru

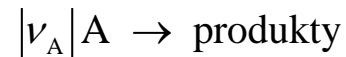
$$k t = \frac{1}{c_{0B} - \frac{\nu_B}{\nu_A} c_{0A}} \ln \frac{c_{0A} \left(c_{0B} - \frac{\nu_B}{\nu_A} x_A \right)}{c_{0B} (c_{0A} - x_A)}$$

pre $\frac{c_{0B}}{\nu_B} \neq \frac{c_{0A}}{\nu_A}$



$dV = dT = 0$
($p \rightarrow 0$)

Reakce 0. řádu



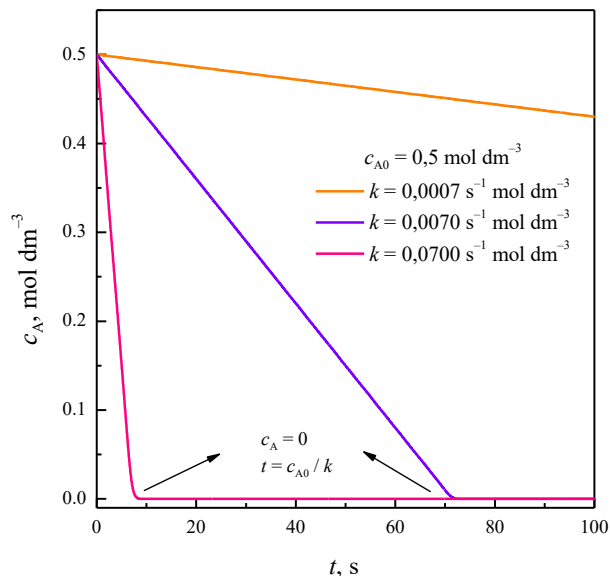
Celkový řád reakce $n = 0$

rychlostní rovnice v diferenciálním tvaru

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{c_A}$$

rychlostní rovnice v integrálním tvaru

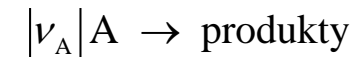
$$c_A = c_{A0} - k_{c_A} t$$



$$dV = dT = 0 \\ (p \rightarrow 0)$$

Pokles koncentrace reaktantu – přímo úměrný času

Reakce vyšších řádů



celkový řád reakce $n > 2$, napr. 3

rychlostní rovnice v diferenciálním tvaru

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{c_A} c_A^n \quad \text{resp.} \quad -\frac{dp_A}{dt} = k_{p_A} p_A^n$$

rychlostní rovnice v integrálním tvaru

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} = \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} + (n-1)k_{c_A} t \quad \text{pre } n \neq 1$$

$$\frac{1}{p_A^{n-1}} = \frac{1}{p_{A0}^{n-1}} + (n-1)k_{p_A} t \quad \text{pre } n \neq 1$$

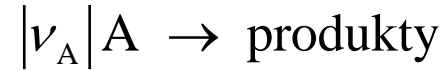
Vztah mezi koncentrační a tlakovou
rychlostní konstantou

$$k_{c_A} = (RT)^{n-1} k_{p_A}$$

Poločas reakce

čas, kdy zreaguje polovina výchozího množství látky
(Uvažujeme pouze pro reakce s jedním reaktantem A)

$$c_A = \frac{1}{2} c_{A0} \quad \text{resp.} \quad p_A = \frac{1}{2} p_{A0}$$



Reakce 1. řádu

$$\ln c_A = \ln c_{A0} - k_A t$$

$$t_{0,5} = \frac{\ln 2}{k_A}$$

Poločas reakce je nezávislý
od počáteční koncentrace.

Reakce 0. řádu

$$c_A = c_{A0} - k_{c_A} t$$

$$t_{0,5} = \frac{c_{A0}}{2 k_{c_A}}$$

$$t_{0,5} = \frac{p_{A0}}{2 k_{p_A}}$$

Reakce 2. řádu

$$\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{0A}} = k_{c_A} t$$

$$t_{0,5} = \frac{1}{k_{c_A} c_{0A}}$$

$$t_{0,5} = \frac{1}{k_{p_A} p_{0A}}$$

Reakce 3. řádu

$$\frac{1}{c_A^2} = \frac{1}{c_{A0}^2} + 2k_{c_A} t$$

$$t_{0,5} = \frac{3}{2k_{c_A} c_{A0}^2}$$

$$t_{0,5} = \frac{3}{2k_{p_A} p_{A0}^2}$$

Reakce n-tého řádu

$$\frac{1}{c_A^{n-1}} = \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} + (n-1)k_{c_A} t$$

$$t_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_{c_A} c_{A0}^{n-1}} \quad \text{resp.} \quad t_{0,5} = \text{konšt} \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \quad \text{pre } n \neq 1$$

Poločasy reakce platí
analogicky i pro tlak.

$$t_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_{p_A} p_{A0}^{n-1}} \quad \text{resp.} \quad t_{0,5} = \text{konšt} \frac{1}{p_{A0}^{n-1}} \quad \text{pre } n \neq 1$$

Metody určování řádu reakce

Řád reakce a rychlostní rovnice podávají základní informace o chemické reakci, v závislosti na způsobu získání informací volíme vhodnou numerickou metodu.

Typy experimentálních dat:

- koncentrace výchozích látek v závislosti na času
- poločas reakce v závislosti na počátečních koncentracích
- rychlost reakce v závislosti na koncentraci

Integrální metoda pro typ reakce $A \rightarrow P$

- 📌 Empirické zkoušení integrovaných Linearizovaných tvarů rychlostních rovnic - hledání optimálního modelu, který sedí na experimentální data

$$\ln c_A = \ln c_{A0} - k_{c_A} t \quad \text{resp.} \quad \ln p_A = \ln p_{A0} - k_{p_A} t$$

$$\frac{1}{c_A} = \frac{1}{c_{0A}} + k_{c_A} t \quad \text{resp.} \quad \frac{1}{p_A} = \frac{1}{p_{0A}} + k_{p_A} t$$

Diferenciální metoda pro typ reakce $A \rightarrow P$

- 📌 Využití údajů o rychlosti reakce v závislosti od koncentrace/tlaku látek

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{c_A} c_A^n \Rightarrow \ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln c_A$$

Model - rychlost změny počátečních koncentrací

Model - rychlost změny koncentrací v čase

$$\ln\left(-\frac{q_t}{q c^{v_0}}\right) = \ln k + n \ln c^{v_0}$$

$$\ln\left(-\frac{dc_A}{dt}\right) = \ln k + n \ln c_A$$

Metoda poločasů pro typ reakce $A \rightarrow P$

- Využívání údajů o poločasu reakce v závislosti na počátečních koncentracích / tlaku

$$t_{0,5} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k c_{A0}^{n-1}} = A \frac{1}{c_{A0}^{n-1}} \quad \text{pre } n \neq 1$$

$$\ln t_{0,5} = \ln A - (n-1) \ln c_{A0}$$

$$\ln t_{0,5} = \ln A + (1-n) \ln c_{A0}$$

Izolační metoda pro typ reakce $A + B \rightarrow P$

- Změna realizace experimentu - zvolení jednoho reaktantu v nadbytku - uvažování pak modelu reakcí "pseudo" řádů - potom použití některého z předchozích modelů

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_{c_A} c_A^a c_B^b = k' c_A^a \quad \text{kde } k' = k_{c_A} c_B^b$$

Metoda změny počátečních rychlostí pro typ reakce $A + B \rightarrow P$

- Využívání pro reakce s vyšším počtem reaktantů
- Princip spočívá ve stanovení počáteční rychlosti pro koncentraci c_{A0} a potom ve stanovení rychlosti pro např. dvojnásobnou počáteční koncentraci

$$v_{01} = \left(-\frac{dc_A}{dt} \right)_{01} = k_{c_A} c_{A01}^a c_{B01}^b$$
$$v_{02} = \left(-\frac{dc_A}{dt} \right)_{02} = k_{c_A} (2c_{A01})^a c_{B01}^b$$
$$\Rightarrow \frac{v_{01}}{v_{02}} = 2^{-a} \Rightarrow \ln \frac{v_{01}}{v_{02}} = -a \ln 2$$

Složené reakce

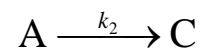
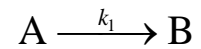
Reakce probíhají ve více stupních a nedají se popsat jednou rychlostní konstantou.

