

CAPITOLO 14 CINETICA CHIMICA

14.5 In generale per una reazione $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

(a)
$$\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{I}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

(b)
$$\text{rate} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

(c)
$$\text{rate} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[\text{Br}^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{BrO}_3^-]}{\Delta t} = -\frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}^+]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

Nota che poiché la reazione è condotta in fase acquosa non ci preoccupiamo della concentrazione dell'acqua.

14.6

Strategia: La velocità è definita come la variazione di concentrazione di un reagente o di un prodotto al passare del tempo. Ciascun termine “variazione di concentrazione” va diviso per il corrispondente coefficiente stechiometrico. I termini che coinvolgono i reagenti sono preceduti da un segno meno.

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t}$$

Soluzione:

(a) Se l'idrogeno reagisce alla velocità di 0.074 M/s , la velocità alla quale si forma l'ammoniaca è

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} \quad \text{Oppure} \quad \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{2}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t}$$

$$\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{2}{3}(-0.074 \text{ M/s}) = \mathbf{0.049 \text{ M/s}}$$

(b) La velocità alla quale reagisce l'azoto deve essere:

$$\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{H}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{3}(-0.074 \text{ M/s}) = \mathbf{-0.025 \text{ M/s}}$$

La velocità alla quale si forma l'ammoniaca sarà sempre il doppio della velocità di reazione dell'azoto, o questo è vero solo per l'istante descritto in questo problema?

14.15

$$\text{velocità} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-] = (3.0 \times 10^{-4} \text{ /M}\cdot\text{s})(0.26 \text{ M})(0.080 \text{ M}) = \mathbf{6.2 \times 10^{-6} \text{ M/s}}$$

14.16

(a) Assumi che l'equazione cinetica abbia la forma: $\text{velocità} = k[\text{F}_2]^x[\text{ClO}_2]^y$

Per determinare l'ordine della reazione rispetto a F_2 trova due esperimenti nei quali $[\text{ClO}_2]$ viene tenuto

costante. Confronta i dati dell'esperimento 1 e 3. Quando si raddoppia la concentrazione di F_2 la velocità di reazione raddoppia. In questo modo la reazione è del primo ordine rispetto a F_2 . Per determinare l'ordine rispetto a ClO_2 , confronta gli esperimenti 1 e 2. Quando si quadruplica la concentrazione di ClO_2 la reazione quadruplica la velocità. La reazione è perciò del primo ordine rispetto a ClO_2 .

L'equazione cinetica è: **velocità** = $k[F_2][ClO_2]$

(b) Il valore di k si può ricavare usando i dati da uno qualsiasi degli esperimenti. Se prendiamo i numeri del secondo esperimento abbiamo:

$$k = \frac{\text{rate}}{[F_2][ClO_2]} = \frac{4.8 \times 10^{-3} \text{ M/s}}{(0.10 \text{ M})(0.040 \text{ M})} = 1.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Verifica che lo stesso valore di k può essere ottenuto dagli altri insiemi di dati.

(c) Poiché conosciamo l'equazione cinetica ed il valore della costante cinetica, possiamo calcolare la velocità a qualsiasi concentrazione dei reagenti.

$$\text{velocità} = k[F_2][ClO_2] = (1.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.010 \text{ M})(0.020 \text{ M}) = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$

14.17 Confrontando il primo ed il secondo set di dati, vediamo che variare $[B]$ non influisce sulla velocità della reazione. Perciò la reazione è di ordine zero rispetto a B . Confrontando il primo ed il terzo set di dati vediamo che raddoppiando $[A]$ raddoppia la velocità della reazione. Questo mostra che la reazione è del primo ordine rispetto ad A .

$$\text{velocità} = k[A]$$

Dal primo set di dati: $3.20 \times 10^{-1} \text{ M/s} = k(1.50 \text{ M})$

$$k = 0.213 \text{ s}^{-1}$$

Quale sarebbe il valore di k se avessi usato il secondo o il terzo set di dati? La k sarebbe costante?

14.18

Strategia: Ci viene dato un set di concentrazioni e dati di velocità e ci viene chiesto di determinare l'ordine della reazione e la velocità iniziale per concentrazioni specifiche di X e di Y . Per determinare l'ordine della reazione, dobbiamo trovare l'equazione cinetica della reazione. Assumiamo che l'equazione cinetica assuma la forma: **velocità** = $k[X]^x[Y]^y$

Come usiamo i dati per determinare x e y ? Una volta noti gli ordini dei reagenti, possiamo calcolare k per un qualsiasi set di velocità e concentrazioni. Infine, l'equazione cinetica ci permette di calcolare la velocità a qualsiasi concentrazione di X e Y .

Soluzione: (a) Gli esperimenti 2 e 5 mostrano che quando raddoppiamo la concentrazione di X a concentrazione costante di Y , la velocità quadruplica. Ricavando il rapporto delle velocità da questi due esperimenti

$$\frac{\text{rate}_5}{\text{rate}_2} = \frac{0.508 \text{ M/s}}{0.127 \text{ M/s}} \approx 4 = \frac{k(0.40)^x(0.30)^y}{k(0.20)^x(0.30)^y}$$

$$\text{Perciò, } \frac{(0.40)^x}{(0.20)^x} = 2^x = 4$$

o, $x = 2$. Cioè, la reazione è del secondo ordine rispetto a X . Gli esperimenti 2 e 4 indicano che raddoppiando $[Y]$ a $[X]$ costante aumenta la velocità di otto volte. Qui scriviamo il rapporto come

$$\frac{\text{rate}_4}{\text{rate}_2} = \frac{1.016 \text{ M/s}}{0.127 \text{ M/s}} = 8 = \frac{k(0.20)^x(0.60)^y}{k(0.20)^x(0.30)^y}$$

$$\text{Per cui, } \frac{(0.60)^y}{(0.30)^y} = 2^y = 8$$

o, $y = 3$. Cioè la reazione è del terzo ordine rispetto a Y . L'equazione cinetica è dunque data da:

$$\text{velocità} = k[X]^2[Y]^3$$

L'ordine della reazione è $(2 + 3) = 5$. La reazione è del 5° ordine.

