

# Pochodne w zastosowaniach chemicznych

## Zadania z rozwiązaniami

dr inż. Piotr Niemiec, prof. AT

5 października 2026

## Spis treści

|          |                                                        |           |
|----------|--------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Funkcja i sens pochodnej</b>                        | <b>3</b>  |
| 1.1      | Cel zajęć . . . . .                                    | 3         |
| 1.2      | Pojęcie funkcji . . . . .                              | 3         |
| 1.3      | Zmienna niezależna i zmienna zależna . . . . .         | 4         |
| 1.4      | Sposoby przedstawiania funkcji . . . . .               | 4         |
| 1.5      | Interpretacja wykresu funkcji . . . . .                | 5         |
| 1.6      | Zmiana wartości funkcji . . . . .                      | 6         |
| 1.7      | Średnia szybkość zmiany . . . . .                      | 7         |
| 1.8      | Przykład porównawczy . . . . .                         | 7         |
| 1.9      | Problem średniej szybkości . . . . .                   | 8         |
| 1.10     | Od średniej szybkości do szybkości chwilowej . . . . . | 8         |
| 1.11     | Znaczenie zapisu $\frac{dc}{dt}$ . . . . .             | 9         |
| 1.12     | Interpretacja chemiczna . . . . .                      | 9         |
| 1.13     | Pochodna a szybkość reakcji chemicznej . . . . .       | 9         |
| 1.14     | Pochodna jako nachylenie wykresu . . . . .             | 10        |
| 1.15     | Interpretacja znaku pochodnej . . . . .                | 10        |
| 1.16     | Wartość pochodnej . . . . .                            | 11        |
| 1.17     | Jednostka pochodnej . . . . .                          | 11        |
| 1.18     | Przykład funkcji liniowej . . . . .                    | 12        |
| 1.19     | Przykład funkcji nieliniowej . . . . .                 | 12        |
| 1.20     | Przykład pokazujący sens chemiczny . . . . .           | 13        |
| 1.21     | Przykłady wprowadzające . . . . .                      | 13        |
| 1.22     | Pytania sprawdzające . . . . .                         | 14        |
| 1.23     | Najważniejsze rozróżnienie . . . . .                   | 14        |
| <b>2</b> | <b>Podstawowe reguły różniczkowania</b>                | <b>16</b> |
| 2.1      | Pochodne funkcji elementarnych . . . . .               | 16        |
| 2.2      | Podstawowe prawa różniczkowania . . . . .              | 16        |

|          |                                                                                   |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3</b> | <b>Ekstrema funkcji – maksimum i minimum</b>                                      | <b>18</b> |
| 3.1      | Punkty stacjonarne . . . . .                                                      | 18        |
| 3.2      | Druga pochodna . . . . .                                                          | 18        |
| 3.3      | Interpretacja geometryczna . . . . .                                              | 19        |
| 3.4      | Przykład – minimum energii . . . . .                                              | 19        |
| 3.5      | Schemat postępowania . . . . .                                                    | 20        |
| <b>4</b> | <b>Ćwiczenia rachunkowe</b>                                                       | <b>22</b> |
| <b>5</b> | <b>Wybrane zastosowania pochodnych w chemii</b>                                   | <b>24</b> |
| 5.1      | Jak szybko zmienia się stężenie substratu? . . . . .                              | 24        |
| 5.2      | Jak szybko powstaje produkt reakcji? . . . . .                                    | 24        |
| 5.3      | Jak szybko zanika substrat w reakcji pierwszego rzędu? . . . . .                  | 25        |
| 5.4      | Jak temperatura wpływa na stałą szybkości reakcji? . . . . .                      | 26        |
| 5.5      | Jak szybko zmienia się absorbancja podczas reakcji? . . . . .                     | 27        |
| 5.6      | Jak ciśnienie reaguje na zmianę objętości gazu? . . . . .                         | 28        |
| 5.7      | Jak czułe jest pH na dodawanie titranta? . . . . .                                | 28        |
| 5.8      | Kiedy stężenie produktu pośredniego jest największe? . . . . .                    | 29        |
| 5.9      | Przy jakiej temperaturze wydajność procesu jest największa? . . . . .             | 30        |
| <b>6</b> | <b>Chemiczne zastosowania pochodnych – formalizm i pogłębienie</b>                | <b>32</b> |
| 6.1      | Jak zmienia się potencjał elektrody wraz ze zmianą składu układu? . . . . .       | 32        |
| 6.2      | Jak silnie pH reaguje na zmianę stężenia jonów wodorowych? . . . . .              | 32        |
| 6.3      | Jak zmienia się pokrycie powierzchni podczas adsorpcji? . . . . .                 | 33        |
| 6.4      | Jak zmiana stężenia substratu wpływa na szybkość reakcji enzymatycznej? . . . . . | 34        |
| 6.5      | Jak temperatura wpływa na energię swobodną Gibbsa? . . . . .                      | 35        |
| 6.6      | Jak temperatura wpływa na położenie równowagi? . . . . .                          | 35        |
| 6.7      | Co można wywnioskować o kinetyce z pomiaru absorbancji? . . . . .                 | 36        |
| 6.8      | Jak energia potencjalna wyznacza siłę między atomami? . . . . .                   | 37        |
| 6.9      | Przy jakiej temperaturze szybkość procesu jest największa? . . . . .              | 38        |
| 6.10     | Jak wrażliwa jest szybkość reakcji na zmianę stężenia substratu? . . . . .        | 39        |
| <b>7</b> | <b>Pochodne w przygotowaniu do chemii kwantowej</b>                               | <b>41</b> |
| 7.1      | Funkcja gaussowska . . . . .                                                      | 41        |
| 7.2      | Funkcja typu $xe^{-ax^2}$ . . . . .                                               | 42        |
| 7.3      | Wielomian razy funkcja Gaussa . . . . .                                           | 43        |
| 7.4      | Druga pochodna funkcji Gaussa . . . . .                                           | 43        |
| 7.5      | Funkcja radialna typu $e^{-ar}$ . . . . .                                         | 44        |
| 7.6      | Funkcja typu $re^{-ar}$ . . . . .                                                 | 45        |
| 7.7      | Radialny rozkład prawdopodobieństwa typu $r^2e^{-ar}$ . . . . .                   | 45        |
| 7.8      | Od funkcji radialnej do najbardziej prawdopodobnej odległości . . . . .           | 46        |
| <b>8</b> | <b>Podsumowanie</b>                                                               | <b>47</b> |

# 1 Funkcja i sens pochodnej

## 1.1 Cel zajęć

Celem zajęć jest wprowadzenie pojęcia funkcji oraz pochodnej poprzez interpretację zmian wielkości występujących w chemii.

Po zajęciach student powinien:

- rozumieć pojęcie zmiennej niezależnej i zależnej,
- umieć odczytać podstawowe informacje z wykresu funkcji,
- obliczać zmianę wartości funkcji,
- rozróżniać średnią i chwilową szybkość zmiany,
- rozumieć pochodną jako szybkość zmiany wielkości,
- rozumieć pochodną jako nachylenie stycznej do wykresu,
- interpretować znak oraz wartość pochodnej,
- rozumieć znaczenie wielkości  $\frac{dc}{dt}$  w chemii.

Na tym etapie najważniejsze jest zrozumienie znaczenia pochodnej, a nie jedynie mechaniczne stosowanie reguł różniczkowania.

## 1.2 Pojęcie funkcji

Funkcja opisuje zależność jednej wielkości od drugiej.