Budeme uvažovat:

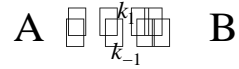
- Izotermický-izochorický průběh
- elementární reakce 1. řádu s jednotkovými stechiometrické koeficienty $|v_i| = 1$



Paralelní reakce



Protisměrné reakce



rychlostní rovnice v diferenciálním tvaru

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B$$

$$x_A = -x_B$$

Hodnota rovnovážné okamžité koncentrace závisí na počátečních koncentraci látky A a B a rychlostních konstant a nezávisí na okamžité koncentrace.

Okamžitá koncentrace c_A se může měnit pouze od počáteční koncentrace c_{0A} po koncentraci v ustáleném stavu.

$$x_{\infty A} = \frac{k_1 c_{0A} - k_{-1} c_{0B}}{k_1 + k_{-1}} \quad t \rightarrow \infty$$

Reakční soustava po určitém čase dospěje do rovnovážného stavu, který charakterizujeme rovnovážnou konstantou.

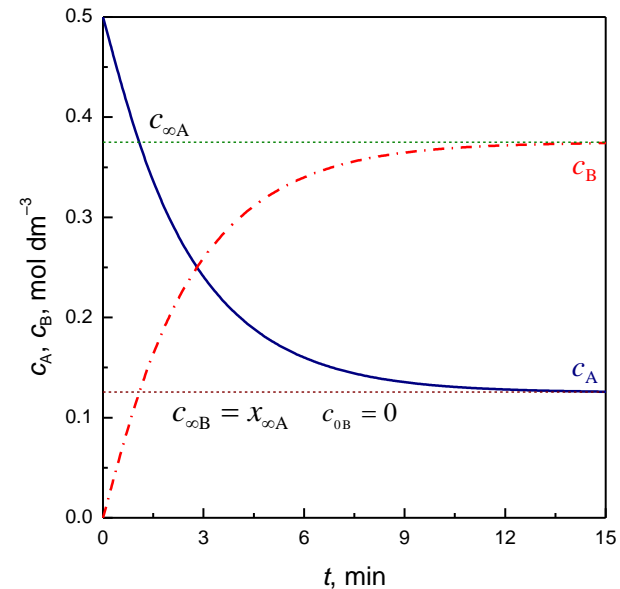
$$K_c(T, c^\ominus) = \frac{c_B}{c_A} = \frac{c_{0B} - x_{\infty B}}{c_{0A} - x_{\infty A}} = \frac{c_{0B} + x_{\infty A}}{c_{0A} - x_{\infty A}} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

rychlostní rovnice v integrálním tvaru

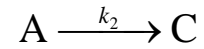
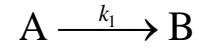
$$c_A = c_{0A} - x_{\infty A} (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t})$$

$$c_B = c_{0B} + x_{\infty A} (1 - e^{-(k_1 + k_{-1})t})$$

$$\ln \frac{x_{\infty A}}{x_{\infty A} - x_A} = (k_1 + k_{-1})t$$



Paralelní reakce



rychlostní rovnice v diferenciálním tvaru

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A + k_2 c_A = (k_1 + k_2) c_A$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_A = k_2 c_{0A} e^{-kt}$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A = k_1 c_{0A} e^{-kt}$$

rychlostní rovnice v integrálním tvaru

$$c_A = c_{0A} e^{-(k_1+k_2)t} = c_{0A} e^{-kt}$$

$$c_B = c_{0B} + c_{0A} \frac{k_1}{k} (1 - e^{-kt})$$

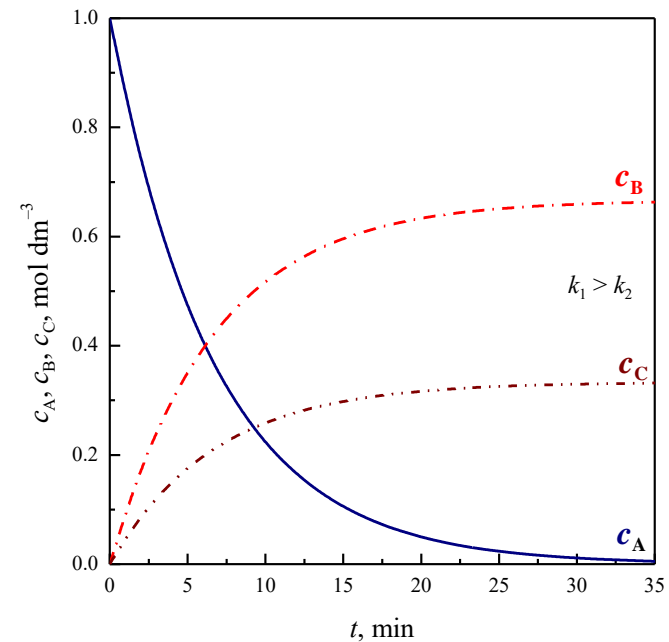
$$c_C = c_{0C} + c_{0A} \frac{k_2}{k} (1 - e^{-kt})$$

Ze stechiometrie rovnic vyplývá, že součet počátečních koncentrací látek A, B a C se v každém čase rovná součtu okamžitých koncentrací

$$c_{0A} + c_{0B} + c_{0C} = c_A + c_B + c_C$$

U paralelních reakcí se velmi často určuje poměr rychlostních konstant k_1 a k_2 .

$$\frac{dc_B}{dc_C} = \frac{k_1}{k_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{c_B - c_{0B}}{c_C - c_{0C}} = \frac{k_1}{k_2}$$



Postupné reakce



rychlostní rovnice v diferenciálním tvaru

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B$$

$$\frac{dc_C}{dt} = k_2 c_B$$

rychlostní rovnice v integrálním tvaru

$$c_A = c_{0A} e^{-k_1 t}$$

$$c_B = c_{0A} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$c_C = c_{0A} \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right]$$

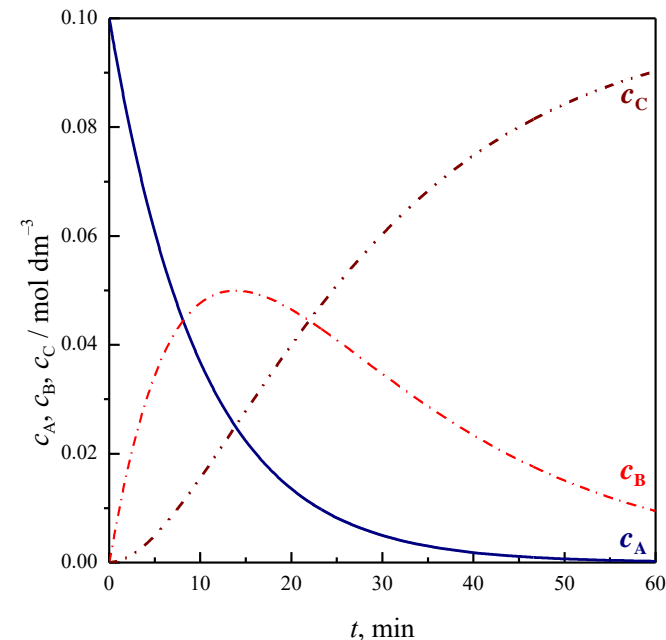
pre $c_{0B} = c_{0C} = 0$

Ze stechiometrie vyplývá, že počáteční koncentrace látky A ($c_{0B} = c_{0C} = 0$) se v každém čase rovná součtu okamžitých koncentrací látek A, B a C

$$c_{0A} = c_A + c_B + c_C$$

Koncentrace látky B dosahuje v určitém čase maximální hodnotu, kterou je možné určit na základě podmínky extrému funkce

$$\left(\frac{dc_B}{dt} \right)_{\max} = 0 \quad \Rightarrow \quad t_{\max} = \frac{\ln(k_2 / k_1)}{k_2 - k_1}$$



Reakční mechanismy

Sled elementárních reakcí

Meziprodukt – látka, která se nenachází jako výchozí reaktant ani jako finální produkt (označení M, resp. I)

Princíp řídicího kroku

Reakce, jejíž rychlost má rychlost určující krok celého děje se nazývá **rychlost určující reakce (resp. Řídicí reakce)**

Řídicím krokem je obvykle nejpomalejší nebo nejrychlejší reakce

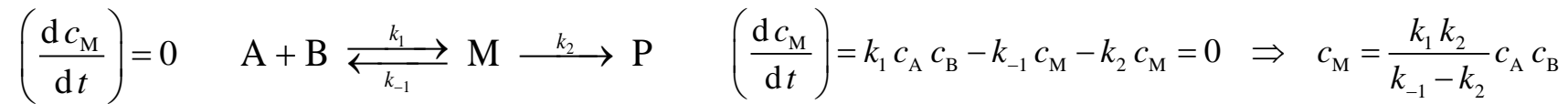
Paralelní reakce - rychlost určujícím krokem je nejrychlejší reakce

