

Problema 13 Decomposition kinetics of sulfuryl dichloride

a) Una cinetica del primo ordine deve obbedire all'equazione: $\ln \frac{C_o}{C} = k t$ che può essere rappresentata con una retta nel piano cartesiano.

Comunque presi due valori di concentrazione, si deve ottenere la stessa costante $k = \frac{\ln \frac{C_o}{C}}{t}$

Dalla legge dei gas $PV = n R T$ segue che $\frac{P}{n} = \frac{RT}{V}$, quindi ad ogni temperatura, fissato il volume V , il rapporto P/n è costante. Se immaginiamo di iniziare l'esperimento con 1 mole di SO_2Cl_2 , poiché $P_{\text{iniziale}} = 1 \text{ atm}$, il rapporto P/n vale 1 e si avrà in ogni momento $n = P$.

$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$
 inizio 1 0 0
 fine 1-x x x quindi $n_{\text{totali}} = (1-x) + x + x = 1+x$ $x = n_{\text{tot}} - 1$

| | | | | | |
|---|-----------|-------|-------|-------|-------|
| tempo (s) | 0 | 2500 | 5000 | 7500 | 10000 |
| $P_{\text{totale}} = n_{\text{totali}}$ | 1,000 atm | 1,053 | 1,105 | 1,152 | 1,197 |
| x | 0 mol | 0,053 | 0,105 | 0,152 | 0,197 |
| $n(\text{SO}_2\text{Cl}_2) = 1-x$ | 1,000 mol | 0,947 | 0,895 | 0,848 | 0,803 |

Introducendo nella formula ricavata prima le concentrazioni iniziale e finale di SO_2Cl_2 e il tempo, si ottengono i valori di k . Come si vede questi sono costanti (con buona approssimazione) e quindi si conferma che la reazione segue una cinetica del primo ordine.

$$k = \frac{\ln \frac{1,000}{0,947}}{2500} = 2,18 \cdot 10^{-5} \quad k = \frac{\ln \frac{1,000}{0,895}}{5000} = 2,22 \cdot 10^{-5} \quad k = \frac{\ln \frac{1,000}{0,848}}{7500} = 2,20 \cdot 10^{-5}$$

$$k = \frac{\ln \frac{1,000}{0,803}}{10000} = 2,19 \cdot 10^{-5} \quad \text{il valore medio della } k \text{ è} \quad k = 2,20 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

b) Se la stessa reazione è condotta a 385 K, dopo 1 h si ha $P = 1,55 \text{ atm}$. Calcolare l'energia di attivazione.

Si parte dall'equazione che dà la k di velocità in funzione dell'energia di attivazione ΔE .

$$k = A e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad \text{che può essere scritta così} \quad \ln k = \ln A - \frac{\Delta E}{RT}$$

Operando a due diverse temperature si possono scrivere due di queste equazioni che sottratte

membro a membro permettono di eliminare A. Si ottiene: $\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

Da cui $\Delta E = -R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_1}{k_2}$

Dai dati del problema si ricava k_2 alla temperatura T_2 (385 K) $k_2 = \frac{\ln \frac{1}{0,45}}{3600} = 2,22 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Sostituendo i valori si ottiene $\Delta E = -8,31 \frac{375 \cdot 385}{385 - 375} \ln \frac{2,20 \cdot 10^{-5}}{2,22 \cdot 10^{-4}}$ da cui $\Delta E_{\text{att}} = 277 \text{ kJ/mol}$

c) Se si costruisce una pila con le coppie redox Cl_2/Cl^- ($E^\circ = 1,36 \text{ V}$) e Cu^{2+}/Cu ($E^\circ = 0,36 \text{ V}$) avviene la reazione: $\text{Cl}_2 + \text{Cu} \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{Cu}^{2+}$ nella quali vengono scambiati 2 elettroni
 La coppia a potenziale maggiore (Cl_2/Cl^-) si riduce al catodo
 La coppia a potenziale minore (Cu^{2+}/Cu) si ossida all'anodo

d) Il ΔG° della reazione si ricava dalla $\Delta G^\circ = -n F \Delta E^\circ$ $\Delta G^\circ = -2 \cdot 96485 \cdot (1,36 - 0,36)$
 $\Delta G^\circ = -193 \text{ kJ/mol}$

e) Calcolare il pH di una soluzione 0,020 M di CaSO_3 sapendo che per H_2SO_3 vale:

$$K_{a1} = 1,7 \cdot 10^{-2} \quad K_{a2} = 6,4 \cdot 10^{-8}$$

La reazione acido base è $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$

Inizio C 0 0

fine C-x x x

Considero solo questo primo equilibrio acido-base perché le due costanti sono molto diverse.

La K_{b2} si ottiene dalla $K_b K_a = K_w$ $K_{b2} = 10^{-14}/6,4 \cdot 10^{-8}$ $K_{b2} = 1,56 \cdot 10^{-7}$

$$K_{b2} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} \quad K_{b2} = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C} \quad x = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b2} \cdot C} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-7} \cdot 20 \cdot 10^{-3}}$$

$[\text{OH}^-] = 5,58 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ da cui $\text{pOH} = 4,25$ e infine $\text{pH} = 9,75$

$[\text{OH}^-]$ è risultato molto più piccolo di C e quindi l'approssimazione $C-x \approx C$ è stata corretta.

$[\text{OH}^-]$ è risultato molto maggiore di 10^{-7} e quindi l'approssimazione che trascurava gli $[\text{OH}^-]$ dell'acqua è stata corretta.

Soluzione proposta da
 Prof. Mauro Tonellato
 ITIS Natta – Padova