Możemy ją zapisać w postaci:

$$y = f(x)$$

Oznacza to, że wartość  $y$  zależy od wartości  $x$ .

W chemii takie zależności występują bardzo często, np.:

$$c = f(t)$$

stężenie zależy od czasu,

$$p = f(V)$$

ciśnienie zależy od objętości,

$$k = f(T)$$

stała szybkości reakcji zależy od temperatury,

$$A = f(c)$$

absorbancja zależy od stężenia,

$$pH = f(V)$$

pH zależy od objętości dodanego titranta,

$$E = f(r)$$

energia układu zależy od odległości między atomami.

### 1.3 Zmienna niezależna i zmienna zależna

W zależności:

$$c = f(t)$$

czas  $t$  jest zmienną niezależną, natomiast stężenie  $c$  jest zmienną zależną.

Oznacza to, że obserwujemy, jak stężenie zmienia się w miarę upływu czasu.

Podobnie dla zależności:

$$p = f(V)$$

objętość  $V$  jest zmienną niezależną, natomiast ciśnienie  $p$  jest zmienną zależną.

#### Przykład

W równaniu Lamberta–Beera:

$$A = \varepsilon lc$$

jeżeli zmieniamy stężenie roztworu  $c$ , to:

- stężenie  $c$  jest zmienną niezależną,
- absorbancja  $A$  jest zmienną zależną.

### 1.4 Sposoby przedstawiania funkcji

Funkcję można przedstawić za pomocą:

1. wzoru,
2. tabeli,
3. wykresu,

4. opisu słownego.

W chemii bardzo często korzystamy równocześnie ze wzoru, tabeli i wykresu.

### Przykład chemiczny

Założmy, że podczas reakcji stężenie substratu zmienia się następująco:

| $t$ [s]                     | 0    | 10   | 20   | 30   | 40   |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| $c$ [mol·dm <sup>-3</sup> ] | 1,00 | 0,82 | 0,67 | 0,55 | 0,45 |

Z danych zawartych w tabeli wynika, że wraz z upływem czasu stężenie substratu maleje.

## 1.5 Interpretacja wykresu funkcji

Z wykresu zależności:

$$c = f(t)$$

można określić między innymi:

- początkowe stężenie substratu,
- stężenie w wybranej chwili,
- czy stężenie rośnie, czy maleje,
- w którym przedziale zmiana stężenia jest szybsza,
- w którym przedziale zmiana stężenia jest wolniejsza.

### Funkcja rosnąca

Jeżeli wraz ze wzrostem  $x$  rośnie również  $y$ , funkcja jest rosnąca.

Przykładem chemicznym może być ilość produktu reakcji:

$$n_P = f(t)$$

która może wzrastać w czasie.

### Funkcja malejąca

Jeżeli wraz ze wzrostem  $x$  wartość  $y$  maleje, funkcja jest malejąca.

Przykładowo stężenie zużywanego substratu:

$$c_A = f(t)$$

najczęściej maleje w czasie.

## Funkcja stała

Jeżeli zmiana  $x$  nie powoduje zmiany  $y$ , otrzymujemy funkcję stałą.

## 1.6 Zmiana wartości funkcji

Założmy, że stężenie substancji wynosiło:

$$c_1 = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

w chwili:

$$t_1 = 10 \text{ s}$$

oraz:

$$c_2 = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

w chwili:

$$t_2 = 30 \text{ s.}$$

Zmiana stężenia wynosi:

$$\Delta c = c_2 - c_1$$

czyli:

$$\Delta c = 0,50 - 0,80 = -0,30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Zmiana czasu:

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

$$\Delta t = 30 - 10 = 20 \text{ s}$$

Symbol  $\Delta$  oznacza zmianę danej wielkości.

Jeżeli:

$$\Delta c > 0$$

stężenie wzrosło.

Jeżeli:

$$\Delta c < 0$$

stężenie zmalało.

Jeżeli:

$$\Delta c = 0$$

stężenie nie uległo zmianie.

## 1.7 Średnia szybkość zmiany

Samo stwierdzenie, że stężenie zmniejszyło się o określoną wartość, nie mówi jeszcze, jak szybko ta zmiana nastąpiła.

Średnią szybkość zmiany stężenia w określonym przedziale czasu obliczamy jako:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Dla poprzedniego przykładu:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{-0,30}{20} = -0,015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Jest to **średnia szybkość zmiany stężenia** w przedziale od 10 do 30 sekund.

## 1.8 Przykład porównawczy

Rozważmy dwa procesy.

### Proces I

Stężenie zmniejsza się z:

$$1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

do:

$$0,8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

w czasie 10 s.

$$\Delta c = -0,2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Delta t = 10 \text{ s}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = -0,020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

### Proces II

Ta sama zmiana stężenia zachodzi w czasie 50 s:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{-0,2}{50} = -0,004 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

W obu przypadkach zmiana stężenia była taka sama, ale w pierwszym procesie zachodziła pięć razy szybciej.

## 1.9 Problem średniej szybkości

Rozważmy reakcję chemiczną, w której stężenie substratu zmienia się następująco:

| Przedział czasu [s] | Zmiana stężenia [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ] |
|---------------------|-------------------------------------------------------|
| 0–10                | 1,00 $\rightarrow$ 0,75                               |
| 10–20               | 0,75 $\rightarrow$ 0,58                               |
| 20–30               | 0,58 $\rightarrow$ 0,47                               |

Widać, że stężenie substratu zmienia się coraz wolniej.

Jeżeli obliczymy szybkość zmiany dla całego przedziału 0–30 s, otrzymamy jedynie wartość średnią.

Nie dowiemy się jednak dokładnie, jak szybko stężenie zmieniał się w konkretnej chwili, np. po 15 sekundach.

## 1.10 Od średniej szybkości do szybkości chwilowej

Średnią szybkość zmiany zapisujemy jako:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

czyli:

$$\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}.$$

Jeżeli będziemy zmniejszać przedział czasu  $\Delta t$ , obliczana wartość będzie coraz dokładniej opisywać szybkość zmiany w konkretnej chwili.

Możemy na przykład badać zmianę:

- między 10 a 20 s,
- między 14 a 16 s,
- między 14,9 a 15,1 s,
- w jeszcze mniejszym przedziale wokół 15 s.

Formalnie pochodną stężenia względem czasu definiujemy jako granicę ilorazu różnicowego:

$$\boxed{\frac{dc}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta t}}$$

Oznacza to, że średnią szybkość zmiany stężenia obliczamy w coraz krótszym przedziale czasu.

W granicy otrzymujemy **chwilową szybkość zmiany stężenia** w konkretnej chwili.

### 1.11 Znaczenie zapisu $\frac{dc}{dt}$

Zapis:

$$\frac{dc}{dt}$$

czytamy jako:

pochodna stężenia względem czasu

lub:

chwilowa szybkość zmiany stężenia względem czasu.

Warto pamiętać, że zapis  $\frac{dc}{dt}$  jest symbolem pochodnej, a nie zwykłym ilorazem dwóch skończonych zmian.

### 1.12 Interpretacja chemiczna

Jeżeli:

$$\frac{dc}{dt} = -0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

oznacza to, że w rozpatrywanej chwili stężenie substancji maleje.

Wartość bezwzględna:

$$0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

opisuje intensywność tej zmiany.

Jeżeli natomiast:

$$\frac{dc}{dt} = +0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1},$$

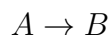
oznaczałoby to wzrost stężenia.

### 1.13 Pochodna a szybkość reakcji chemicznej

Należy rozróżnić:

- szybkość zmiany stężenia,
- szybkość reakcji chemicznej.

