Problema 12 Chemical Kinetics

Data la reazione $2\ N_2O_5\ (g) \rightarrow 4\ NO_2\ (g) + O_2\ (g)$
Si è misurata nel tempo la $[N_2O_5]$ a 63,3 °C ottenendo i dati in tabella

Tempo (s)	$[N_2O_5]$ (mol·dm^{-3})
0	3,80 ·10^{-3}
50	3,24 ·10^{-3}
100	2,63 ·10^{-3}
150	2,13 ·10^{-3}
225	1,55 ·10^{-3}
350	9,20 ·10^{-4}
510	4,70 ·10^{-4}
650	2,61 ·10^{-4}
800	1,39 ·10^{-4}

1. *Qual è il tempo di dimezzamento $t_{1/2}$ per la decomposizione di N_2O_5 a 63,3 °C?*
Osservando i dati in tabella e nel grafico allegato, si deduce che il tempo di dimezzamento è circa **$t_{1/2}$ = 174 s**.

2. *Determinare l'ordine di reazione mettendo in grafico $\ln[N_2O_5]_0 / [N_2O_5]_t$ contro il tempo o $\{[N_2O_5]_0 / [N_2O_5]_t -1\}$ contro il tempo.*

In una reazione del primo ordine A → B v = k [A] $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ $-\frac{d[A]}{[A]} = kt$

Integrando si ottiene la legge cinetica del primo ordine $\ln\frac{[A]_0}{[A]_t} = k\,t$.

In una reazione del primo ordine, quindi, deve essere costante il valore $k = \frac{\ln\frac{[A]_0}{[A]_t}}{t}$

In una reazione del secondo ordine 2A → B v = k [A]^2 $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ $-\frac{d[A]}{[A]^2} = kt$

Integrando si ottiene la legge cinetica del secondo ordine $\left(\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0}\right) = k\,t$, o $\left(\frac{[A_0]}{[A]_t} - 1\right) = k[A]_0 t$

In una reazione del secondo ordine, quindi, deve essere costante il valore $k[A]_0 = \frac{\left(\frac{[A]_0}{[A]_t} - 1\right)}{t}$

Con i dati della reazione si ottiene:

		k (1° ordine)	k $[A]_0$ (2° ordine)
0/t	$[A]_0/[A]_t$	$(\ln[A]_0/[A]_t)/t$	$([A]_0/[A]_t-1)/t$
0/50	1,173	3,19 ·10^{-3}	3,46 ·10^{-3}
0/100	1,445	3,68 ·10^{-3}	4,45 ·10^{-3}
0/150	1,784	3,86 ·10^{-3}	5,23 ·10^{-3}
0/225	2,452	3,98 ·10^{-3}	6,45 ·10^{-3}
0/350	4,130	4,05 ·10^{-3}	8,94 ·10^{-3}
0/510	8,085	4,10 ·10^{-3}	13,9 ·10^{-3}
0/650	14,56	4,12 ·10^{-3}	20,9 ·10^{-3}
0/800	27,34	4,14 ·10^{-3}	32,9 ·10^{-3}

Si vede che i valori ottenuti nell'ipotesi che la reazione fosse di primo ordine sono abbastanza costanti e variano da 3,2 ·10^{-3} a 4,1 ·10^{-3}. Mentre i valori ottenuti nell'ipotesi che la reazione fosse del secondo ordine non sono affatto costanti. Questo consente di confermare che la reazione è del **primo ordine**.

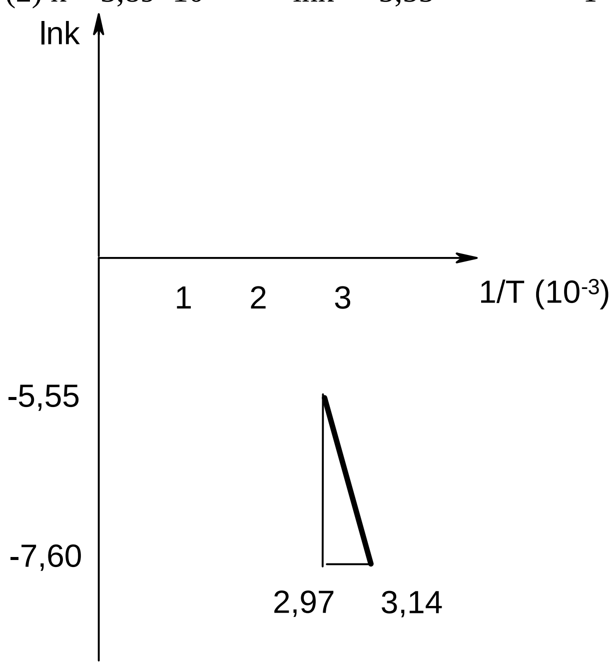
3. *Calcolare la costante di velocità k della reazione a 63,3°C.*
Il valore medio per la k del 1° ordine a 63,3 °C è quindi **k = 3,89 ·10^{-3} s^{-1}**

4. *Sapendo che la k di velocità a 45 °C è 5,02 ·10^{-4} s^{-1}, calcolare l'energia di attivazione e il fattore pre-esponenziale A assumendo che siano indipendenti dalla temperatura.*

Dalla legge di Arrenius $k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$ si ottiene lnk = lnA- E/RT cioè $\ln k = -\frac{E}{R}\frac{1}{T} + \ln A$

che è l'equazione di una retta e quindi posso mettere in grafico i valori di lnk contro 1/T

(1) k = 0,502 ·10^{-3}	lnk = -7,60	T = 45 °C = 318 K	1/T = 3,14 ·10^{-3}
(2) k = 3,89 ·10^{-3}	lnk = -5,55	T = 63,3 °C = 336,3 K	1/T = 2,97 ·10^{-3}



La pendenza della retta è Δy/Δx = -E/R da cui ricavo E = - R(Δy/Δx)
E = -8,31 (-5,55 + 7,60) / (2,97-3,14)10^{-3} **E = 100,2 kJ mol^{-1} (energia di attivazione)**

Con lo stesso metodo posso ricavare lnA che è l'intercetta della retta con l'asse y. Quindi sostituisco i valori del punto di intersezione con l'asse y e di uno dei punti precedenti nella equazione della retta $(y_2\text{-}y_1) = m\,(x_2\text{-}x_1)$.

(1) k = A	lnk = lnA	T = ∞ °C = ∞ K	1/T = 0
(2) k = 0,502 ·10^{-3}	lnk = -7,60	T = 45 °C = 318 K	1/T = 3,14 ·10^{-3}

Sostituendo i dati si ottiene (-7,60 - lnA) = -E/R (3,14 ·10^{-3} - 0) da cui ricavo
lnA = (E/R · 3,14 ·10^{-3}) – 7,60 lnA = 30,26 **A = 1,39 ·10^{13} s^{-1} (fattore pre-esponenziale)**

Soluzione proposta da
Mauro Tonellato - ITI Marconi - Padova