Postupné reakce - rychlost určujícím krokem je nejpomalejší reakce

Reakční mechanismy

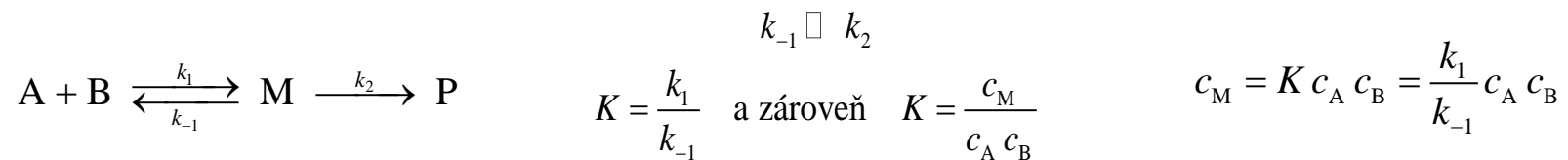
Aproximace stacionárního stavu (Bodensteinův princip)

Princip se využívá, pokud v soustavě vznikají meziprodukty, které jsou nestálé. Koncentraci nestálých meziproduktů považujeme vzhledem k koncentraci reaktantů a produktů za zanedbatelnou. Meziprodukty se vytvoří během krátké indukční periody na počátku a během dalšího průběhu reakce se už jejich koncentrace nemění. Rychlost změny koncentrace meziprojektu můžeme považovat za rovnou nule.



Rovnovážní aproximace (předřazena rovnováha)

Předřazená rovnováha se využívá tehdy, pokud je v reakčním mechanismu krok s protisměrnými reakcemi, přičemž první protisměrná reakce je velmi rychlá v obou směrech. Budeme pak předpokládat, že koncentrace látek účastnících se rychlého obousměrného reakčního kroku se rovná rovnovážným koncentracím



Závislost rychlostní konstanty od teploty

van't Hoffovo empirické pravidlo

Při zvýšení teploty o 10 °C se rychlost reakce zvýší dvojnásobně až čtyřnásobně.

Arrheniova rovnice

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right) = \frac{E_a}{RT^2}$$

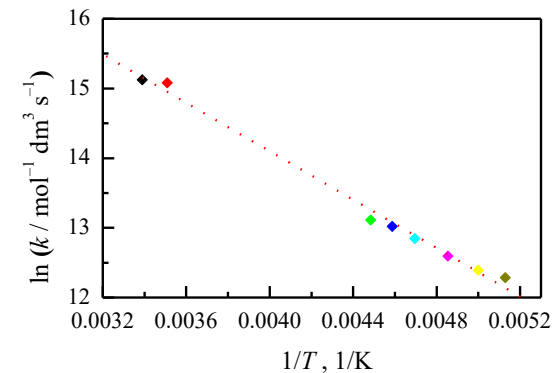
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Arrheniova teorie

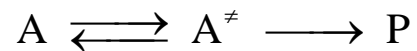
Při srážce jsou schopny reagovat jen ty molekuly, energie kterých je vyšší než aktivační energie.

- *Aktivační energie* E_a – minimum energie, kterou reaktanty musí mít, aby vznikly produkty; jednotky J mol^{-1} .
- *Předexponenciální faktor* A je mírou rychlosti, kterou dochází k srážkám bez ohledu na jejich energii, resp. je to hypotetická rychlostní konstanta pro $T \rightarrow \infty$; jeho jednotky - totožné s jednotkou rychlostní konstanty.
- Aktivační energie a předexponenciální faktor se nazývají arrheniovské parametry.

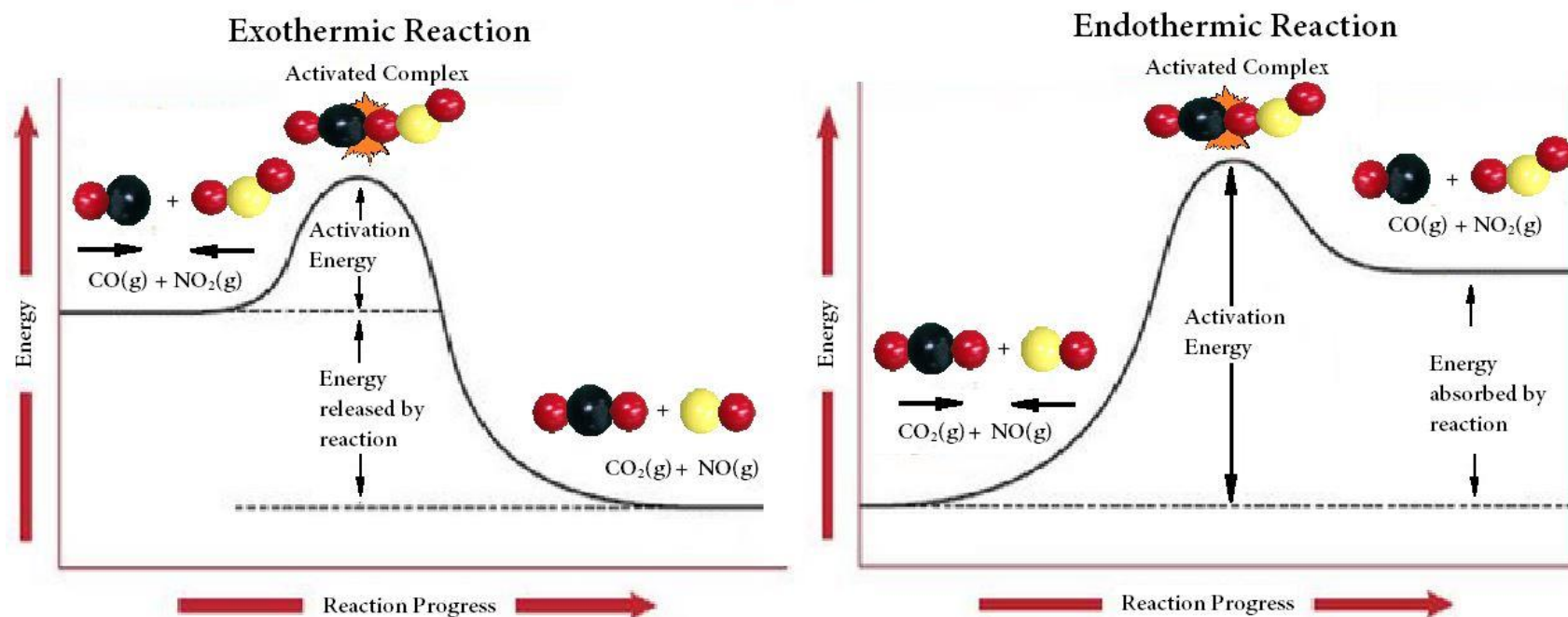


Teorie absolutních reakčních rychlostí (TARR) – Eyringova teorie

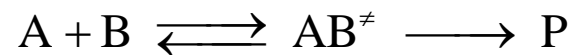
Podle TARR vzniká při elementární reakci z reaktantů aktivovaný komplex, rozpadem kterého vznikají následně produkty



Aktivovaný komplex je v průběhu reakce v rovnováze s reaktantem/reaktanty



Teorie absolutních reakčních rychlostí (TARR) – Eyringova teorie



Aktivovaný komplex je v průběhu reakce v rovnováze s reaktanty

Rovnovážný stav charakterizujeme rovnovážní konstantou v závislosti na volbě standardního stavu.

U izotermicko-izochorického děje ve stavově ideální plynné soustavě pro bimolekulovou reakci musíme uvažovat příslušný standardní stav.

Při srážce jsou schopny reagovat jen ty molekuly, energie kterých je vyšší než aktivační energie.

Rychlostní konstanta k_c

$$k_c(T, c^\ominus) = \underbrace{\frac{k_B T}{h} (c^\ominus)^{\sum v_i^\ddagger} e^{1 - \sum v_i^\ddagger}}_{A_c} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

k_B – Boltzmannova konstanta
 h – Planckova konstanta

$$E_A = \Delta H^\ddagger + RT(1 - \sum v_i^\ddagger)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

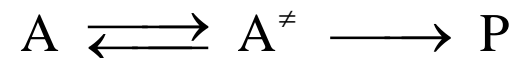
$$\Delta A^\ddagger = \Delta U^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

Rychlostní konstanta k_p

$$k_p(T, p^\ominus) = \underbrace{\frac{k_B T}{h} (p^\ominus)^{\sum v_i^\ddagger} e^1}_{A_p} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

$$E_A = \Delta H^\ddagger + RT$$

Teorie absolutních reakčních rychlostí (TARR) – Eyringova teorie



Aktivovaný komplex je v průběhu reakce v rovnováze s reaktantem

Rovnovážný stav charakterizujeme rovnovážní konstantou v závislosti na volbě standardního stavu.