Rozważmy prostą reakcję:



Stężenie substratu  $A$  maleje:

$$\frac{dc_A}{dt} < 0$$

natomiast stężenie produktu  $B$  rośnie:

$$\frac{dc_B}{dt} > 0.$$

Szybkość reakcji chemicznej definiujemy jako wielkość dodatnią.

Dla zaniku substratu:

$$v = -\frac{dc_A}{dt}$$

natomiast dla tworzenia produktu:

$$v = \frac{dc_B}{dt}.$$

Dla reakcji o bardziej złożonej stechiometrii w definicji szybkości reakcji należy również uwzględnić odpowiednie współczynniki stechiometryczne.

## 1.14 Pochodna jako nachylenie wykresu

Na wykresie  $c = f(t)$  średnia szybkość zmiany:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

odpowiada nachyleniu **siecznej** przechodzącej przez dwa punkty wykresu.

Natomiast chwilowa szybkość:

$$\frac{dc}{dt}$$

odpowiada nachyleniu **stycznej** do wykresu w konkretnym punkcie.

Im większa wartość bezwzględna pochodnej, tym bardziej stromy jest wykres.

Jeżeli wykres się wypłaszcza, pochodna zbliża się do zera.

## 1.15 Interpretacja znaku pochodnej

Jeżeli:

$$\frac{dc}{dt} > 0$$

wielkość rośnie.

Jeżeli:

$$\frac{dc}{dt} < 0$$

wielkość maleje.

Jeżeli:

$$\frac{dc}{dt} = 0$$

w danej chwili wielkość chwilowo się nie zmienia.

## 1.16 Wartość pochodnej

Porównajmy:

$$\frac{dc}{dt} = -0,002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

oraz:

$$\frac{dc}{dt} = -0,050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

W obu przypadkach stężenie maleje.

W drugim przypadku wartość bezwzględna pochodnej jest jednak większa, a więc stężenie zmienia się szybciej.

## 1.17 Jednostka pochodnej

Jeżeli:

$$[c] = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

oraz:

$$[t] = \text{s},$$

to:

$$\left[ \frac{dc}{dt} \right] = \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Inne przykłady:

$$\frac{dp}{dV}$$

może mieć jednostkę:

$$\frac{\text{Pa}}{\text{m}^3} = \text{Pa} \cdot \text{m}^{-3},$$

natomiast:

$$\frac{dE}{dT}$$

może mieć jednostkę:

$$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

### 1.18 Przykład funkcji liniowej

Założmy, że w ograniczonym przedziale czasu:

$$0 \leq t \leq 50 \text{ s}$$

zmianę stężenia opisuje funkcja:

$$c(t) = 1,00 - 0,020t.$$

Dla  $t = 0$ :

$$c(0) = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Dla  $t = 10 \text{ s}$ :

$$c(10) = 1,00 - 0,020 \cdot 10$$

$$c(10) = 0,80 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Dla  $t = 20 \text{ s}$ :

$$c(20) = 0,60 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Stężenie zmniejsza się ze stałą szybkością:

$$\frac{dc}{dt} = -0,020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}.$$

### 1.19 Przykład funkcji nieliniowej

Rozważmy funkcję:

$$c(t) = 1,00 - 0,040t + 0,0005t^2$$

w przedziale:

$$0 \leq t \leq 30 \text{ s}.$$

W tym przypadku stężenie nie zmienia się ze stałą szybkością.

Nachylenie wykresu zależy od czasu.

Dlatego potrzebujemy funkcji opisującej chwilową szybkość zmiany:

$$\frac{dc}{dt}.$$

## 1.20 Przykład pokazujący sens chemiczny

Dane:

| $t$ [s]                     | 0    | 10   | 20   | 30   | 40   |
|-----------------------------|------|------|------|------|------|
| $c$ [mol·dm <sup>-3</sup> ] | 1,00 | 0,70 | 0,52 | 0,41 | 0,34 |

Dla przedziału 0–10 s:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0,70 - 1,00}{10} = -0,030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dla przedziału 10–20 s:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0,52 - 0,70}{10} = -0,018 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dla przedziału 20–30 s:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0,41 - 0,52}{10} = -0,011 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Dla przedziału 30–40 s:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0,34 - 0,41}{10} = -0,007 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

Wartość bezwzględna szybkości zmiany maleje:

$$0,030 \rightarrow 0,018 \rightarrow 0,011 \rightarrow 0,007$$

czyli stężenie zmienia się coraz wolniej.

## 1.21 Przykłady wprowadzające

### Przykład 1

Temperatura roztworu wzrosła z 20°C do 35°C w ciągu 5 minut.

$$\Delta T = 35 - 20 = 15^\circ\text{C}$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{15}{5} = 3^\circ\text{C}/\text{min}$$

## Przykład 2

Stężenie substratu zmniejszyło się z 0,90 do 0,60 mol·dm<sup>-3</sup> w ciągu 30 s.

$$\Delta c = 0,60 - 0,90 = -0,30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{-0,30}{30} = -0,010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

## Przykład 3

Stężenie produktu wzrosło z 0,10 do 0,40 mol·dm<sup>-3</sup> w ciągu 15 s.

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{0,40 - 0,10}{15} = 0,020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

## 1.22 Pytania sprawdzające

1. Co oznacza ujemna wartość  $\frac{dc}{dt}$ ?
2. Co oznacza dodatnia wartość  $\frac{dc}{dt}$ ?
3. Co oznacza sytuacja, w której:

$$\frac{dc}{dt} = 0?$$

4. W którym przypadku stężenie zmienia się szybciej:

$$\frac{dc}{dt} = -0,01$$

czy

$$\frac{dc}{dt} = -0,10?$$

5. Dlaczego średnia szybkość zmiany nie zawsze dobrze opisuje przebieg procesu?
6. Jaka jest różnica między:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

a:

$$\frac{dc}{dt}?$$

7. Co geometrycznie oznacza pochodna na wykresie?
8. Jaką jednostkę ma  $\frac{dc}{dt}$ , jeżeli  $c$  jest wyrażone w mol·dm<sup>-3</sup>, a czas w minutach?

## 1.23 Najważniejsze rozróżnienie

Zmiana:

$$\Delta c$$

mówi, o ile zmieniło się stężenie.

Średnia szybkość zmiany:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t}$$

mówi, jak szybko średnio zmieniało się stężenie w określonym przedziale czasu.

Pochodna:

$$\frac{dc}{dt}$$

mówi, jak szybko stężenie zmienia się w konkretnej chwili.

## 2 Podstawowe reguły różniczkowania

### 2.1 Pochodne funkcji elementarnych

W tabeli zestawiono funkcje szczególnie przydatne w dalszych zastosowaniach chemicznych.