(b) La costante cinetica k può essere calcolata usando i dati da uno qualsiasi degli esperimenti. Riorganizzando l'equazione cinetica ed usando il primo set di dati troviamo:

$$k = \frac{\text{rate}}{[\text{X}]^2[\text{Y}]} = \frac{0.147 \text{ M/s}}{(0.10 \text{ M})^2(0.50 \text{ M})^3} = 118 \text{ M}^{-4}\text{s}^{-1}$$

Adesso, usando la costante cinetica nota e sostituendo le concentrazioni di X ed Y nella equazione cinetica, Possiamo calcolare la velocità iniziale di scomparsa di X.

$$\text{velocità} = (118 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1})(0.30 \text{ M})^2(0.40 \text{ M})^3 = \mathbf{0.68 \text{ M/s}}$$

14.19 (a) secondo ordine, (b) ordine zero, (c) ordine 1.5, (d) terzo ordine

14.20

(a) Per una reazione del primo ordine in A,

$$\text{Rate} = k[\text{A}]$$

$$1.6 \times 10^{-2} \text{ M/s} = k(0.35 \text{ M})$$

$$k = \mathbf{0.046 \text{ s}^{-1}}$$

(b) Per una reazione del secondo ordine in A,

$$\text{Rate} = k[\text{A}]^2$$

$$1.6 \times 10^{-2} \text{ M/s} = k(0.35 \text{ M})^2$$

$$k = \mathbf{0.13 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}}$$

14.23 Sappiamo che metà della sostanza si decompone in un tempo pari al tempo di dimezzamento, $t_{1/2}$. Dopo questo tempo resta metà del composto. Metà di quello che resta si decompone in un tempo pari al tempo di dimezzamento e così ne resta un quarto dell'originale. Vediamo che il 75% del composto presente in origine si decompone in due volte il tempo di dimezzamento.

Due tempi di dimezzamento equivalgono ad un'ora che equivale a dire che il tempo di dimezzamento è **30 min**.

100% composto di partenza $t_{1/2} \rightarrow$ 50% composto di partenza $t_{1/2} \rightarrow$ 25% composto di partenza
Questo problema può anche essere risolto usando una cinetica del primo ordine. Possiamo risolverlo rispetto a k usando l'Equazione (13.3) del testo con

$$\ln \frac{[\text{A}]_t}{[\text{A}]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{25}{100} = -k(60 \text{ min})$$

$$k = -\frac{\ln(0.25)}{60 \text{ min}} = 0.023 \text{ min}^{-1}$$

Poi sostituendo k nell'Equazione (13.5) del testo arriva allo stesso valore di $t_{1/2}$.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.023 \text{ min}^{-1}} = \mathbf{30 \text{ min}}$$

14.24

(a) **Strategia:** Per calcolare la costante cinetica, k , dal tempo di dimezzamento di una reazione del primo ordine usiamo l'Equazione (13.5) del testo.

Soluzione: Per una reazione del primo ordine, abbiamo bisogno del tempo di dimezzamento per calcolare la costante cinetica. Dall'Equazione (13.5)

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.693}{35.0 \text{ s}} = \mathbf{0.0198 \text{ s}^{-1}}$$

(b) Strategia: La relazione fra la concentrazione di un reagente a tempi differenti in una reazione del primo ordine è data dalle Equazioni (13.3) e (13.4) del testo. Ci viene chiesto di determinare il tempo richiesto perché si decomponga il 95% della fosfina. Se inizialmente abbiamo il 100% del composto ed il 95% ha reagito, allora ciò che resta deve essere (100% - 95%), o il 5%. Quindi il rapporto delle percentuali sarà uguale al rapporto delle concentrazioni reali; cioè, $[A]_t/[A]_0 = 5\%/100\%$, o $0.05/1.00$.

Soluzione: Il tempo richiesto per la decomposizione del 95% della fosfina si può trovare usando l'Equazione (13.3) del testo.

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{(0.05)}{(1.00)} = -(0.0198 \text{ s}^{-1})t$$

$$t = -\frac{\ln(0.0500)}{0.0198 \text{ s}^{-1}} = \mathbf{151 \text{ s}}$$

14.25

(a) Poiché la reazione è nota essere del secondo ordine, la relazione fra la concentrazione del reagente ed il tempo è data dall'Equazione (13.6) del testo. Il problema fornisce la costante cinetica e la concentrazione iniziale di NOBr (tempo = 0). La concentrazione dopo 22s si trova facilmente.

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = kt + \frac{1}{[\text{NOBr}]_0}$$

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = (0.80/M \cdot s)(22s) + \frac{1}{0.086 M}$$

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]_t} = 29 M^{-1}$$

$$[\text{NOBr}] = \mathbf{0.034 M}$$

Se la reazione fosse del primo ordine con le stesse k e concentrazione iniziale, sapresti calcolare la concentrazione dopo 22 s? Se la reazione fosse del primo ordine e ti venisse dato il $t_{1/2}$, sapresti calcolare la concentrazione dopo 22 s?