U izotermicko-izochorického děje ve stavově ideální plyné soustavě pro monomolekulární reakci je koncentrační rychlostní konstanta rovná tlakové rychlostní konstantě $k_p = k_c = k$.

U monomolekulární reakce nezáleží na volbě standardního stavu.

Všechny aktivační veličiny považujeme současně za standardní veličiny a symbol pro standardní stav se nemusí uvádět.

Rychlostní konstanta k pro monomolekulární reakci podle TARR

$$k = \underbrace{\frac{k_B T}{h}}_A e^1 e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k_B – Boltzmannova konstanta
 h – Planckova konstanta

Vztah mezi aktivační energií a standardní aktivační entalpiou pro monomolekulární reakci

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT$$

Pro monomolekulární reakci hodnota standardní aktivační vnitřní energie rovná se standardní aktivační entalpii.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

$$\Delta A^\ddagger = \Delta U^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

Řetězové reakce

Složité postupné reakce, pro které je typický cyklický zánik a obnova reaktivních meziproductů (nejčastěji radikálů)

Při každém elementárním ději vzniká jeden nebo více volných radikálů, které ihned reagují dále, přičemž vznikají další radikály

CYKLUS - souhrn reakcí vedoucích k regeneraci výchozího radikálu

KINETICKÁ ŘETĚZ - soubor cyklů

DÉLKA KINETICKÉHO ŘETĚZY - počet cyklů vyvolaných jedním primárním radikálem

Fáze řetězové reakce

INICIACE: vznik primárních reaktivních meziproductů (radikálů) z reaktantů (např. termicky, záření (fotoiniciácia), elektrický výboj, katalyzátor, iniciátor)

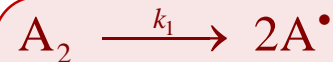
PROPAGACE: interakce radikálů s molekulami reaktantů

Dělení propagace:

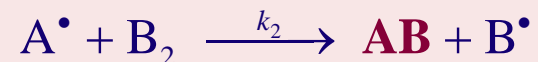
Reakce s nerozvětveným řetězem - z jednoho radikálu v jednom cyklu vznikne jeden radikál (stejný počet vzniklých a zaniklých radikálů)

Reakce s rozvětvenou řetězem - v každém cyklu vzniká více reaktivních radikálů (speciální typy: vzácné rozvětvené řetězy, degenerované řetězy)

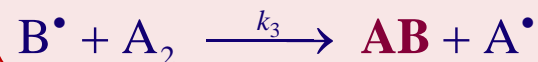
TERMINACE: zánik radikálů (např. Vzájemnou reakcí, reakce s inhibítorem, srážka se stěnou nádoby, ...)



iniciace



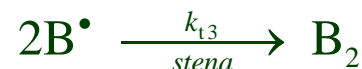
propagace



terminace



nereaktivní

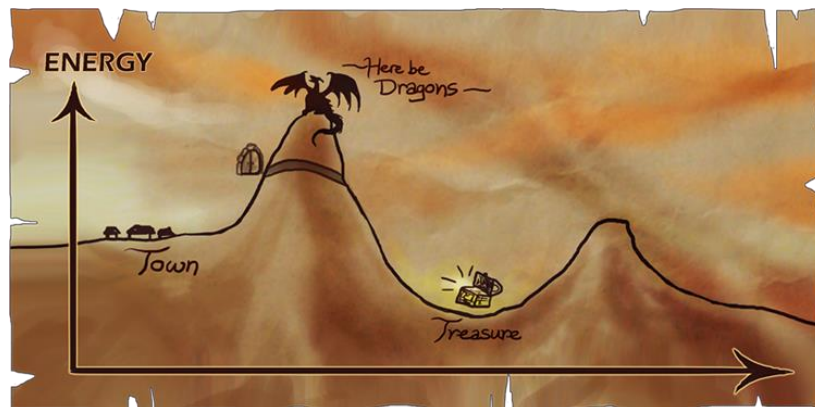


Katalýza

Změna reakční rychlosti způsobená látkami, které se reakcí chemicky nemění.

Katalyzátor

- ✘ Látka, která urychluje chemickou reakci, ale celkově nepodléhá chemickým změnám.
- ✘ Nemá vliv na rovnováhu reakce, tedy ani na její výtěžek.
- ✘ Ovlivňuje změnu rychlosti tak, že vytváří nestálé meziprodukty / komplexy, čímž ovlivňuje mechanismus reakce (reakce probíhá energeticky výhodnější).
- ✘ Katalyzátor - vstupuje do reakce, na konci se regeneruje - nemění se rovnovážná konstanta reakce.



<http://cbsquared.co/wp-content/uploads/2015/02/map-axis-with-catalyst.png>

Historie

Katalyzátor - pojem zavedl J. J. Berzelius (1836):
"Katalyzátory jsou látky, které jen svou přítomností vyvolávají chemické reakce, které by jinak nedošlo."

W. Ostwald (1902):
"Katalyzátor je látka, která mění rychlost chemické reakce, přičemž se sama neobjevuje v konečných produktech."

Tři axiomy katalýzy

1. Katalyzátor urychluje jen termodynamicky povolenou reakci, (Gibbsova energie v průběhu reakce klesá $\Delta_r G < 0$).
2. Katalyzátor urychluje stejně přímou i protisměrnou reakci.
3. Ze stejných reaktantů lze různými katalyzátory získat různé produkty.





Dělení podle fází, ve kterých jsou reaktanty a katalyzátor:

Homogenní - v jedné fázi (*g*, *l*), 60-te roky 20. stol.




Heterogenní - různých fázích - nejstarší, již v 19. století

Enzymová - 70-te, 80 léta 20. stol. (Mikroheterogenní - buňky, biotechnologie)

Katalýza vs. kinetika

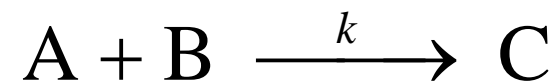
-  Rychlostní konstanta $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$
-  Urychlení reakce - pokles aktivační energie tím, že katalyzátor vede reakci jinou cestou.
-  Katalýza - beze změny (nebo malý pokles) předexponenciálního faktoru, enormní nárůst člena $\exp(-E_a/RT)$
-  Dobrý katalyzátor - snížení aktivační energie E_a až o 100 kJ mol⁻¹.

Katalýza vs. termodynamika

-  Katalyzátor musí mít afinitu alespoň k jedné složce v reakci.
-  Změna Gibbsovy energie při reakci libovolné složky s katalyzátorem musí být méně záporná než složek navzájem.
-  Reakčních stupňů katalyzované reakce je více, tepelné efekty všech jsou podobné.
(Ideální, pokud jsou tepelné efekty přibližně poloviční ve srovnání s nekatalyzovanou reakcí.)