Tabela 1: Pochodne funkcji elementarnych

| $f(x)$        | $f'(x)$               | Uwagi                                           |
|---------------|-----------------------|-------------------------------------------------|
| $C$           | 0                     | $C \in \mathbb{R}$                              |
| $ax + b$      | $a$                   | $a, b \in \mathbb{R}$                           |
| $x^n$         | $nx^{n-1}$            | $n \in \mathbb{Z}$ , w dziedzinie funkcji       |
| $\sqrt{x}$    | $\frac{1}{2\sqrt{x}}$ | $x > 0$                                         |
| $\frac{1}{x}$ | $-\frac{1}{x^2}$      | $x \neq 0$                                      |
| $\frac{a}{x}$ | $-\frac{a}{x^2}$      | $x \neq 0$                                      |
| $e^x$         | $e^x$                 | $x \in \mathbb{R}$                              |
| $e^{ax}$      | $ae^{ax}$             | $a \in \mathbb{R}$                              |
| $a^x$         | $a^x \ln a$           | $a > 0, a \neq 1$                               |
| $\ln x$       | $\frac{1}{x}$         | $x > 0$                                         |
| $\log_a x$    | $\frac{1}{x \ln a}$   | $x > 0, a > 0, a \neq 1$                        |
| $(ax + b)^n$  | $na(ax + b)^{n-1}$    | reguła łańcuchowa                               |
| $\sin ax$     | $a \cos ax$           | $a \in \mathbb{R}$                              |
| $\cos ax$     | $-a \sin ax$          | $a \in \mathbb{R}$                              |
| $\tan x$      | $\frac{1}{\cos^2 x}$  | $x \neq \frac{\pi}{2} + k\pi, k \in \mathbb{Z}$ |
| $\cot x$      | $-\frac{1}{\sin^2 x}$ | $x \neq k\pi, k \in \mathbb{Z}$                 |

### 2.2 Podstawowe prawa różniczkowania

1. Pochodna iloczynu funkcji przez stałą:

$$[af(x)]' = af'(x), \quad a \in \mathbb{R}$$

2. Pochodna sumy lub różnicy funkcji:

$$[f(x) \pm g(x)]' = f'(x) \pm g'(x)$$

3. Pochodna iloczynu dwóch funkcji:

$$[f(x) \cdot g(x)]' = f'(x) \cdot g(x) + f(x) \cdot g'(x)$$

4. Pochodna ilorazu dwóch funkcji:

$$\left[ \frac{f(x)}{g(x)} \right]' = \frac{f'(x) \cdot g(x) - f(x) \cdot g'(x)}{[g(x)]^2}, \quad g(x) \neq 0$$

5. Pochodna funkcji złożonej:

$$[g(f(x))]' = g'(f(x)) \cdot f'(x)$$

### 3 Ekstrema funkcji – maksimum i minimum

Pochodna funkcji służy nie tylko do opisu szybkości zmian, ale również do wyznaczania punktów, w których funkcja osiąga wartości maksymalne lub minimalne.

W chemii może to oznaczać między innymi:

- maksymalną wydajność procesu,
- maksymalne stężenie produktu pośredniego,
- minimalną energię układu,
- optymalną temperaturę procesu,
- maksymalną szybkość procesu w określonym zakresie warunków.

#### 3.1 Punkty stacjonarne

Jeżeli funkcja  $f(x)$  jest różniczkowalna w punkcie  $x_0$  i osiąga w tym punkcie lokalne maksimum lub minimum, przy czym  $x_0$  jest punktem wewnętrznym dziedziny, to zachodzi warunek konieczny:

$$f'(x_0) = 0.$$

Punkt, dla którego:

$$f'(x) = 0$$

nazywamy **punktem stacjonarnym**.

Sam warunek:

$$f'(x) = 0$$

nie wystarcza jednak do stwierdzenia, czy mamy maksimum, minimum czy inny rodzaj punktu stacjonarnego.

#### 3.2 Druga pochodna

Do określenia charakteru punktu stacjonarnego możemy wykorzystać drugą pochodną funkcji.

Jeżeli:

$$f'(x_0) = 0$$

oraz:

$$f''(x_0) > 0,$$

to funkcja ma w punkcie  $x_0$  **minimum lokalne**.

Jeżeli:

$$f'(x_0) = 0$$

oraz:

$$f''(x_0) < 0,$$

to funkcja ma w punkcie  $x_0$  **maksimum lokalne**.

Możemy więc zapamiętać:

|                |                |               |         |
|----------------|----------------|---------------|---------|
| $f'(x_0) = 0,$ | $f''(x_0) > 0$ | $\Rightarrow$ | minimum |
|----------------|----------------|---------------|---------|

oraz:

|                |                |               |          |
|----------------|----------------|---------------|----------|
| $f'(x_0) = 0,$ | $f''(x_0) < 0$ | $\Rightarrow$ | maksimum |
|----------------|----------------|---------------|----------|

Jeżeli:

$$f''(x_0) = 0,$$

test drugiej pochodnej nie rozstrzyga, czy w punkcie  $x_0$  występuje maksimum lub minimum.

### 3.3 Interpretacja geometryczna

W różniczkowalnym punkcie maksimum lub minimum lokalnego styczna do wykresu jest pozioma:

$$f'(x_0) = 0.$$

Druga pochodna informuje o lokalnym kształcie wykresu.

Jeżeli:

$$f''(x_0) > 0,$$

wykres w otoczeniu punktu  $x_0$  jest wygięty “do góry”, co odpowiada minimum.

Jeżeli:

$$f''(x_0) < 0,$$

wykres w otoczeniu punktu  $x_0$  jest wygięty “w dół”, co odpowiada maksimum.

### 3.4 Przykład – minimum energii

Rozważmy funkcję opisującą energię potencjalną:

$$E(r) = 100(r - 1,20)^2 - 250.$$

Pierwsza pochodna:

$$\frac{dE}{dr} = 200(r - 1,20).$$

Szukamy punktu stacjonarnego:

$$\frac{dE}{dr} = 0.$$

Zatem:

$$200(r - 1,20) = 0$$

i:

$$r = 1,20.$$

Druga pochodna:

$$\frac{d^2 E}{dr^2} = 200.$$

Ponieważ:

$$\frac{d^2 E}{dr^2} > 0,$$

punkt odpowiada minimum energii.

$$\boxed{r = 1,20 \text{ \AA}}$$

### 3.5 Schemat postępowania

Przy wyznaczaniu maksimum lub minimum funkcji należy:

1. obliczyć pierwszą pochodną:

$$f'(x),$$

2. rozwiązać równanie:

$$f'(x) = 0,$$

3. obliczyć drugą pochodną:

$$f''(x),$$

4. sprawdzić jej znak w wyznaczonym punkcie,

5. zinterpretować wynik w kontekście chemicznym.

## 4 Ćwiczenia rachunkowe

Wyznacz pochodne poniższych funkcji.

1.

$$f(x) = 3x^2$$

2.

$$f(x) = 5x^3 - 2x$$

3.

$$f(x) = 2e^{-3x}$$

4.

$$f(x) = \frac{1}{x^2}$$

5.

$$f(x) = \ln x$$

6.

$$f(x) = (2x + 1)^3$$

7.

$$f(x) = \frac{x}{1+x}$$

8.

$$f(x) = xe^{-x}$$

9.

$$f(x) = \frac{x}{1+x}$$

10.

$$f(x) = e^{-ax^2}, \quad a > 0$$

11.

$$f(x) = xe^{-ax^2}, \quad a > 0$$

12.

$$f(r) = r^2e^{-ar}, \quad a > 0$$

13.

$$f(x) = (2x^2 - 1)e^{-ax^2}, \quad a > 0$$

## Odpowiedzi

1.

$$f'(x) = 6x$$

2.

$$f'(x) = 15x^2 - 2$$

3.

$$f'(x) = -6e^{-3x}$$

4.

$$f'(x) = -\frac{2}{x^3}$$

5.

$$f'(x) = \frac{1}{x}$$

6.

$$f'(x) = 6(2x + 1)^2$$

7.

$$f'(x) = \frac{1}{(1+x)^2}$$

8.

$$f'(x) = e^{-x} - xe^{-x}$$

9.

$$f'(x) = \frac{1}{(1+x)^2}$$

10.

$$f'(x) = -2ax e^{-ax^2}$$

11.

$$f'(x) = e^{-ax^2}(1 - 2ax^2)$$

12.

$$f'(r) = re^{-ar}(2 - ar)$$

13.

$$f'(x) = xe^{-ax^2} [4 - 2a(2x^2 - 1)]$$

## 5 Wybrane zastosowania pochodnych w chemii

### 5.1 Jak szybko zmienia się stężenie substratu?

Stężenie substratu  $A$  zmienia się zgodnie z równaniem:

$$c_A(t) = 2,00 - 0,15t + 0,005t^2.$$

w przedziale:

$$0 \leq t \leq 15 \text{ s.}$$

gdzie  $c_A$  podano w  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a czas  $t$  w sekundach.