(b) Il tempo di dimezzamento di una reazione del secondo ordine è dipendente dalla concentrazione iniziale. I tempi di dimezzamento possono essere calcolati usando l'Equazione (13.7) del testo.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{(0.80/M \cdot s)(0.072 M)}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \mathbf{17 \text{ s}}$$

Per una concentrazione iniziale di 0.054 M, dovresti trovare: $t_{\frac{1}{2}} = 23 \text{ s}$

Nota che il tempo di dimezzamento di una reazione del secondo ordine è inversamente proporzionale alla concentrazione iniziale del reagente.

14.26

$$(a) \quad \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{0.28} = \frac{1}{0.62} + 0.54t$$

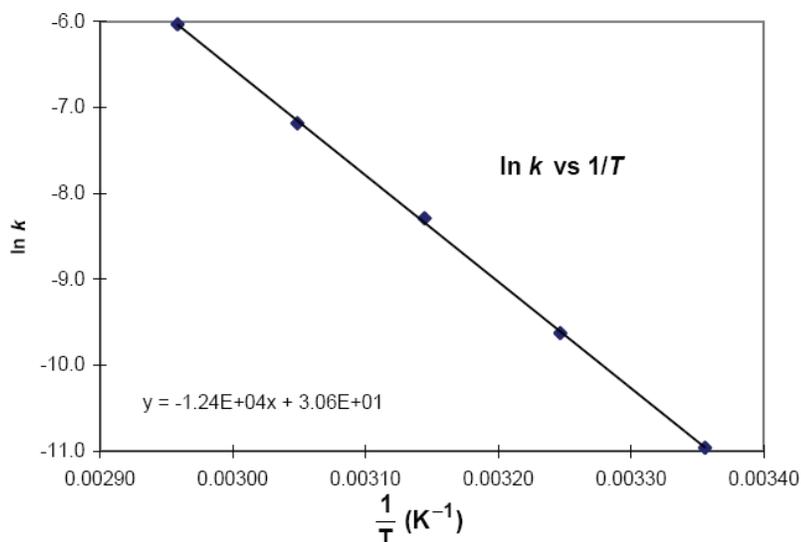
$$t = 3.6 \text{ s}$$

$$(b) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$\text{At } 0.62 \text{ M, } t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\left(0.54 \frac{1}{\text{M} \cdot \text{s}}\right)(0.62 \text{ M})} = 3.0 \text{ s}$$

$$\text{At } 0.28 \text{ M, } t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{\left(0.54 \frac{1}{\text{M} \cdot \text{s}}\right)(0.28 \text{ M})} = 6.6 \text{ s}$$

14.33 Per rappresentare in grafico l'Equazione (13.12) del testo bisogna riportare $\ln k$ in funzione di $1/T$. Il grafico è mostrato sotto.



La pendenza della retta è $-1.24 \times 10^4 \text{ K}$, che corrisponde a $-E_a/R$. L'energia di attivazione è:

$$-E_a = \text{pendenza} \times R = (-1.24 \times 10^4 \text{ K})(8.314 \text{ J/K mol})$$

$$E_a = 1.03 \times 10^5 \text{ J/mol} = 103 \text{ kJ/mol}$$

Hai bisogno di conoscere l'ordine di reazione per trovare l'energia di attivazione? È possibile avere una energia di attivazione negativa? Come sarebbe un diagramma che riporta l'energia potenziale in funzione delle coordinate di reazione in questo caso?

14.34

Strategia: Una forma modificata dell'Equazione di Arrhenius correla due costanti cinetiche a due differenti temperature [vedi l'Equazione (13.13) del testo]. Assicurati che le unità di R e E_a siano coerenti. Poiché la velocità della reazione a 250°C è 1.50×10^3 volte più veloce della velocità a 150°C , il rapporto delle costanti cinetiche, k , è anche esso $1.50 \times 10^3 : 1$, Poiché la velocità e costante cinetica sono direttamente proporzionali.

Soluzione: i dati sono: $T_1 = 250^\circ\text{C} = 523 \text{ K}$, $T_2 = 150^\circ\text{C} = 423 \text{ K}$, e $k_1/k_2 = 1.50 \times 10^3$. Sostituendo nell'Equazione (13.13) del testo,

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln(1.50 \times 10^3) = \frac{E_a}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{523 \text{ K} - 423 \text{ K}}{(523 \text{ K})(423 \text{ K})} \right)$$

$$7.31 = \frac{E_a}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} \left(4.52 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{K}} \right)$$

$$E_a = 1.35 \times 10^5 \text{ J/mol} = 135 \text{ kJ/mol}$$

14.35 Il valore da utilizzare di R è 8.314 J/K mol , e non $0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$. Devi anche utilizzare il valore dell'Energia di attivazione di 63000 J/mol (perché?). Una volta che la temperatura è stata convertita in Kelvin la costante cinetica è:

$$k = A e^{-E_a/RT} = (8.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) e^{-\left[\frac{63000 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(348 \text{ K})} \right]} = (8.7 \times 10^{12} \text{ s}^{-1})(3.5 \times 10^{-10})$$

$$k = 3.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$$

Sai dire dalle dimensioni di k qual è l'ordine di reazione?