Homogenní katalýza – reakční schéma

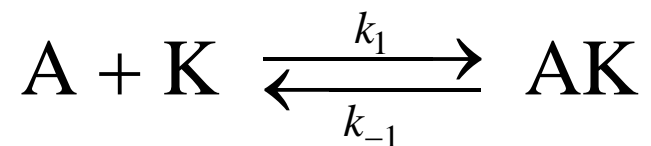
Nekatalyzovaná reakce



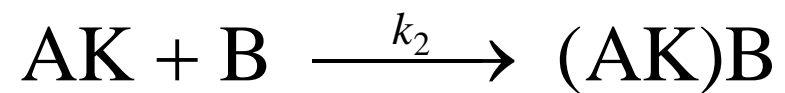
Katalyzovaná reakce



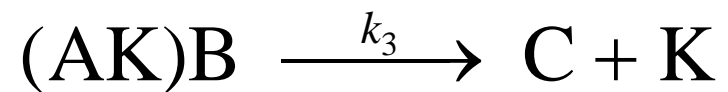
Mechanismus:



rychle

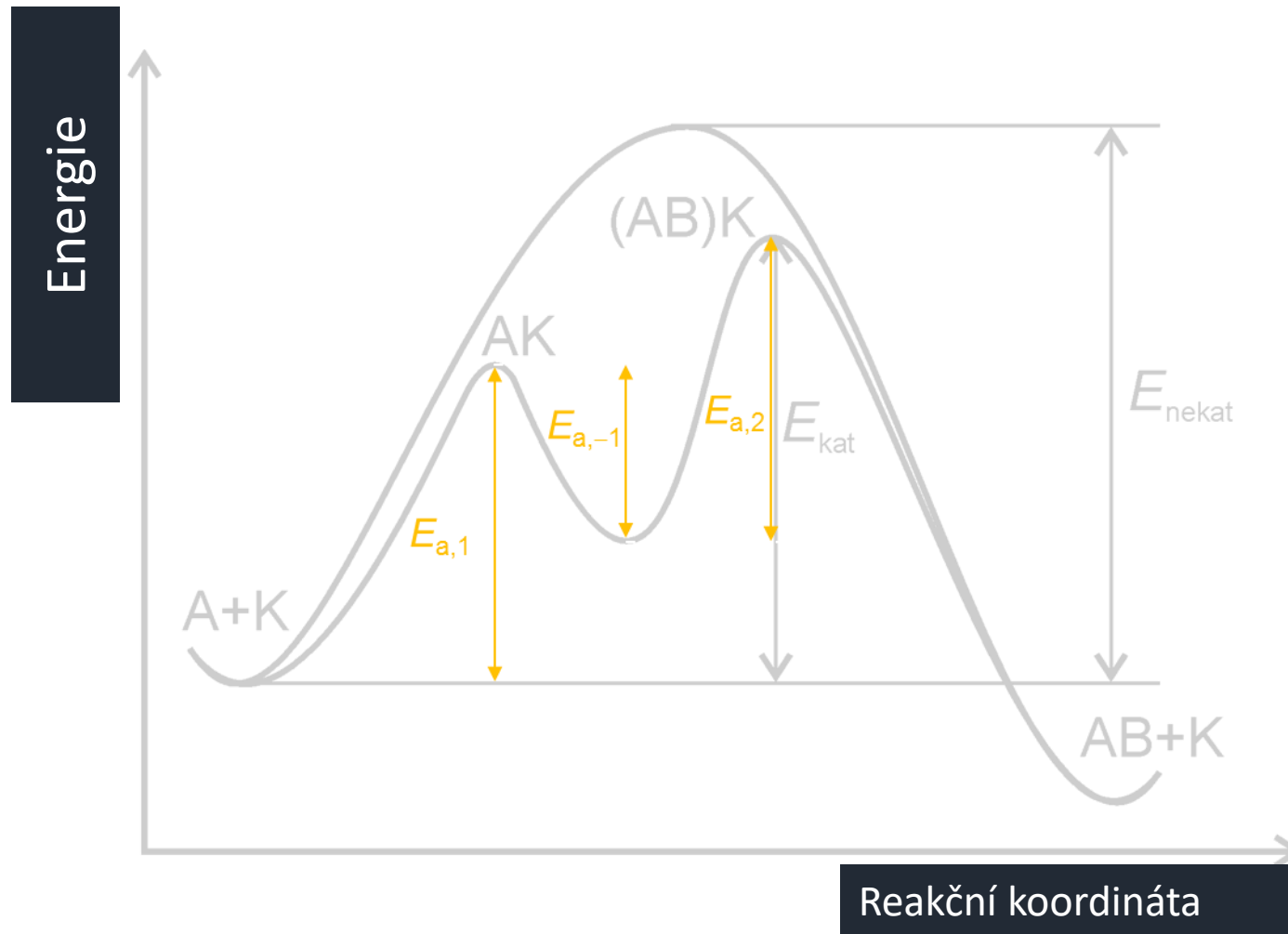


rychle



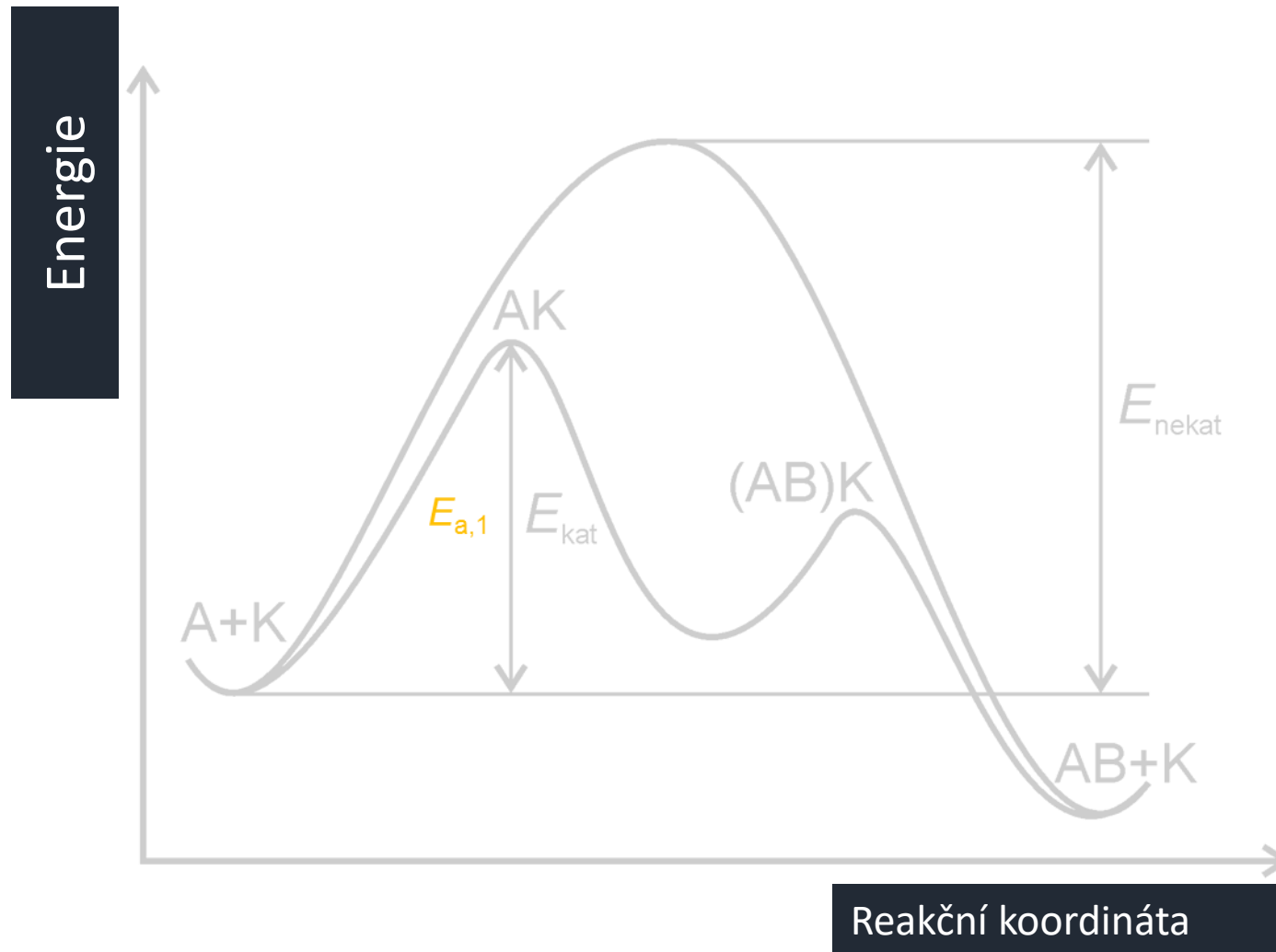
pomalů

Meziprodukt Arrheniova typu



$$E_{a,kat} = E_{a,1} + E_{a,2} - E_{a,-1}$$

Meziprodukt van't Hoffova typu



$$E_{a,kat} = E_{a,1}$$

Enzýmová katalýza

- Enzymově katalyzovaná reakce je speciální typ katalýzy - funkci katalyzátoru plní enzym
- Enzymy se vyznačují vysokou katalytickou účinností a specifičností a koncentrace enzymu ovlivňuje rychlost reakce

Mechanismus Michaelise a Mentenové mechanismus jednosměrné enzymové katalýzy



$$\frac{dc_P}{dt} = k_2 c_{ES}$$

$$c_{ES} = \frac{c_{0E} c_S}{K_M + c_S}$$

\Rightarrow

$$\frac{dc_P}{dt} = v = \frac{k_2 c_{0E} c_S}{K_M + c_S}$$

$$c_{E0} = c_{ES} + c_E$$

E – enzym

S – substrát (reaktant)

P – produkt

ES – enzym-substrát (meziprodukt)

K_M – Michaelisova konstanta

v_{\max} – maximální rychlost enzymové katalýzy

$$v = \frac{v_{\max} c_S}{K_M + c_S}$$

Lineweaverova- Burkého závislost

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$v_{\max} = k_2 c_{0E}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M + c_S}{v_{\max} c_S} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max} c_S}$$

Transportní jevy

Transportní jev - jev, při kterém se transportuje (přenáší z jednoho místa na druhé) určitá molekulová veličina (energie, hybnost, látkové množství).