#### Polecenie

Określ, jak szybko zmienia się stężenie substratu w dowolnej chwili reakcji. Następnie oblicz chwilową szybkość zmiany stężenia po 10 s i zinterpretuj znak otrzymanego wyniku.

#### Rozwiązanie

Chwilową szybkość zmiany stężenia opisuje pochodna stężenia względem czasu:

$$\frac{dc_A}{dt}.$$

Różniczkujemy funkcję:

$$c_A(t) = 2,00 - 0,15t + 0,005t^2.$$

Otrzymujemy:

$$\frac{dc_A}{dt} = -0,15 + 0,010t.$$

Dla  $t = 10 \text{ s}$ :

$$\frac{dc_A}{dt} = -0,15 + 0,010 \cdot 10$$

$$\boxed{\frac{dc_A}{dt} = -0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Ujemny znak oznacza, że w chwili  $t = 10 \text{ s}$  stężenie substratu maleje. Wartość bezwzględna pochodnej określa szybkość tej zmiany.

### 5.2 Jak szybko powstaje produkt reakcji?

Liczba moli produktu zmienia się zgodnie z równaniem:

$$n(t) = 0,020t^2 - 0,0005t^3.$$

### Polecenie

Określ chwilową szybkość powstawania produktu w dowolnej chwili procesu. Następnie oblicz jej wartość po 20 s.

### Rozwiązanie

Chwilową szybkość zmiany liczby moli produktu opisuje:

$$\frac{dn}{dt}.$$

Różniczkujemy:

$$\frac{dn}{dt} = 0,040t - 0,0015t^2.$$

Dla  $t = 20$  s:

$$\frac{dn}{dt} = 0,040 \cdot 20 - 0,0015 \cdot 400$$

$$\boxed{\frac{dn}{dt} = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Dodatni wynik oznacza, że w tej chwili liczba moli produktu nadal rośnie.

## 5.3 Jak szybko zanika substrat w reakcji pierwszego rzędu?

Stężenie substratu opisuje równanie:

$$c(t) = c_0 e^{-kt}.$$

Dane:

$$c_0 = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

oraz:

$$k = 0,020 \text{ s}^{-1}.$$

### Polecenie

Określ, jak szybko maleje stężenie substratu w dowolnej chwili reakcji. Następnie oblicz chwilową szybkość zmiany stężenia po 30 s.

### Rozwiązanie

Po podstawieniu danych:

$$c(t) = 0,50e^{-0,020t}.$$

Chwilową szybkość zmiany stężenia opisuje:

$$\frac{dc}{dt}.$$

Różniczkujemy:

$$\frac{dc}{dt} = -0,010e^{-0,020t}.$$

Dla  $t = 30$  s:

$$\frac{dc}{dt} = -0,010e^{-0,6}.$$

Ponieważ:

$$e^{-0,6} \approx 0,5488,$$

otrzymujemy:

$$\boxed{\frac{dc}{dt} \approx -5,49 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}$$

Ujemny wynik oznacza zanik substratu. Wartość bezwzględna pochodnej określa chwilową szybkość zmiany jego stężenia.

## 5.4 Jak temperatura wpływa na stałą szybkości reakcji?

Stała szybkości reakcji zależy od temperatury zgodnie z równaniem Arrheniusa:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

### Polecenie

Określ, jak wrażliwa jest stała szybkości reakcji na niewielką zmianę temperatury. Zapisz zależność opisującą zmianę  $k$  przy zmianie temperatury i na jej podstawie ustal, czy wzrost temperatury powoduje wzrost czy spadek stałej szybkości reakcji.

### Rozwiązanie

Miarą wrażliwości stałej szybkości na zmianę temperatury jest:

$$\frac{dk}{dT}.$$

Niech:

$$u(T) = -\frac{E_a}{RT}.$$

Wtedy:

$$k = Ae^u.$$

Ponieważ:

$$u(T) = -\frac{E_a}{R}T^{-1},$$

to:

$$\frac{du}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}.$$

Zatem:

$$\frac{dk}{dT} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \frac{E_a}{RT^2}.$$

Ponieważ:

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

otrzymujemy:

$$\boxed{\frac{dk}{dT} = k \frac{E_a}{RT^2}}$$

Dla dodatnich wartości  $k$ ,  $E_a$ ,  $R$  i  $T$  pochodna jest dodatnia:

$$\frac{dk}{dT} > 0.$$

Oznacza to, że wzrost temperatury powoduje wzrost stałej szybkości reakcji.

## 5.5 Jak szybko zmienia się absorbancja podczas reakcji?

Absorbancja zmienia się zgodnie z równaniem:

$$A(t) = 1,50e^{-0,030t}.$$

### Polecenie

Określ, jak szybko zmienia się absorbancja roztworu podczas przebiegu reakcji. Oblicz chwilową szybkość zmiany absorbancji po 20 minutach i ustal, czy w tej chwili absorbancja rośnie, czy maleje.

### Rozwiązanie

Chwilową szybkość zmiany absorbancji opisuje:

$$\frac{dA}{dt}.$$

Różniczkujemy:

$$\frac{dA}{dt} = -0,045e^{-0,030t}.$$

Dla  $t = 20$  min:

$$\frac{dA}{dt} = -0,045e^{-0,6}.$$

$$\boxed{\frac{dA}{dt} \approx -0,0247 \text{ min}^{-1}}$$

Ponieważ absorbancja jest wielkością bezwymiarową, jednostką jej szybkości zmiany w tym przypadku jest  $\text{min}^{-1}$ .

Ujemna wartość oznacza, że absorbancja w tej chwili maleje.

## 5.6 Jak ciśnienie reaguje na zmianę objętości gazu?

Dla jednego mola gazu van der Waalsa:

$$p(V) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

### Polecenie

Określ, jak zmienia się ciśnienie gazu przy niewielkiej zmianie objętości, gdy temperatura pozostaje stała. Zapisz zależność opisującą tę czułość.

### Rozwiązanie

Zmianę ciśnienia względem objętości przy stałej temperaturze opisuje:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Różniczkujemy równanie względem  $V$ :

$$\boxed{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}}$$

Otrzymana zależność opisuje lokalną wrażliwość ciśnienia na niewielką zmianę objętości.

## 5.7 Jak czułe jest pH na dodawanie titranta?

W pewnym zakresie krzywą miareczkowania opisuje funkcja:

$$pH(V) = 3 + 0,5V + 0,10V^2 - 0,005V^3.$$

### Polecenie

Określ, jak silnie pH reaguje na niewielkie zwiększenie objętości titranta. Oblicz nachylenie krzywej miareczkowania dla:

$$V = 10 \text{ cm}^3.$$

### Rozwiązanie

Czułość pH na zmianę objętości titranta opisuje:

$$\frac{d(pH)}{dV}.$$

Różniczkujemy:

$$\frac{d(pH)}{dV} = 0,5 + 0,20V - 0,015V^2.$$

Dla  $V = 10$ :

$$\frac{d(pH)}{dV} = 0,5 + 2 - 1,5.$$

$$\boxed{\frac{d(pH)}{dV} = 1,0 \text{ (cm}^3\text{)}^{-1}}$$

Oznacza to, że w tym punkcie zwiększenie objętości titranta o niewielką wartość powoduje wzrost pH z lokalną szybkością około 1 jednostki pH na każdy  $\text{cm}^3$  dodanego titranta.