14.36 Usa una forma modificata dell'Equazione di Arrhenius per calcolare la temperatura alla quale la costante cinetica è $8.80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Teniamo una cifra significativa in più in tutti questi calcoli per minimizzare gli errori di arrotondamento.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \left(\frac{4.60 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{8.80 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} \right) = \frac{1.04 \times 10^5 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{623 \text{ K}} \right)$$

$$\ln(0.5227) = (1.251 \times 10^4 \text{ K}) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{623 \text{ K}} \right)$$

$$-0.6487 + 20.08 = \frac{1.251 \times 10^4 \text{ K}}{T_2}$$

$$19.43 T_2 = 1.251 \times 10^4 \text{ K}$$

$$T_2 = 644 \text{ K} = 371^\circ\text{C}$$

14.37 Sia k_1 la costante cinetica a 295 K e $2k_1$ la costante cinetica a 305 K. Scriviamo:

$$\ln \frac{k_1}{2k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$-0.693 = \frac{E_a}{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left(\frac{295 \text{ K} - 305 \text{ K}}{(295 \text{ K})(305 \text{ K})} \right)$$

$$E_a = 5.18 \times 10^4 \text{ J/mol} = 51.8 \text{ kJ/mol}$$

14.38 Poiché il rapporto delle velocità è uguale al rapporto delle costanti cinetiche, possiamo scrivere:

$$\ln \frac{\text{rate}_1}{\text{rate}_2} = \ln \frac{k_1}{k_2}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \ln \left(\frac{2.0 \times 10^2}{39.6} \right) = \frac{E_a}{8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left(\frac{(300 \text{ K} - 278 \text{ K})}{(300 \text{ K})(278 \text{ K})} \right)$$

$$E_a = 5.10 \times 10^4 \text{ J/mol} = 51.0 \text{ kJ/mol}$$

14.47

(a) L'ordine di reazione è semplicemente la somma degli esponenti nell'equazione cinetica (Paragrafo 13.2 del testo). L'ordine di questa reazione è 2.

(b) L'equazione cinetica rivela l'identità delle sostanze che partecipano al passaggio lento o allo stadio che determina la velocità della reazione in un meccanismo di reazione. Questa equazione cinetica implica che lo stadio lento coinvolge una reazione fra una molecola di NO ed una molecola di Cl₂. Se si verifica questo, allora la prima reazione mostrata deve essere il passaggio lento, e la seconda reazione deve essere molto più veloce.

14.48

(a) **Strategia:** Ci vengono date informazioni su come le concentrazioni di X₂, Y, e Z influenzano la velocità della reazione e ci viene chiesto di determinare l'equazione cinetica. Assumiamo che l'equazione cinetica abbia la forma: **velocità** = $k[\text{X}_2]^x[\text{Y}]^y[\text{Z}]^z$

Come usiamo questa informazione per determinare x , y , e z ?

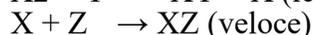
Soluzione: Poiché la velocità di reazione raddoppia quando la concentrazione di X₂ raddoppia, la reazione è del primo ordine rispetto a X. La velocità di reazione triplica quando la concentrazione di Y triplica, e perciò la reazione è del primo ordine anche rispetto a Y.

La concentrazione di Z non ha effetto sulla velocità, per cui la reazione è di ordine zero rispetto a Z. L'equazione cinetica è: **velocità** = $k[\text{X}_2][\text{Y}]$

(b) Se una variazione di concentrazione rispetto a Z non ha effetto sulla velocità, la concentrazione di Z non è un termine dell'equazione cinetica. Questo implica che Z non partecipa allo stadio che determina la velocità della reazione del meccanismo di reazione.

(c) **Strategia:** L'equazione cinetica, determinata nella parte (a), mostra che il passaggio lento consiste nella reazione di una molecola di X₂ con una molecola di Y. Poiché Z non è presente nell'equazione cinetica, ciò significa che non prende parte al processo lento e dovrà comparire in uno stadio veloce successivo. (Se lo stadio veloce che coinvolge Z avesse luogo prima dello stadio che determina la velocità della reazione, la equazione cinetica conterrebbe Z, magari in una forma un po' complessa.)

Soluzione: Un meccanismo che è coerente con l'equazione cinetica potrebbe essere:



L'equazione cinetica ci dice soltanto dello stadio lento. Altri meccanismi con stadi veloci differenti sono possibili. Prova ad inventarne uno.

Verifica: L'equazione cinetica scritta dallo stadio che determina la velocità della reazione nel meccanismo di reazione proposto è coerente con l'equazione cinetica determinata nella parte (a). Inoltre, i due stadi elementari si sommano dando la equazione bilanciata globale del problema.

14.55 Temperature più alte possono rompere la complessa struttura tridimensionale dell'enzima, riducendo così o distruggendo in modo totale l'attività catalitica.

14.56 Lo stadio che determina la velocità della reazione implica la rottura di ES in E e P. L'equazione cinetica per questo stadio è: velocità = $k_2[ES]$

Nel primo stadio elementare l'intermedio ES è in equilibrio con E ed S. La relazione all'equilibrio è:

$$\frac{[ES]}{[E][S]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{oppure} \quad [ES] = \frac{k_1}{k_{-1}} [E][S]$$

Sostituisci [ES] nell'espressione dell'equazione cinetica.

$$\text{rate} = k_2[ES] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [E][S]$$

14.57 In ciascun caso la pressione del gas o aumenta o diminuisce. La pressione può essere correlata al progredire della reazione secondo l'equazione bilanciata.

14.58 Temperatura, energia di attivazione, concentrazione dei reagenti, e catalizzatore.

14.59 A rigori, la temperatura deve essere data ogni qualvolta si citi la velocità o la costante cinetica di una reazione.

14.60 Prima calcola il raggio della sfera di 10.0 cm^3 .

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$10.0 \text{ cm}^3 = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r = 1.34 \text{ cm}$$

L'area superficiale della sfera è: $\text{area} = 4\pi r^2 = 4\pi(1.34 \text{ cm})^2 = 22.6 \text{ cm}^2$

Successivamente calcola il raggio della sfera di 1.25 cm^3 .