Plyny - tři transportní jevy:

- **Difúze** = přenos látky z místa o vyšší koncentraci do místa o nižší koncentraci.
- **Tepelná vodivost** = přenos energie z místa o vyšší teplotě do místa o nižší teplotě.
- **Viskozita** = přenos hybnosti z místa o vyšší rychlosti do místa o nižší rychlosti.

Kapaliny – hlavně difuze, advekce

Rychlost přenosu dané veličiny se vyjadřuje pomocí tzv. **toku veličiny X**, **I(X)**, který je definován jako množství této veličiny, která projde jednotkovou plochou za jednotku času

$$I = D \cdot S \cdot \frac{dC}{dy}$$

Difúzní procesy

```
graph TD; A[Difúzní procesy] --> B[Transport látky uvnitř jedné fáze]; A --> C[Transport látky mezi dvěma fázemi];
```

Transport látky
uvnitř jedné fáze

Hnací silou je
rozdíl koncentrací

Transport látky
mezi dvěma fázemi

Hnací silou je
rozdíl fugacit

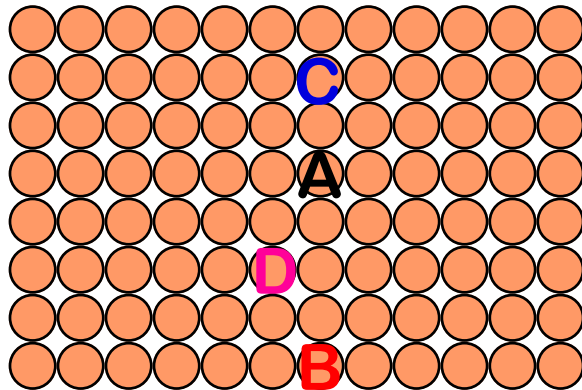
Základní pojmy

- I – tok hmoty (flux), mol/h
- D – difúzivita (difúzní koeficient), m^2/h
- S – plocha přestupu hmoty, m^2
- C – koncentrace, mol/m^3
- y – souřadnice směru pohybu hmoty, m
- $\frac{dC}{dy}$ – koncentrační gradient, mol/m^4

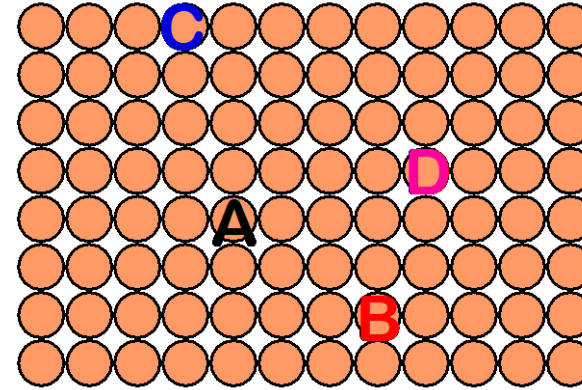
Transport látky uvnitř jedné fáze

Probíhá stále, navenek se projeví pokud je uvnitř fáze na počátku odlišná koncentrace látky v různých místech, např. pokud nalijeme nějakou látku do jednoho rohu jímký se stojatou vodou.

označíme atomy



po nějaké době

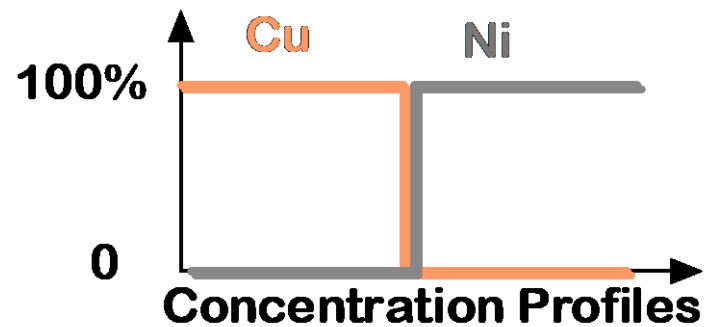
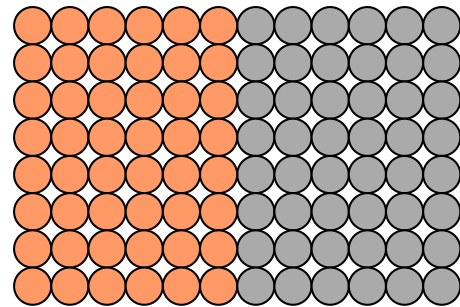


Difúze probíhá i bez koncentračního spádu,
v takovém případě se neprojeví navenek

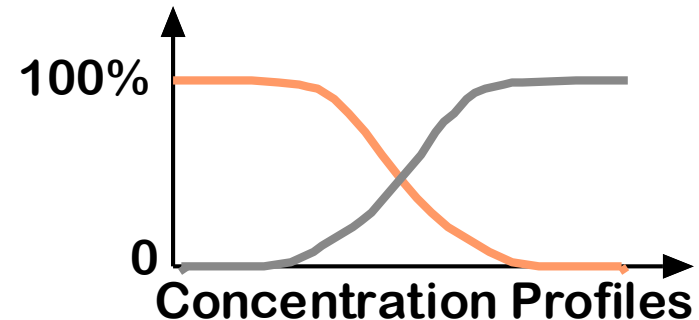
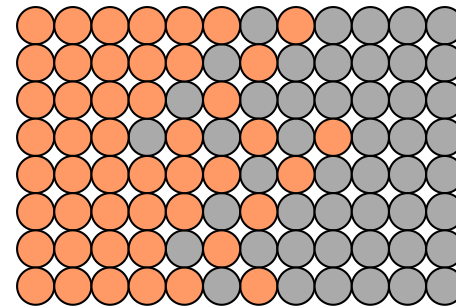
Transport látky mezi dvěma fázemi

Molekuly přecházejí z jednoho prostředí do druhého. Na rozhraní probíhá vždy.

původně

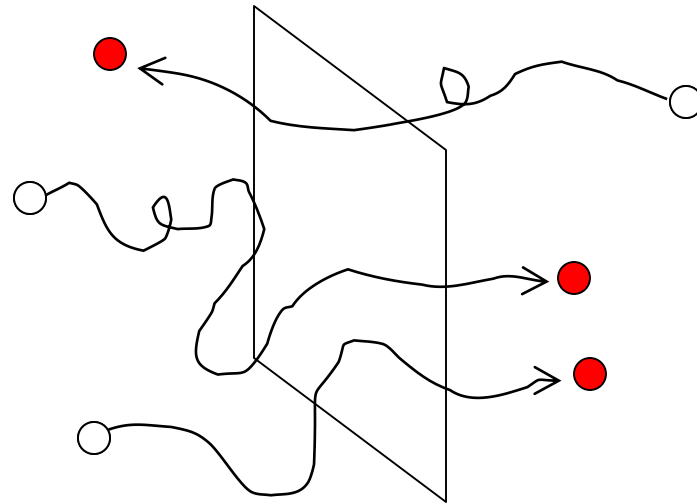


po nějaké době



Tok hmoty

Uvažujme molekuly, které procházejí přes plošné rozhraní



$$\tau = 0$$

$$\tau = \tau'$$

**2 molekuly přešly zleva
doprava
1 molekula přešla zprava
doleva**

Výsledek:

$$\frac{1 \text{ molekula}}{\tau'} \quad \text{nebo} \quad \frac{dM}{d\tau}$$

1. Fickův zákon

Pokud je na obou stranách rozhraní jiná koncentrace molekul (rozdíl je dC) a šířka rozhraní je dy , tok lze také vyjádřit jinak:

$$I = D \cdot S \cdot \frac{dC}{dy}$$

tok [mol/h] →

difúzní koeficient [m²/h] →

plocha [m²] →

koncentrační gradient [mol/m⁴] ←

Přibližný tvar 1. Fickova zákona:

$$I = D \cdot S \frac{\Delta C}{\Delta y} = k \cdot S \cdot \Delta C$$

$k = D/\Delta y$ – koeficient přestupu hmoty, m/h

Příklad: transport uvnitř jedné fáze

Chemikálie je transportována difúzí skrze 1 mm vrstvu klidné vody na ploše 200 m². Koncentrace chemikálie na jedné straně přechodové plochy je 15 mol/m³, na druhé straně 5 mol/m³. Jestliže je difúzní koeficient 10⁻⁵ cm²/s, jaký je tok látky a koeficient přestupu hmoty?

$$I = D \cdot S \frac{\Delta C}{\Delta y} = 10^{-5} \cdot 3600 \cdot 10^{-4} \cdot 200 \cdot \frac{(15 - 5)}{10^{-3}} = 7,2 \text{ mol} / \text{h}$$

$$k = \frac{D}{\Delta y} = \frac{10^{-5} \cdot 3600 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0.0036 \text{ m} / \text{h}$$

Difúzní koeficient a koeficient přestupu hmoty závisí na druhu transportované látky a na prostředí.

