Úloha 1-5 Reakční rychlost

Jakou rychlostí se mění odpor roztoku, v němž za konstantní teploty 28°C a konstatního objemu 1,1 dm^3 probíhá iontová reakce

$$2\,\mathrm{B} + {}^1/_3\,\mathrm{C} = {}^1/_2\,\mathrm{S} + \mathrm{M}$$

v okamžiku, kdy látkové množství složky B ubývá rychlostí $\mathrm{d}n_\mathrm{B}/\mathrm{d}\tau = -1{,}8\cdot10^{-3}$ mol min^{-1}. Odpor roztoku je v tomto okamžiku 630 Ω. Molární vodivosti jednotlivých složek mají hodnoty: $\lambda_\mathrm{B} = 0{,}002$; $\lambda_\mathrm{C} = 0{,}0075$; $\lambda_\mathrm{S} = 0{,}0046$; $\lambda_\mathrm{M} = 0{,}0028$ S m^2 mol^{-1}. Vodivostní nádobka, použitá pro kinetická měření, měla při naplnění roztokem KCl o měrné vodivosti 0,1 S m^{-1}, odpor 2030 Ω.

[–2,24 Ω min^{-1}]

Řešení:

$$2\,\mathrm{B} + {}^1/_3\,\mathrm{C} = {}^1/_2\,\mathrm{S} + \mathrm{M}$$

$V = 1{,}1$ dm^3 $= 1{,}1\cdot10^{-3}$ m^3

$\mathrm{d}n_\mathrm{B}/\mathrm{d}\tau = -1{,}8\cdot10^{-3}$ mol min^{-1}

$R = 630\ \Omega$

$$\left.\begin{array}{l} R_\mathrm{KCl} = 2030\ \Omega \\ \kappa_\mathrm{KCl} = 0{,}1\ \mathrm{S\,m^{-1}} \end{array}\right\}\quad C = R_\mathrm{KCl}\cdot\kappa_\mathrm{KCl} = 2030\cdot 0{,}1 = 203\ \mathrm{m^{-1}}$$

Předpokládá se, že v uvažovaném roztoku je molární vodivost iontů nezávislá na koncentraci.

Měrná vodivost každé ze složek:

$$\kappa_i = \lambda_i\cdot c_i$$

Měrná vodivost celého reagujícího systému:

$$\kappa = \Sigma\kappa_i = \Sigma(\lambda_i\cdot c_i) = \Sigma(\lambda_i\cdot\frac{n_i}{V})$$

$$\frac{\mathrm{d}\kappa}{\mathrm{d}\tau} = \frac{1}{V}\Sigma(\lambda_i\cdot\frac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}\tau}) = \frac{1}{V}\left(\lambda_\mathrm{B}\cdot\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} + \lambda_\mathrm{C}\cdot\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{C}}{\mathrm{d}\tau} + \lambda_\mathrm{S}\cdot\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{S}}{\mathrm{d}\tau} + \lambda_\mathrm{M}\cdot\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{M}}{\mathrm{d}\tau}\right)$$

Podle stechiomerie pro každou ze složek platí $\dfrac{\mathrm{d}n_i}{\nu_i} = \dfrac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\nu_\mathrm{B}} \Rightarrow \dfrac{\mathrm{d}n_i}{\mathrm{d}\tau} = \dfrac{\nu_i}{\nu_\mathrm{B}}\cdot\dfrac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau}$

$$\frac{\mathrm{d}\kappa}{\mathrm{d}\tau} = \frac{1}{V}\left(\lambda_\mathrm{B}\cdot\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} + \lambda_\mathrm{C}\cdot\frac{\nu_\mathrm{C}}{\nu_\mathrm{B}}\cdot\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} + \lambda_\mathrm{S}\cdot\frac{\nu_\mathrm{S}}{\nu_\mathrm{B}}\cdot\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau} + \lambda_\mathrm{M}\cdot\frac{\nu_\mathrm{M}}{\nu_\mathrm{B}}\cdot\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau}\right)$$

$$= \frac{1}{V}\cdot\frac{1}{\nu_\mathrm{B}}\cdot\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau}\cdot\underbrace{(\lambda_\mathrm{B}\cdot\nu_\mathrm{B} + \lambda_\mathrm{C}\cdot\nu_\mathrm{C} + \lambda_\mathrm{S}\cdot\nu_\mathrm{S} + \lambda_\mathrm{M}\cdot\nu_\mathrm{M})}_{\Sigma(\lambda_i\cdot\nu_i)}$$

$$\kappa = \frac{C}{R}\quad ,\quad \frac{\mathrm{d}\kappa}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{C}{R^2}\cdot\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\tau}$$

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\tau} = \frac{R^2}{C}\cdot\frac{\Sigma(\lambda_i\cdot\nu_i)}{V}\cdot\frac{1}{\nu_\mathrm{B}}\cdot\frac{\mathrm{d}n_\mathrm{B}}{\mathrm{d}\tau}$$

$$\Sigma(\lambda_i\cdot\nu_i) = \lambda_\mathrm{M} + \tfrac{1}{2}\lambda_\mathrm{S} - \tfrac{1}{3}\lambda_\mathrm{C} - 2\,\lambda_\mathrm{B} =$$

$$= 0{,}0028 + \tfrac{1}{2}\cdot 0{,}0046 - \tfrac{1}{3}\cdot 0{,}0075 - 2\cdot 0{,}002 = -0{,}0014\ \ \mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}}$$

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\tau} = \frac{630^2}{203}\cdot\frac{(-0{,}0014)}{1{,}1\cdot10^{-3}}\cdot\frac{1}{(-2)}\cdot(-1{,}8\cdot10^{-3}) = -2{,}24\ \Omega\ \mathrm{min^{-1}}$$

$$\left[\frac{\Omega^2}{\mathrm{m^{-1}}}\cdot\frac{\mathrm{S\,m^2\,mol^{-1}}}{\mathrm{m^3}}\cdot\mathrm{mol\,min^{-1}} = \Omega\ \mathrm{min^{-1}}\right]$$