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$1.25 \text{ cm}^3 = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r = 0.668 \text{ cm}$$

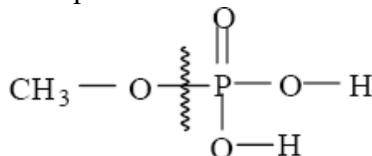
L'area superficiale di una sfera è: $\text{area} = 4\pi r^2 = 4\pi(0.668 \text{ cm})^2 = 5.61 \text{ cm}^2$

L'area totale di 8 sfere = $5.61 \text{ cm}^2 \times 8 = 44.9 \text{ cm}^2$

Ovviamente, l'area superficiale delle otto sfere (44.9 cm^2) è maggiore di quella di una sfera più grande

(22.6 cm²). Una maggiore superficie aumenta l'efficacia del catalizzatore accelerando la reazione.

14.61 Poiché il metanolo non contiene ossigeno-18, l'ossigeno deve venire dal gruppo fosfato e non dall'acqua. Il meccanismo deve implicare un processo di rottura di legame come:



14.62 Se l'acqua funge anche da solvente in questa reazione, è presente in ampio eccesso rispetto agli altri reagenti e prodotti. Nell'intero corso della reazione, la concentrazione dell'acqua non cambierà di una quantità apprezzabile. Di conseguenza la velocità della reazione non risulterà dipendere dalla concentrazione dell'acqua.

14.63 La maggior parte dei metalli di transizione hanno diversi stati di ossidazione stabili. Questo permette agli atomi metallici di agire sia come sorgente di elettroni o come accettori di elettroni in un'ampia varietà di reazioni.

14.64

(a) Per determinare la equazione cinetica, dobbiamo determinare gli esponenti nell'Equazione velocità = $k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^X[\text{Br}_2]^Y[\text{H}^+]^Z$

Per determinare l'ordine della reazione rispetto a CH_3COCH_3 , trova due esperimenti dove $[\text{Br}_2]$ e $[\text{H}^+]$ sono tenuti costanti. Confronta i dati dagli esperimenti (1) e (5). Quando la concentrazione di CH_3COCH_3 è aumentata di un fattore 1.33, la velocità di reazione aumenta di un fattore 1.33. La reazione è perciò del primo ordine rispetto a CH_3COCH_3 .

Per determinare l'ordine rispetto a Br_2 , confronta gli esperimenti (1) e (2). Quando si raddoppia la concentrazione di Br_2 , la velocità di reazione non cambia. La reazione è di ordine zero rispetto a Br_2 .

Per determinare l'ordine rispetto a H^+ , confronta gli esperimenti (1) e (3). Quando la concentrazione di H^+ viene raddoppiata, la velocità di reazione raddoppia. La reazione è del primo ordine rispetto a H^+ . L'equazione cinetica è: **velocità = $k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]$**

(b) Riorganizza l'equazione cinetica ottenuta in (a), e ricava k .

$$k = \frac{\text{rate}}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+]}$$

Sostituisci i dati da uno qualsiasi degli esperimenti per calcolare k . Usando i dati dell'Esperimento (1),

$$k = \frac{5.7 \times 10^{-5} \text{ M/s}}{(0.30 \text{ M})(0.050 \text{ M})} = 3.8 \times 10^{-3} \text{ /M} \cdot \text{s}$$

14.65 Poiché la reazione è del primo ordine rispetto sia ad A che a B, possiamo scrivere l'espressione della equazione cinetica: velocità = $k[\text{A}][\text{B}]$

Sostituendo nei valori della velocità, $[\text{A}]$, e $[\text{B}]$:

$$4.1 \times 10^{-4} \text{ M/s} = k(1.6 \times 10^{-2} \text{ M})(2.4 \times 10^{-3} \text{ M})$$

$$k = 10.7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Sapendo che la reazione globale è del secondo ordine, sapresti prevedere le dimensioni di k ?

14.66 Ricorda che la pressione di un gas è direttamente proporzionale al numero di moli del gas. Questo si ricava dall'equazione dei gas ideali.

$$P = \frac{nRT}{V}$$

L'equazione bilanciata è: $2\text{N}_2\text{O}(g) \longrightarrow 2\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g)$

Dalla stechiometria dell'equazione bilanciata, per ogni mole di N_2O che si decompone, si formeranno una mole di N_2 e 0.5 moli di O_2 . Assumiamo di avere 2 moli di N_2O a $t = 0$. Dopo un tempo di dimezzamento rimarrà una mole di N_2O ed una mole di N_2 , si formeranno 0.5 moli di O_2 . Il numero totale di moli di gas dopo un tempo di dimezzamento sarà: $n_T = n_{\text{N}_2\text{O}} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} = 1 \text{ mol} + 1 \text{ mol} + 0.5 \text{ mol} = 2.5 \text{ mol}$

A $t = 0$, c'erano 2 mol di gas. Ad $1t$, ci sono 2.5 mol di gas. Poiché la pressione di un gas è direttamente proporzionale al numero di moli di gas, possiamo scrivere:

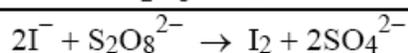
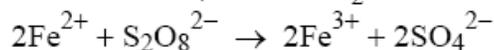
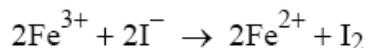
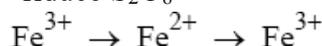
$$\frac{2.10 \text{ atm}}{2 \text{ mol gas } (t = 0)} \times 2.5 \text{ mol gas} \left(\text{at } t_{\frac{1}{2}} \right) = \mathbf{2.63 \text{ atm dopo un tempo di dimezzamento}}$$

14.67

Fe^{3+} subisce un ciclo redox: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$

Fe^{3+} ossida I^- : $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Fe^{2+} riduce $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$



La reazione non catalizzata è lenta perché sia I^- sia $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ hanno cariche positive, che rende il loro avvicinamento reciproco sfavorevole.