## 5.8 Kiedy stężenie produktu pośredniego jest największe?

Stężenie produktu pośredniego opisuje funkcja:

$$c_B(t) = 2e^{-0,10t} - 2e^{-0,40t}.$$

### Polecenie

Wyznacz moment, w którym stężenie produktu pośredniego przestaje rosnąć i zaczyna maleć. Określ czas odpowiadający maksymalnemu stężeniu  $B$ .

### Rozwiązanie

W maksimum chwilowa szybkość zmiany stężenia wynosi zero:

$$\frac{dc_B}{dt} = 0.$$

Najpierw obliczamy pochodną:

$$\frac{dc_B}{dt} = -0,20e^{-0,10t} + 0,80e^{-0,40t}.$$

Warunek maksimum:

$$-0,20e^{-0,10t} + 0,80e^{-0,40t} = 0.$$

Stąd:

$$0,80e^{-0,40t} = 0,20e^{-0,10t}$$

$$4 = e^{0,30t}$$

$$\ln 4 = 0,30t$$

$$t = \frac{\ln 4}{0,30}.$$

$$t \approx 4,62 \text{ s}$$

Po tym czasie stężenie produktu pośredniego zaczyna maleć.

## 5.9 Przy jakiej temperaturze wydajność procesu jest największa?

Wydajność procesu zależy od temperatury:

$$Y(T) = -0,002T^2 + 1,4T - 150.$$

### Polecenie

Znajdź temperaturę, przy której dalsze ogrzewanie przestaje zwiększać wydajność procesu. Sprawdź, czy otrzymany punkt rzeczywiście odpowiada maksimum.

### Rozwiązanie

W punkcie ekstremum:

$$\frac{dY}{dT} = 0.$$

Obliczamy:

$$\frac{dY}{dT} = -0,004T + 1,4.$$

Zatem:

$$-0,004T + 1,4 = 0$$

$$T = 350 \text{ K.}$$

Sprawdzamy drugą pochodną:

$$\frac{d^2Y}{dT^2} = -0,004 < 0.$$

Zatem otrzymany punkt odpowiada maksimum:

$$\boxed{T = 350 \text{ K}}$$

## 6 Chemiczne zastosowania pochodnych – formalizm i pogłębienie

### 6.1 Jak zmienia się potencjał elektrody wraz ze zmianą składu układu?

Potencjał elektrody opisuje równanie Nernsta:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q.$$

#### Polecenie

Określ, jak potencjał elektrody reaguje na niewielką zmianę ilorazu reakcyjnego  $Q$ . Ustal, czy wzrost  $Q$  powoduje wzrost czy spadek potencjału elektrody.

#### Rozwiązanie

Czułość potencjału na zmianę  $Q$  opisuje:

$$\frac{dE}{dQ}.$$

Ponieważ:

$$\frac{d}{dQ} \ln Q = \frac{1}{Q},$$

otrzymujemy:

$$\boxed{\frac{dE}{dQ} = -\frac{RT}{nFQ}}$$

Dla dodatnich wartości  $T$ ,  $n$ ,  $F$  i  $Q$ :

$$\frac{dE}{dQ} < 0.$$

Oznacza to, że wzrost ilorazu reakcyjnego powoduje spadek potencjału elektrody.

### 6.2 Jak silnie pH reaguje na zmianę stężenia jonów wodorowych?

W uproszczonym zapisie stężeniowym:

$$pH = -\log[H^+].$$

Ściśle rzecz biorąc, pH definiuje się poprzez aktywność jonów wodorowych, jednak w tym zadaniu stosujemy typowe uproszczenie stężeniowe.

### Polecenie

Określ, jak silnie pH reaguje na niewielką zmianę stężenia jonów wodorowych. Zapisz zależność opisującą tę czułość i zinterpretuj jej znak.

### Rozwiązanie

Korzystamy z zależności:

$$\log x = \frac{\ln x}{\ln 10}.$$

Zatem:

$$pH = -\frac{\ln[H^+]}{\ln 10}.$$

Miarą czułości pH na zmianę stężenia jonów wodorowych jest:

$$\frac{d(pH)}{d[H^+]}.$$

Otrzymujemy:

$$\boxed{\frac{d(pH)}{d[H^+]} = -\frac{1}{[H^+] \ln 10}}$$

Pochodna jest ujemna, co oznacza, że wzrost stężenia jonów wodorowych powoduje spadek pH.

## 6.3 Jak zmienia się pokrycie powierzchni podczas adsorpcji?

Stopień pokrycia powierzchni opisuje równanie Langmuira:

$$\theta(p) = \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

### Polecenie

Określ, jak szybko zwiększa się stopień pokrycia powierzchni przy wzroście ciśnienia. Na podstawie otrzymanej zależności ustal, czy powierzchnia staje się coraz bardziej, czy coraz mniej wrażliwa na dalsze zwiększanie ciśnienia.

### Rozwiązanie

Czułość stopnia pokrycia na zmianę ciśnienia opisuje:

$$\frac{d\theta}{dp}.$$

Różniczkujemy:

$$\frac{d\theta}{dp} = \frac{K(1 + Kp) - KpK}{(1 + Kp)^2}.$$

Po uproszczeniu:

$$\boxed{\frac{d\theta}{dp} = \frac{K}{(1 + Kp)^2}}$$

Pochodna jest dodatnia, czyli pokrycie rośnie wraz z ciśnieniem.

Jednocześnie mianownik zwiększa się ze wzrostem  $p$ , dlatego wartość pochodnej maleje. Oznacza to, że przy dużym ciśnieniu dalsze zwiększanie  $p$  daje coraz mniejszy przyrost pokrycia powierzchni.

## 6.4 Jak zmiana stężenia substratu wpływa na szybkość reakcji enzymatycznej?

Szybkość reakcji enzymatycznej opisuje równanie Michaelisa–Mentena:

$$v(c) = \frac{v_{\max}c}{K_M + c}.$$

### Polecenie

Określ, jak zmienia się szybkość reakcji przy niewielkim zwiększeniu stężenia substratu. Ustal, czy kolejne przyrosty stężenia powodują coraz większy, czy coraz mniejszy przyrost szybkości reakcji.

### Rozwiązanie

Czułość szybkości reakcji na zmianę stężenia opisuje:

$$\frac{dv}{dc}.$$

Różniczkujemy:

$$\frac{dv}{dc} = v_{\max} \frac{(K_M + c) - c}{(K_M + c)^2}.$$

Zatem:

$$\boxed{\frac{dv}{dc} = \frac{v_{\max}K_M}{(K_M + c)^2}}$$

Pochodna jest dodatnia, dlatego wzrost stężenia substratu zwiększa szybkość reakcji.

Jednocześnie wraz ze wzrostem  $c$  wartość pochodnej maleje. Oznacza to, że przy dużych stężeniach substratu kolejne przyrosty stężenia powodują coraz mniejsze zwiększenie szybkości reakcji.

