

Problema 16 Kinetics in gas phase

La seguente reazione in fase gassosa $A_2 + 2 B \rightarrow 2 AB$ ha una velocità che dipende linearmente anche dalla concentrazione del catalizzatore C.

Il meccanismo di reazione proposto è in tre stadi

- 1) $A_2 \rightarrow 2 A$ passaggio veloce
- 2) $A + B + C \rightarrow ABC$ passaggio lento
- 3) $ABC \rightarrow AB + C$

I dati di velocità della reazione condotta a 400 K e con $[C] = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ sono:

Esperimento N°	$[A_2]$ (mol L ⁻¹)	$[B]$ (mol L ⁻¹)	Velocità Iniziale (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1	0.010	0.10	1.600×10^{-10}
2	0.010	0.20	3.200×10^{-10}
3	0.100	0.20	1.012×10^{-9}

a) In base alla tabella data, proporre la legge cinetica.

La velocità di reazione dipende linearmente da B e da C. Si trova inoltre che la velocità di reazione dipende dalla radice quadrata di A_2 . Per cui la legge cinetica è

$$v = k [A_2]^{0,5} [B] [C]$$

b) Calcolare il valore numerico della k di velocità a 400 K.

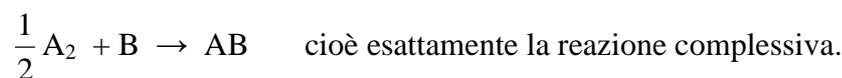
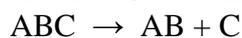
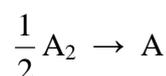
Per calcolare la k di velocità si applica la legge della cinetica ai dati dei tre esperimenti.

$$v = k [A_2]^{0,5} [B] [C] \quad k = \frac{v}{[A]^{0,5}[B][C]} \quad k = \frac{1,6 \cdot 10^{-10}}{(1,0 \cdot 10^{-2})^{0,5} \cdot 0,1 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}$$

$$k = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ L}^{1,5} \text{ mol}^{-1,5} \text{ s}^{-1}$$

c) Verificare se il meccanismo proposto è compatibile con la reazione complessiva.

Sommando le tre reazioni del meccanismo proposto si ottiene



d) Dire se la legge di velocità è compatibile col meccanismo proposto.

La legge di velocità sperimentale suggerisce una reazione del tipo $\frac{1}{2} A_2 + B + C \rightarrow ABC$

Questo indica che le prime due reazioni anche se classificate veloce e lenta, in realtà hanno velocità comparabili e contribuiscono entrambe alla cinetica della reazione complessiva.

e) Calcolare il ΔH di dissociazione di A_2 sapendo che:

- a 400 K $[A_2] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $[A] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- se l'esperimento 1 viene ripetuto a 425 K, la velocità di reazione triplica
- l'energia di attivazione dello stadio lento è 45 kJ mol^{-1}

Dalla prima informazione si può ricavare la K di equilibrio a 400 K

$$A_2 \rightarrow 2 A \quad K = \frac{[A]^2}{[A_2]} \quad K = \frac{[4,0 \cdot 10^{-3}]^2}{1,0 \cdot 10^{-1}} \quad K = 1,6 \cdot 10^{-4}$$

Dalla K di equilibrio si può calcolare ΔG° : $\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$$\Delta G^\circ = -8,31 \cdot 400 \ln(1,6 \cdot 10^{-4}) \quad \Delta G^\circ = 29,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

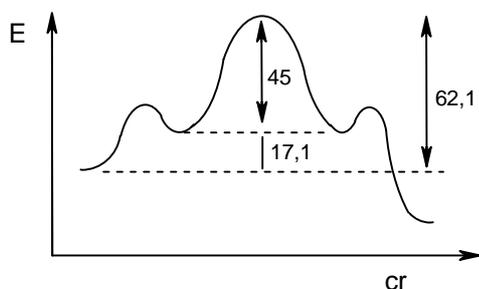
Dal secondo dato si può ricavare l'energia di attivazione applicando la relazione $k = A e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$

$$e^{-\frac{\Delta E}{RT_1}} = \frac{k_1}{k} \quad e^{-\frac{\Delta E}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T})} = \frac{k_1}{k} = 3 \quad -\frac{\Delta E}{R}(\frac{T - T_1}{T T_1}) = \ln 3 \quad \Delta E = R \ln 3 \frac{400 \cdot 425}{25}$$

$$\Delta E = 62,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

L'energia di attivazione della reazione complessiva è $62,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, mentre l'energia di attivazione del solo passaggio lento è 45 kJ mol^{-1} . La differenza tra questi due valori rappresenta l'entalpia del primo passaggio, come si vede in figura, cioè l'entalpia di dissociazione del legame di A_2 .

$$\Delta H_{\text{diss}}(A_2) = 62,1 - 45 = 17,1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$



Soluzione proposta da
Prof. Mauro Tonellato
ITIS Natta – Padova