14.68 L'espressione della velocità per una reazione del terzo ordine è: **velocità = $k [\text{A}] [\text{A}]^2$**

$$\text{rate} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = k[\text{A}]^3$$

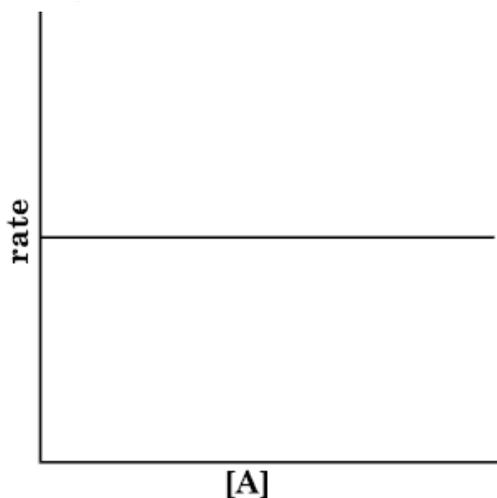
$$\frac{M}{s} = kM^3$$

Le dimensioni dell'equazione cinetica sono:

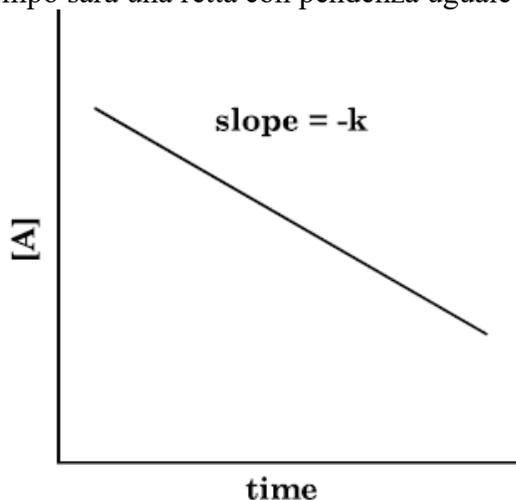
$$k = M^{-2} s^{-1}$$

14.69 Per una equazione cinetica, *ordine zero* significa che l'esponente è zero. In altre parole, la velocità di reazione è uguale ad una costante; non cambia al passare del tempo.

(a) L'equazione cinetica sarà: **velocità = $k[\text{A}]^0 = k$**



(b) L'equazione cinetica integrata di ordine zero è: $[A] = -kt + [A]_0$. Un diagramma di $[A]$ in funzione del tempo sarà una retta con pendenza uguale a $-k$.



14.70 Entrambi i composti, A e B, si decompongono con una cinetica del primo ordine. Possiamo perciò scrivere una equazione cinetica del primo ordine rispetto ad A ed anche rispetto a B.

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k_A t$$

$$\ln \frac{[B]_t}{[B]_0} = -k_B t$$

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-k_A t}$$

$$\frac{[B]_t}{[B]_0} = e^{-k_B t}$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_A t}$$

$$[B]_t = [B]_0 e^{-k_B t}$$

Possiamo calcolare ciascuna delle costanti cinetiche, k_A e k_B , dai loro rispettivi tempi di dimezzamento.

$$k_A = \frac{0.693}{50.0 \text{ min}} = 0.0139 \text{ min}^{-1}$$

$$k_B = \frac{0.693}{18.0 \text{ min}} = 0.0385 \text{ min}^{-1}$$

La concentrazione iniziale di A e di B sono uguali. $[A]_0 = [B]_0$. Dalla equazione cinetica del primo ordine possiamo scrivere:

$$\frac{[A]_t}{[B]_t} = 4 = \frac{[A]_0 e^{-k_A t}}{[B]_0 e^{-k_B t}} = \frac{e^{-k_A t}}{e^{-k_B t}} = e^{(k_B - k_A)t} = e^{(0.0385 - 0.0139)t}$$

$$4 = e^{0.0246t}$$

$$\ln 4 = 0.0246t$$

$$t = 56.4 \text{ min}$$

14.71 Ci sono tre gas presenti e possiamo misurare soltanto la pressione totale dei gas. Per misurare la pressione parziale di N_2O_5 ad un determinato tempo, dobbiamo prelevare un campione della miscela, analizzarlo e determinare le frazioni molari. Poi, $P_{N_2O_5} = P_T X_{N_2O_5}$. Questa è una procedura piuttosto noiosa se sono richieste molte misure. Uno spettrometro di massa potrebbe aiutarci (vedi Paragrafo 3.4 del testo).

14.72

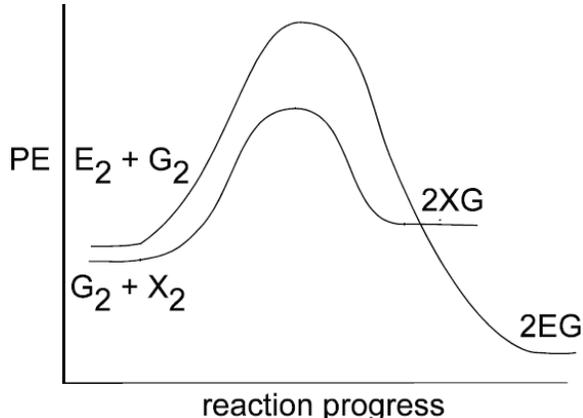
(a) Variando la concentrazione di un reagente non si ha effetto sulla k .

(b) Se una reazione viene condotta in un solvente invece che in fase gassosa, allora il meccanismo di reazione probabilmente cambierà e cambierà la k .

(c) Dimezzando la pressione cambia la concentrazione. Non si hanno effetti sulla k , come in (a).

- (d) La costante cinetica k cambia con la temperatura.
(e) Un catalizzatore cambia il meccanismo di reazione e perciò cambia la k .

14.73



14.74 Matematicamente, la ragione che resta dopo dieci tempi di dimezzamento è: $\left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 9.8 \times 10^{-4}$ lo 0.098% del campione originale.