## 6.5 Jak temperatura wpływa na energię swobodną Gibbsa?

Dla procesu chemicznego:

$$\Delta G(T) = \Delta H - T\Delta S.$$

Zakładamy, że w rozpatrywanym zakresie temperatur  $\Delta H$  i  $\Delta S$  można traktować jako stałe.

### Polecenie

Określ, jak zmienia się energia swobodna Gibbsa przy wzroście temperatury. Na podstawie otrzymanej zależności wyjaśnij rolę znaku entropii procesu.

### Rozwiązanie

Zmianę energii swobodnej wraz z temperaturą opisuje:

$$\frac{d(\Delta G)}{dT}.$$

Różniczkujemy:

$$\boxed{\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S}$$

Jeżeli:

$$\Delta S > 0,$$

to:

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} < 0,$$

czyli wzrost temperatury powoduje zmniejszanie  $\Delta G$ .

Jeżeli natomiast:

$$\Delta S < 0,$$

to wzrost temperatury powoduje wzrost  $\Delta G$ .

## 6.6 Jak temperatura wpływa na położenie równowagi?

Równanie van 't Hoffa zapisano w postaci:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + C.$$

Zakładamy, że w rozpatrywanym zakresie temperatur  $\Delta H$  można traktować jako stałe.

## Polecenie

Określ, jak stała równowagi reaguje na zmianę temperatury. Na podstawie otrzymanej zależności porównaj zachowanie reakcji endotermicznej i egzotermicznej.

## Rozwiązanie

Zmianę  $\ln K$  wraz z temperaturą opisuje:

$$\frac{d(\ln K)}{dT}.$$

Zapisujemy:

$$-\frac{\Delta H}{RT} = -\frac{\Delta H}{R}T^{-1}.$$

Stąd:

$$\boxed{\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}}$$

Dla reakcji endotermicznej:

$$\Delta H > 0,$$

więc:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} > 0.$$

Oznacza to, że wraz ze wzrostem temperatury stała równowagi rośnie.

Dla reakcji egzotermicznej:

$$\Delta H < 0,$$

więc:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} < 0.$$

Oznacza to, że wraz ze wzrostem temperatury stała równowagi maleje.

## 6.7 Co można wywnioskować o kinetyce z pomiaru absorbancji?

Absorbancja jest opisana równaniem Lamberta–Beera:

$$A(t) = \varepsilon l c(t).$$

Stężenie zmienia się zgodnie z równaniem reakcji pierwszego rzędu:

$$c(t) = c_0 e^{-kt}.$$

### Polecenie

Określ, jak szybko zmienia się absorbancja w czasie. Pokaż, w jaki sposób chwilowa szybkość zmiany absorbancji zależy od jej aktualnej wartości.

### Rozwiązanie

Po podstawieniu:

$$A(t) = \varepsilon l c_0 e^{-kt}.$$

Różniczkujemy:

$$\frac{dA}{dt} = -k\varepsilon l c_0 e^{-kt}.$$

Ponieważ:

$$A(t) = \varepsilon l c_0 e^{-kt},$$

otrzymujemy:

$$\boxed{\frac{dA}{dt} = -kA}$$

Oznacza to, że chwilowa szybkość zmiany absorbancji jest proporcjonalna do jej aktualnej wartości.

Im większa jest absorbancja, tym większa jest wartość bezwzględna jej chwilowej szybkości zmiany.

## 6.8 Jak energia potencjalna wyznacza siłę między atomami?

Energia potencjalna oddziaływania dwóch atomów jest opisana funkcją:

$$E(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}.$$

Siła związana jest z energią zależnością:

$$F(r) = -\frac{dE}{dr}.$$

### Polecenie

Określ, jaka siła działa między atomami w zależności od ich odległości. Wykorzystaj fakt, że siła wynika ze zmiany energii potencjalnej wraz z odległością.

### Rozwiązanie

Zapisujemy:

$$E(r) = Ar^{-12} - Br^{-6}.$$

Różniczkujemy:

$$\frac{dE}{dr} = -12Ar^{-13} + 6Br^{-7}.$$

Ponieważ:

$$F(r) = -\frac{dE}{dr},$$

otrzymujemy:

$$F(r) = \frac{12A}{r^{13}} - \frac{6B}{r^7}$$

Pierwszy składnik odpowiada za silne odpychanie przy bardzo małych odległościach, natomiast drugi za część przyciągającą oddziaływania.

## 6.9 Przy jakiej temperaturze szybkość procesu jest największa?

W ograniczonym zakresie temperatur zależność szybkości procesu przybliżono funkcją:

$$v(T) = -0,01T^2 + 7T - 1000.$$

### Polecenie

Znajdź temperaturę, przy której dalszy wzrost temperatury przestaje zwiększać szybkość procesu. Sprawdź, czy otrzymany punkt rzeczywiście odpowiada maksimum.

### Rozwiązanie

W punkcie ekstremum:

$$\frac{dv}{dT} = 0.$$

Obliczamy:

$$\frac{dv}{dT} = -0,02T + 7.$$

Warunek maksimum:

$$-0,02T + 7 = 0.$$

$$T = 350 \text{ K}.$$

Druga pochodna:

$$\frac{d^2v}{dT^2} = -0,02 < 0.$$

Zatem:

$$\boxed{T = 350 \text{ K}}$$

jest temperaturą odpowiadającą maksimum funkcji w ramach przyjętego modelu.

## 6.10 Jak wrażliwa jest szybkość reakcji na zmianę stężenia substratu?

Założmy, że szybkość reakcji zależy od stężenia substratu zgodnie z prawem:

$$v = kc_A^2.$$

Dane:

$$k = 0,40 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

oraz:

$$c_A = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

### Polecenie

Określ, jak silnie szybkość reakcji reaguje na niewielką zmianę stężenia substratu  $A$ . Oblicz tę czułość dla podanych warunków.

### Rozwiązanie

Miarą czułości szybkości reakcji na zmianę stężenia jest:

$$\frac{dv}{dc_A}.$$

Różniczkujemy:

$$\frac{dv}{dc_A} = 2kc_A.$$

Po podstawieniu:

$$\frac{dv}{dc_A} = 2 \cdot 0,40 \cdot 0,50.$$

$$\boxed{\frac{dv}{dc_A} = 0,40 \text{ s}^{-1}}$$

Dodatnia wartość oznacza, że zwiększenie stężenia substratu powoduje wzrost szybkości reakcji.

## 7 Pochodne w przygotowaniu do chemii kwantowej

W chemii kwantowej bardzo często pojawiają się funkcje złożone z wielomianu i funkcji wykładniczej. Pochodne takich funkcji pozwalają analizować między innymi ich maksima, minima, węzły oraz zachowanie w przestrzeni.

### 7.1 Funkcja gaussowska

Rozważmy funkcję:

$$f(x) = e^{-ax^2}, \quad a > 0.$$

#### Polecenie

Określ, jak funkcja zmienia się wraz z  $x$ . Wyznacz jej punkt stacjonarny i sprawdź, czy odpowiada on maksimum czy minimum.

#### Rozwiązanie

Pierwsza pochodna:

$$f'(x) = -2ax e^{-ax^2}.$$

Warunek punktu stacjonarnego:

$$f'(x) = 0.$$

Ponieważ:

$$e^{-ax^2} > 0,$$

otrzymujemy:

$$x = 0.$$

Druga pochodna:

$$f''(x) = (4a^2x^2 - 2a)e^{-ax^2}.$$

Dla  $x = 0$ :

$$f''(0) = -2a < 0.$$

Zatem:

$$\boxed{x = 0}$$

jest punktem maksimum.

