

Úloha 1-4 Reakční rychlost

Při teplotě 30°C a tlaku 99 kPa probíhá v ideálním roztoku reakce



Molární objemy čistých složek mají hodnoty $V_{\text{mA}}^{\bullet} = 21,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_{\text{mB}}^{\bullet} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_{\text{mR}}^{\bullet} = 33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. V okamžiku, kdy má roztok hustotu $1,075 \text{ kg dm}^{-3}$, je $d\rho/d\tau = -0,0016 \text{ g cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Celková hmotnost systému je $m = 1,2 \text{ kg}$ a v průběhu reakce se nemění. Vypočítejte

(a) hodnotu reakční rychlosti J ,

(b) jakou rychlostí se mění látkové množství složky A.

[(a) $J = 0,0349 \text{ mol s}^{-1}$, (b) $dn_{\text{A}}/d\tau = -0,0698 \text{ mol s}^{-1}$]

Řešení:



$m = 1,2 \text{ kg}$

$$V_{\text{mA}}^{\bullet} = 21,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 21,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{\text{mB}}^{\bullet} = 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_{\text{mR}}^{\bullet} = 33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{d\rho}{d\tau} = -0,0016 \text{ g cm}^{-3} \text{ s}^{-1} = -0,0016 (10^{-3} \text{ kg}) (10^{-2} \text{ m})^{-3} \text{ s}^{-1} = -1,6 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$\rho = 1,075 \text{ kg dm}^{-3} = 1075 \text{ kg m}^{-3}$$

složka i	ν_i
A	-2
B	-1/2
R	3

(a) Výpočet reakční rychlosti J

$$J = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{d\tau} \quad [1]$$

Celkový objem ideálního roztoku je aditivní:

$$V = n_{\text{A}} \cdot V_{\text{mA}}^{\bullet} + n_{\text{B}} \cdot V_{\text{mB}}^{\bullet} + n_{\text{R}} \cdot V_{\text{mR}}^{\bullet} \quad [2]$$

pro jeho časovou změnu platí

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{dn_{\text{A}}}{d\tau} \cdot V_{\text{mA}}^{\bullet} + \frac{dn_{\text{B}}}{d\tau} \cdot V_{\text{mB}}^{\bullet} + \frac{dn_{\text{R}}}{d\tau} \cdot V_{\text{mR}}^{\bullet} \quad [3]$$

Ze stechiometrie plyne

$$\xi = \frac{dn_{\text{A}}}{\nu_{\text{A}}} = \frac{dn_{\text{B}}}{\nu_{\text{B}}} = \frac{dn_{\text{R}}}{\nu_{\text{R}}} \quad [4]$$

Jestliže se reakcí změní např. látkové množství složky A o dn_{A} , pro změny látkových množství ostatních složek platí

$$dn_{\text{B}} = \nu_{\text{B}} \frac{dn_{\text{A}}}{\nu_{\text{A}}} \quad , \quad dn_{\text{R}} = \nu_{\text{R}} \frac{dn_{\text{A}}}{\nu_{\text{A}}} \quad [5]$$

Po dosazení rovnice [5] pro rychlost změny celkového objemu dostaneme

$$\begin{aligned} \frac{dV}{d\tau} &= \frac{dn_{\text{A}}}{d\tau} \cdot V_{\text{mA}}^{\bullet} + \nu_{\text{B}} \cdot \frac{dn_{\text{A}}}{\nu_{\text{A}} \cdot d\tau} \cdot V_{\text{mB}}^{\bullet} + \nu_{\text{R}} \cdot \frac{dn_{\text{A}}}{\nu_{\text{A}} \cdot d\tau} \cdot V_{\text{mR}}^{\bullet} \\ &= \underbrace{\frac{dn_{\text{A}}}{\nu_{\text{A}} \cdot d\tau}}_J \cdot \underbrace{(\nu_{\text{A}} \cdot V_{\text{mA}}^{\bullet} + \nu_{\text{B}} \cdot V_{\text{mB}}^{\bullet} + \nu_{\text{R}} \cdot V_{\text{mR}}^{\bullet})}_{\Sigma(\nu_i \cdot V_{\text{mi}}^{\bullet})} \end{aligned} \quad [6]$$

$$J = \frac{1}{\Sigma(\nu_i \cdot V_{\text{mi}}^{\bullet})} \cdot \frac{dV}{d\tau} \quad [7]$$

$dV/d\tau$ vypočítáme pomocí hustoty roztoku a její změny s časem, pro které platí

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [8]$$

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{dV}{d\rho} \cdot \frac{d\rho}{d\tau} = -\frac{m}{\rho^2} \cdot \frac{d\rho}{d\tau} \quad (m = \text{konst.}) \quad [9]$$

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad J &= \frac{1}{\Sigma(\nu_i \cdot V_{mi})} \cdot \frac{dV}{d\tau} = \frac{1}{(\nu_A \cdot V_{mA} + \nu_B \cdot V_{mB} + \nu_R \cdot V_{mR})} \left(-\frac{m}{\rho^2} \cdot \frac{d\rho}{d\tau} \right) \\ &= \frac{1}{[(-2) \cdot 21,2 \cdot 10^{-6} + (-\frac{1}{2}) \cdot 18 \cdot 10^{-6} + 3 \cdot 33 \cdot 10^{-6}]} \cdot \left(-\frac{1,2}{1075^2} \cdot (-1,6) \right) \\ &\quad \left[\frac{1}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}} \cdot \left(\frac{\text{kg}}{(\text{kg m}^{-3})^2} \cdot \frac{\text{kg m}^{-3}}{\text{s}} \right) = \text{mol s}^{-1} \right] \end{aligned} \quad [10]$$

$$J = 0,0349 \text{ mol s}^{-1}$$

$$\text{(b)} \quad \frac{dn_A}{d\tau} = ?$$

$$\text{Z definiční rovnice [1]: } J = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dn_A}{d\tau} \quad , \quad \nu_A = -2$$

$$\frac{dn_A}{d\tau} = \nu_A \cdot J = (-2) \cdot 0,0349 = -0,0698 \text{ mol s}^{-1}$$