Transport mezi dvěma fázemi: voda a vzduch

Na rozhraní mezi fázemi vzniká mezifázová vrstva. Celkový tok látky do a z mezifázové vrstvy plyne z 1. Fickova zákona:

$$I = k_w \cdot S \cdot (C_w - C_{wi})$$

$$I = k_a \cdot S \cdot (C_{ai} - C_a)$$

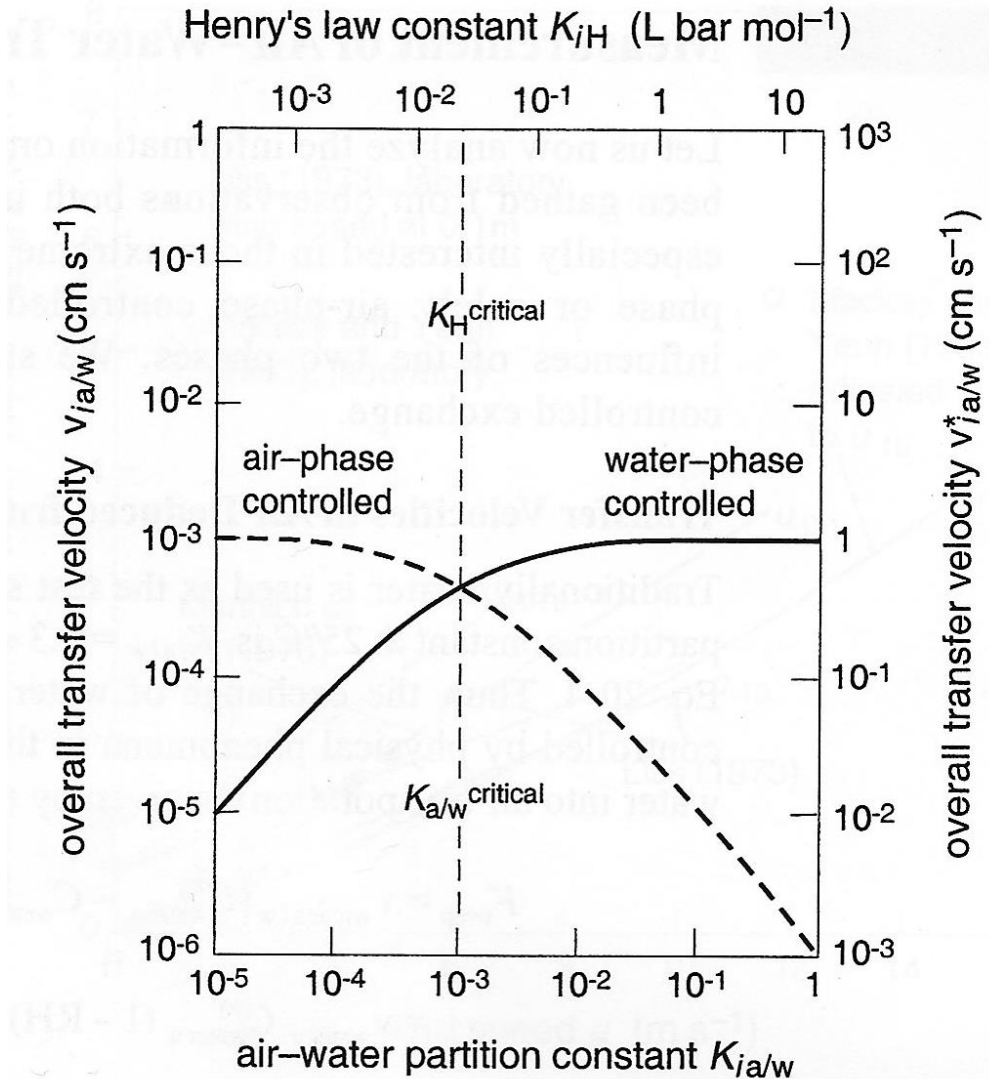
- I – tok hmoty (mol/h)
- S – plocha přestupu hmoty (m²)
- k_a, C_a – koeficient transportu hmoty (m/h) a koncentrace ve vzduchu (mol/m³)
- k_w, C_w – koeficient transportu hmoty (m/h) a koncentrace ve vodě (mol/m³)
- C_{ij} – koncentrace v mezifázové vrstvě (mol/m³)

V mezifázové vrstvě se mezi koncentracemi ve vodě a ve vzduchu ustaví rovnováha:

$$K_{aw} = C_{ai} / C_{wi}$$

$$C_w - C_a / K_{aw} = I \cdot \left(\frac{1}{S \cdot k_w} + \frac{1}{S \cdot k_a \cdot K_{aw}} \right) = \frac{I}{S \cdot k_{aw}}$$

Kritická hodnota K_{aw}



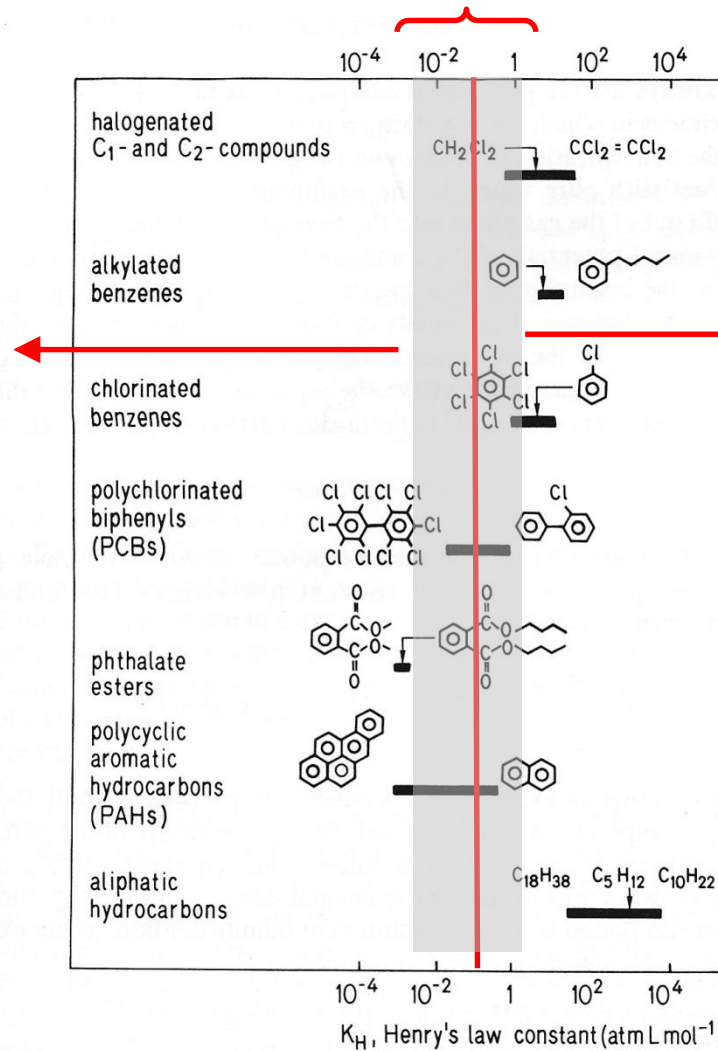
Je-li $K_{aw} \ll 10^{-3}$
(bezrozměrné), převládá
odpor na straně vzduchu a
dominantní hodnotou je k_a

Je-li $K_{aw} \gg 10^{-3}$
(bezrozměrné), převládá
odpor na straně vody a
dominantní hodnotou je k_w

Transport mezi vodou a vzduchem pro organické látky

odpor na obou stranách rozhraní je podstatný

řízeno
vzdušnou fází



řízeno vodní
fází

Figure 6.2 Ranges in Henry's Law constants (K_H) for some important classes of organic compounds.