Funkcja Gaussa ma największą wartość w środku i maleje po obu stronach. Taki czynnik wykładniczy występuje między innymi w funkcjach własnych oscylatora harmonicznego.

## 7.2 Funkcja typu $xe^{-ax^2}$

Rozważmy funkcję:

$$f(x) = xe^{-ax^2}, \quad a > 0.$$

### Polecenie

Wyznacz miejsca zerowe oraz położenie ekstremów funkcji.

### Rozwiązanie

Miejsce zerowe:

$$xe^{-ax^2} = 0.$$

Ponieważ czynnik wykładniczy nigdy nie jest równy zeru:

$$\boxed{x = 0}.$$

Punkt  $x = 0$  jest więc węzłem funkcji.

Pochodna:

$$f'(x) = e^{-ax^2} - 2ax^2e^{-ax^2}.$$

Po wyłączeniu wspólnego czynnika:

$$f'(x) = e^{-ax^2}(1 - 2ax^2).$$

Warunek ekstremum:

$$1 - 2ax^2 = 0.$$

Zatem:

$$x^2 = \frac{1}{2a},$$

czyli:

$$\boxed{x = \pm \frac{1}{\sqrt{2a}}}$$

Funkcja ma jeden węzeł w  $x = 0$  oraz dwa ekstrema rozmieszczone symetrycznie względem początku układu.

### 7.3 Wielomian razy funkcja Gaussa

Rozważmy funkcję:

$$f(x) = (2x^2 - 1)e^{-ax^2}, \quad a > 0.$$

#### Polecenie

Oblicz pierwszą pochodną funkcji i wskaż, jakie reguły różniczkowania trzeba zastosować.

#### Rozwiązanie

Funkcja jest iloczynem:

$$u(x) = 2x^2 - 1$$

oraz:

$$v(x) = e^{-ax^2}.$$

Mamy:

$$u'(x) = 4x$$

oraz:

$$v'(x) = -2ax e^{-ax^2}.$$

Zatem:

$$f'(x) = 4xe^{-ax^2} - 2ax(2x^2 - 1)e^{-ax^2}.$$

Po wyłączeniu wspólnego czynnika:

$$f'(x) = xe^{-ax^2} [4 - 2a(2x^2 - 1)]$$

Funkcje będące iloczynem wielomianu i funkcji Gaussa pojawiają się w opisie stanów oscylatora harmonicznego.

### 7.4 Druga pochodna funkcji Gaussa

Dla:

$$\psi(x) = e^{-ax^2}, \quad a > 0,$$

oblicz drugą pochodną.

## Rozwiązanie

Pierwsza pochodna:

$$\psi'(x) = -2ax e^{-ax^2}.$$

Różniczkujemy ponownie:

$$\psi''(x) = -2ae^{-ax^2} + 4a^2x^2e^{-ax^2}.$$

Zatem:

$$\psi''(x) = (4a^2x^2 - 2a)e^{-ax^2}$$

W chemii kwantowej druga pochodna funkcji falowej występuje w operatorze energii kinetycznej:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

Dlatego umiejętność obliczania drugiej pochodnej funkcji falowej ma bezpośrednie znaczenie fizyczne.

## 7.5 Funkcja radialna typu $e^{-ar}$

Rozważmy funkcję:

$$R(r) = Ae^{-ar}, \quad a > 0, \quad r \geq 0.$$

### Polecenie

Określ, czy funkcja rośnie czy maleje wraz z odległością  $r$ . Zbadaj również jej zachowanie dla dużych wartości  $r$ .

### Rozwiązanie

$$\frac{dR}{dr} = -aAe^{-ar}.$$

Dla  $A > 0$  i  $a > 0$ :

$$\frac{dR}{dr} < 0.$$

Funkcja maleje wraz ze wzrostem  $r$ .

Ponadto:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} Ae^{-ar} = 0.$$

Taki charakter ma część radialna funkcji falowej orbitalu 1s atomu wodoru.

## 7.6 Funkcja typu $re^{-ar}$

Rozważmy:

$$f(r) = re^{-ar}, \quad a > 0, \quad r \geq 0.$$

### Polecenie

Znajdź odległość  $r$ , dla której funkcja osiąga maksimum.

### Rozwiązanie

$$f'(r) = e^{-ar} - are^{-ar}.$$

$$f'(r) = e^{-ar}(1 - ar).$$

Warunek ekstremum:

$$1 - ar = 0.$$

Stąd:

$$\boxed{r = \frac{1}{a}}$$

Dla małych  $r$  funkcja rośnie, natomiast po przekroczeniu  $r = 1/a$  maleje.

## 7.7 Radialny rozkład prawdopodobieństwa typu $r^2e^{-ar}$

Rozważmy funkcję:

$$P(r) = r^2e^{-ar}, \quad a > 0, \quad r \geq 0.$$

### Polecenie

Znajdź dodatnią wartość  $r$ , dla której funkcja osiąga maksimum.

### Rozwiązanie

Różniczkujemy:

$$P'(r) = 2re^{-ar} - ar^2e^{-ar}.$$

Wyłączamy wspólne czynniki:

$$P'(r) = re^{-ar}(2 - ar).$$

Warunek:

$$P'(r) = 0.$$

Daje rozwiązania:

$$r = 0$$

oraz:

$$2 - ar = 0.$$

Dodatknie maksimum występuje dla:

$$r = \frac{2}{a}$$

Ten typ funkcji pojawia się podczas analizy radialnego rozkładu prawdopodobieństwa w atomie wodoru.

## 7.8 Od funkcji radialnej do najbardziej prawdopodobnej odległości

Dla orbitalu  $1s$  atomu wodoru część radialna ma postać:

$$R_{10}(r) = 2a_0^{-3/2}e^{-r/a_0},$$

gdzie  $a_0$  oznacza promień Bohra.

Radialny rozkład prawdopodobieństwa jest proporcjonalny do:

$$P(r) = r^2|R_{10}(r)|^2.$$

### Polecenie

Wyznacz odległość od jądra, dla której radialne prawdopodobieństwo znalezienia elektronu w orbitalu  $1s$  jest największe.

### Rozwiązanie

Ponieważ:

$$|R_{10}(r)|^2 = 4a_0^{-3}e^{-2r/a_0},$$

to z dokładnością do stałego dodatniego czynnika:

$$P(r) \propto r^2e^{-2r/a_0}.$$

Jest to funkcja postaci:

$$r^2 e^{-ar}$$

z:

$$a = \frac{2}{a_0}.$$

Z poprzedniego wyniku:

$$r_{\max} = \frac{2}{a}.$$

Zatem:

$$r_{\max} = \frac{2}{2/a_0} = a_0.$$

Ostatecznie:

$$\boxed{r_{\max} = a_0}$$

Najbardziej prawdopodobna odległość elektronu od jądra w orbitalu 1s jest więc równa promieniowi Bohra.

## 8 Podsumowanie

Pochodna jest jednym z podstawowych narzędzi matematycznych wykorzystywanych w chemii.

Pozwala między innymi:

- opisywać szybkość zmiany stężenia w czasie,
- analizować kinetykę reakcji,
- określać wpływ temperatury na szybkość procesu,
- badać czułość wielkości fizykochemicznych na zmianę parametrów,
- wyznaczać minima energii,
- znajdować maksima wydajności lub szybkości procesu,
- analizować zależności w termodynamice, elektrochemii i adsorpcji.

Najważniejsza interpretacja pochodnej sprowadza się do pytania:

Jak szybko zmienia się jedna wielkość, gdy zmienia się druga?