14.75

- (a) Un catalizzatore funziona cambiando il meccanismo di reazione e abbassando così l'energia di attivazione.
(b) Un catalizzatore cambia il meccanismo di reazione.
(c) Un catalizzatore non cambia l'entalpia di reazione.
(d) Un catalizzatore aumenta la velocità di reazione diretta.
(e) Un catalizzatore aumenta la velocità di reazione inversa.

14.76 L'equazione ionica netta è: $\text{Zn}(s) + 2\text{H}^+(aq) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{H}_2(g)$

- (a) Passando dalla stessa massa di zinco granulare a zinco in polvere la velocità **aumenta** perché l'area superficiale dello zinco è aumentata.
(b) Diminuire la massa dello zinco (nella forma granulare) **farà diminuire** la velocità perché l'area superficiale totale diminuisce.
(c) La concentrazione dei protoni diminuisce passando da un acido forte (cloridrico) ad uno debole (acetico); la velocità **diminuirà**.
(d) Un aumento di temperature **farà aumentare** la costante cinetica k ; e quindi la velocità di reazione aumenta.

14.77 L'equazione cinetica globale è di forma generale: **velocità** = $k[\text{H}_2]^x[\text{NO}]^y$

(a) Confrontando l'Esperimento #1 e Esperimento #2, vediamo che la concentrazione di NO è costante e la concentrazione di H₂ è diminuita di un mezzo. La velocità iniziale è anche diminuita di un mezzo.

La velocità iniziale è direttamente proporzionale alla concentrazione di H₂; $x = 1$.

Confrontando l'Esperimento #1 e l'Esperimento #3, vediamo che la concentrazione di H₂ è costante e la concentrazione di NO è diminuita di un mezzo. La velocità iniziale è diminuita di un quarto.

La velocità iniziale è perciò proporzionale alla concentrazione al quadrato di NO; $y = 2$.

L'equazione cinetica globale è: **velocità** = $k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$

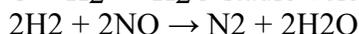
(b) Usando l'Esperimento #1 per calcolare la costante cinetica, velocità = $k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$

$$k = \frac{\text{rate}}{[\text{H}_2][\text{NO}]^2}$$

$$k = \frac{2.4 \times 10^{-6} \text{ M/s}}{(0.010 \text{ M})(0.025 \text{ M})^2} = 0.38 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

(c) Osservando l'equazione cinetica, assumiamo che lo stadio lento che lo stadio lento del meccanismo di

reazione coinvolgere probabilmente una molecola di H₂ e due molecole di NO. Inoltre il suggerimento ci dice che gli atomi di O sono un intermedio.



14.78 Se la reazione è completa al 35.5%, la quantità di A che resta è 64.5%. Il rapporto $[A]_t/[A]_0$ è 64.5%/100% o 0.645/1.00. Usando l'equazione cinetica integrata del primo ordine, Equazione (13.3) del testo, abbiamo:

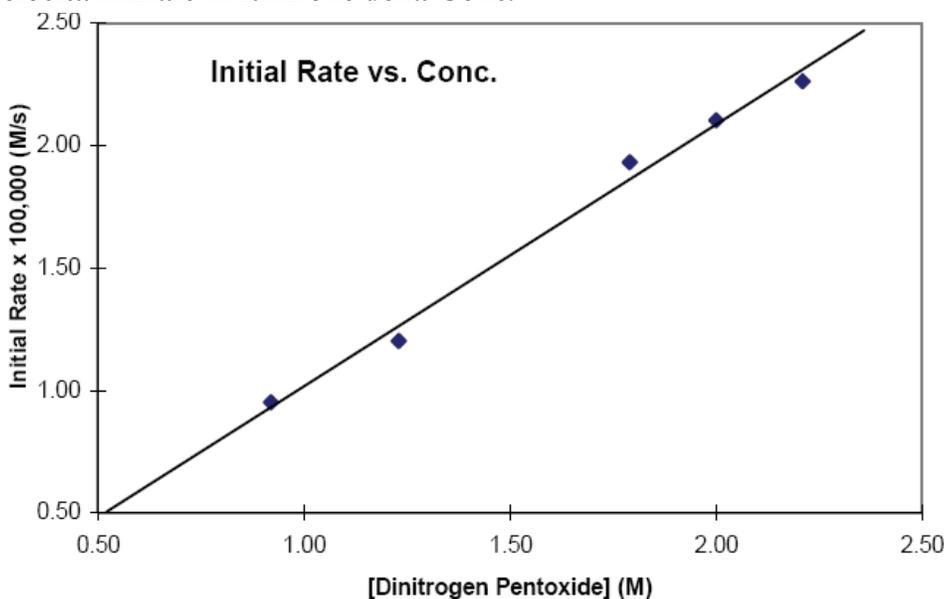
$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{0.645}{1.00} = -k(4.90 \text{ min})$$

$$-0.439 = -k(4.90 \text{ min})$$

$$k = 0.0896 \text{ min}^{-1}$$

14.79 Mettiamo dapprima in grafico i dati della reazione: $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
Velocità iniziale in funzione della Conc.



[Pentossido di diazoto] (M)

Velocità iniziale x 100,000 (M/s)

Il grafico è lineare, che significa che la velocità iniziale è direttamente proporzionale alla concentrazione di N₂O₅.

L'equazione cinetica è: **Velocità = $k[\text{N}_2\text{O}_5]$**

La costante cinetica k può essere determinata dalla pendenza del grafico $\left(\frac{\Delta(\text{Initial Rate})}{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]} \right)$

O utilizzando un qualsiasi set di dati $k = 1.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Nota che l'equazione cinetica **non** è $\text{Velocità} = k[\text{N}_2\text{O}_5]^2$, come ci potremmo aspettare dalla equazione bilanciata. In generale, l'ordine di una reazione deve essere determinato sperimentalmente; non lo si può dedurre dai coefficienti stechiometrici dell'equazione bilanciata.