Transport mezi dvěma fázemi pomocí fugacit

Využijeme $C = Z \cdot f$ a zavedeme vodivost: $\bar{D} = k \cdot S \cdot Z$
mol/(h·Pa)

V jednotlivých fázích potom platí: $I = \bar{D}_w \cdot (f_w - f_i)$

$$I = \bar{D}_a \cdot (f_i - f_a)$$

Mezi fázemi:

$$f_w - f_a = I \left(\frac{1}{\bar{D}_w} + \frac{1}{\bar{D}_a} \right) = \frac{I}{\bar{D}_v}$$

$\bar{D}_v (f_w - f_a)$ je rychlost přestupu látky mezi fázemi – vypařování (mol/h)

Příklad: transport mezi dvěma fázemi

Nádoba (objem 2 m³, plocha hladiny 4 m²) obsahuje při 25°C roztok benzenu ($K_{aw} = 0.22$) a naftalenu ($K_{aw} = 0.017$), obojí při koncentraci 0.1 mol/m³. Po 2 hodinách se koncentrace benzenu snížila na 47.1% původní hodnoty, u naftalenu na 63.9% původní hodnoty. Určete koeficienty přestupu hmoty a rychlosti vypařování.

$$I = \frac{dM}{d\tau} = -V_w \cdot \frac{dC_w}{d\tau} = -V_w \cdot Z_w \frac{df_w}{d\tau}$$

$$I = \bar{D}_v \cdot (f_w - f_a) \approx \bar{D}_v \cdot f_w \quad (\text{fugacita ve vzduchu je blízká nule})$$

Řešení po integraci:

$$\ln \frac{f_w}{f_w^\circ} = -\frac{\bar{D}_v \cdot \tau}{V_w \cdot Z_w}$$

Příklad: pokračování

$$\text{Benzen: } Z_w = \frac{1}{H} = \frac{1}{K_{aw} \cdot R \cdot T} = 1.83 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{Pa} \cdot \text{m}^3)$$

$$\bar{D}_v = -\frac{V_w \cdot Z_w}{\tau} \cdot \ln \frac{f_w}{f_w^\circ} = -\frac{2 \cdot 1.83 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot \ln 0.471 = 1.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{Pa})$$

$$k = \frac{\bar{D}_v}{S \cdot Z_w} = \frac{1.38 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 1.83 \cdot 10^{-3}} = 0.188 \text{ m}/\text{h}$$

$$\text{Naftalen: } Z_w = \frac{1}{H} = \frac{1}{K_{aw} \cdot R \cdot T} = 0.0237 \text{ mol}/(\text{Pa} \cdot \text{m}^3)$$

$$\bar{D}_v = -\frac{V_w \cdot Z_w}{\tau} \cdot \ln \frac{f_w}{f_w^\circ} = -\frac{2 \cdot 0.0237}{2} \cdot \ln 0.639 = 0.0106 \text{ mol}/(\text{h} \cdot \text{Pa})$$

$$k = \frac{\bar{D}_v}{S \cdot Z_w} = \frac{0.0106}{4 \cdot 0.0237} = 0.112 \text{ m}/\text{h} \quad \text{rychlost vypařování se mění v čase:}$$

$$I \approx \bar{D}_v \cdot f_w(\tau) = \bar{D}_v \cdot \frac{C_w(\tau)}{Z_w}$$

Vodivosti a koeficienty přestupu hmoty

Koeficienty přestupu hmoty závisí pouze na dané látce a fázi (vzduch, voda, půda), zatímco vodivosti se týkají konkrétní látky, fáze a velikosti systému (plocha přestupu hmoty). Pro difúzní procesy mezi různými složkami životního prostředí lze použít následující vztahy:

$$\text{voda - vzduch: } \bar{D}_v = 1 / \left(\frac{1}{k_a \cdot S \cdot Z_a} + \frac{1}{k_w \cdot S \cdot Z_w} \right)$$

$$\text{půda - vzduch: } \bar{D}_v = 1 / \left(\frac{1}{k_{sa} \cdot S \cdot Z_a} + \frac{Y}{S \cdot (B_a \cdot Z_a + B_w \cdot Z_w)} \right)$$

$$\text{půda - voda: } \bar{D}_v = U_{sw} \cdot S \cdot Z_s + U_{ww} \cdot S \cdot Z_w$$

- k_a – koeficient přestupu hmoty ve vzduchu nad vodou (typická hodnota 3 m/h)
- k_w – koeficient přestupu hmoty ve vodě (typická hodnota 0.03 m/h)
- k_{sa} – koeficient přestupu hmoty ve vzduchu nad půdou (typická hodnota 1 m/h)

Vodivosti a koeficienty přestupu hmoty: voda a vzduch

- B_a – difúzní koeficient ve vzduchu (typická hodnota 0.04 m²/h)
- B_w – difúzní koeficient ve vodě (typická hodnota 4·10⁻⁶ m²/h)
- Y – difúzní vrstva v půdě (typická hodnota 0.05 m)
- U_{sw} – rychlost odtoku pevných částic z půdy (typická hodnota 2.3·10⁻⁸ m³/(m²·h))
- U_{ww} – rychlost odtoku vody z půdy (typická hodnota 3.9·10⁻⁵ m/h)
- S – plocha styku obou médií (m²)

Koeficienty k_a a k_w se nejvíce mění s povětrnostními podmínkami, pro jejich přesnější odhad (pokud nejsou k dispozici měření) je možné využít následující korelační vztahy:

$$k_a = 3.6 + 5 \cdot U_{10}^{1.2} \qquad k_w = 0.0036 + 0.01 \cdot U_{10}^{1.2}$$

kde U_{10} je rychlost větru ve výšce 10 m nad hladinou vody (m/s)

Alternativy

Změřit nebo odhadnout difúzní koeficienty ve vodě a ve vzduchu, např.

<http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/estdiffusion.html>

Spočítat koeficienty přestupu hmoty ze vztahu $k = D/\Delta y$ kde pro typické hodnoty Δy platí:

$$\Delta y_a = 0.3 \text{ cm}$$

$$\Delta y_w = 0.02 \text{ cm}$$

V případě turbulentního toku se Fickův zákon rozšíří:

$$I = (D + E) \cdot S \frac{\Delta C}{\Delta y}$$

Hodnota E obvykle značně převyšuje D a rozhoduje o rychlosti pohybu v prostředí.

Příklad: Level III

Kontaminovaná voda se před sanací uchovává v otevřeném bazénu. Kolik PCE se z bazénu odpaří, je-li střední doba zdržení vody v bazénu 10 hodin? Bazén má rozměry 10x10 m a hloubku 3 m. (navazuje na příklad v Přednášce 6)

$$K_{aw} = \frac{H}{R \cdot T} = \frac{1852}{R \cdot 290} = 0.768 \qquad Z_a = \frac{1}{R \cdot T} = 4.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

Transport je řízen na straně vody. Koeficienty transportu hmoty odhadneme pro průměrnou rychlost proudění vzduchu 2 m/s:

$$k_a = 15 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1} \qquad k_w = 0.027 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\bar{D}_v = 1 / \left(\frac{1}{k_a \cdot S \cdot Z_a} + \frac{1}{k_w \cdot S \cdot Z_w} \right) = 1.45 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

Příklad: pokračování

$$I = \frac{dM}{dt} = -V_w \cdot \frac{dC_w}{dt} = -V_w \cdot Z_w \frac{df_w}{dt}$$

$$I = \bar{D}_v \cdot (f_w - f_a) \approx \bar{D}_v \cdot f_w \quad (\text{fugacita ve vzduchu je blízka nule})$$

Řešení po integraci:

$$\ln \frac{f_w}{f_w^\circ} = -\frac{\bar{D}_v \cdot t}{V_w \cdot Z_w}$$

$$\frac{f_w}{f_w^\circ} = \text{Exp} \left[-\frac{1.45 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{300 \cdot 5.4 \cdot 10^{-4}} \right] = 0.914$$

$$m_w = C_w \cdot V_w = 0.3735 \cdot 300 = 112 \text{ mol} = 18.6 \text{ kg}$$

$$m_{\text{vap}} = m_w \cdot (1 - 0.914) = 1.6 \text{ kg}$$