14.80 L'equazione cinetica del primo ordine può essere trasformata in modo che prenda la forma di una retta. $\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0$

Se una reazione obbedisce ad una cinetica del primo ordine, un grafico di $\ln[A]$ in funzione di t sarà una retta con pendenza $-k$.

La pendenza di un grafico $\ln[N_2O_5]$ in funzione di t è $-6.18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. E quindi,

$$k = 6.18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

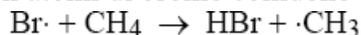
L'equazione del tempo di dimezzamento di una reazione del primo ordine è:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

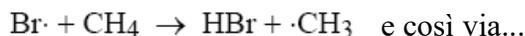
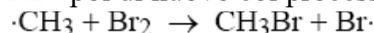
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{6.18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}} = 1.12 \times 10^3 \text{ min}$$

14.81 Il vapore di bromo è rosso e assorbe fotoni di luce blu, dissociandosi per formare atomi di bromo.
 $\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br}$

Gli atomi di bromo collidono con le molecole di metano ed estraggono gli atomi d'idrogeno.



Il radicale metile poi reagisce con Br_2 , dando il prodotto osservato e rigenerando l'atomo di bromo per partire poi di nuovo col processo:



14.82

(a) Possiamo scrivere l'equazione cinetica per uno stadio elementare direttamente dalla sua stechiometria della reazione bilanciata. In questo stadio elementare che determina la velocità tre molecole devono collidere simultaneamente (una di X e due di Y). Questo rende la reazione termolecolare, e di conseguenza l'equazione cinetica deve essere del terzo ordine: primo ordine rispetto a X e secondo ordine rispetto a Y. L'equazione cinetica è: **velocità = $k[X][Y]^2$**

(b) Il valore della costante cinetica si può trovare risolvendo algebricamente rispetto a k .

$$k = \frac{\text{rate}}{[X][Y]^2} = \frac{3.8 \times 10^{-3} \text{ M/s}}{(0.26 \text{ M})(0.88 \text{ M})^2} = 1.9 \times 10^{-2} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Sapresti scrivere l'equazione cinetica se la reazione mostrata fosse l'equazione globale bilanciata e non lo stadio elementare?

14.83 Nessuno dei reagenti è un elettrolita, ed inizialmente la soluzione sarà un cattivo conduttore. Col progredire della reazione, si formano ioni idrogeno e ioni iodio (HI è un elettrolita forte), e la conduttività aumenta. Si potrebbe correlare la variazione di conduttività al fatto che due moli di ioni si formano per ogni mole di $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ consumato, e seguire così il progredire della reazione.

14.84 Possiamo calcolare il rapporto k_1/k_2 a 40°C usando l'equazione di Arrhenius.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Ae^{-E_{a1}/RT}}{Ae^{-E_{a2}/RT}} = e^{-(E_{a1} - E_{a2})/RT} = e^{-\Delta E_a/RT}$$

$$8.0 = e^{\frac{-\Delta E_a}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(313 \text{ K})}}$$

$$\ln(8.0) = \frac{-\Delta E_a}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(313 \text{ K})}$$

$$\Delta E_a = -5.4 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

Avendo calcolato ΔE_a , lo possiamo sostituire nell'equazione per calcolare il rapporto k_1/k_2 a 300°C (573 K).

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{-5.4 \times 10^3 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol})(573 \text{ K})}} = 3.1$$

14.85

(a) $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$

(b) Cl è un catalizzatore; ClO è un intermedio.

(c) Il legame C–F è più forte del legame C–Cl.

(d) L'etano rimuoverà gli atomi di Cl: $\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5$

14.86 Durante i primi dieci minuti il motore è relativamente freddo ed i gas di scarico non reagiranno in modo complete con i componenti del convertitore catalitico. Ricorda che per quasi tutte le reazioni la velocità di reazione aumenta con la temperatura.

14.87

(a) La costante cinetica del primo ordine si può determinare dal tempo di dimezzamento.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.693}{28.1 \text{ yr}} = 0.0247 \text{ yr}^{-1}$$

(b) Matematicamente, la quantità rimasta dopo dieci tempi di dimezzamento è: $\left(\frac{1}{2}\right)^{10} = 9.8 \times 10^{-4}$

(c) Se il 99.0% è scomparso, allora ne resta l'1.0%. Il rapporto $[A]_t/[A]_0$ è 1.0%/100% o 0.010/1.00. Sostituire nell'equazione integrata di velocità del primo ordine, l'Equazione (13.3) del testo, per determinare il tempo.

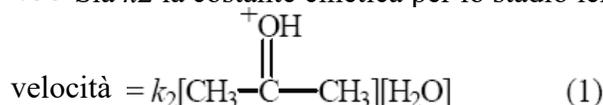
$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{0.010}{1.0} = -(0.0247 \text{ yr}^{-1})t$$

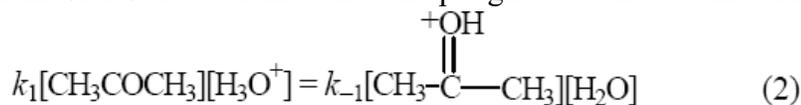
$$-4.6 = -(0.0247 \text{ yr}^{-1})t$$

$$t = 186 \text{ yr}$$

14.88 Sia k_2 la costante cinetica per lo stadio lento:



Siano k_1 e k_{-1} le costanti cinetiche per gli stadi diretto e inverso nell'equilibrio veloce.



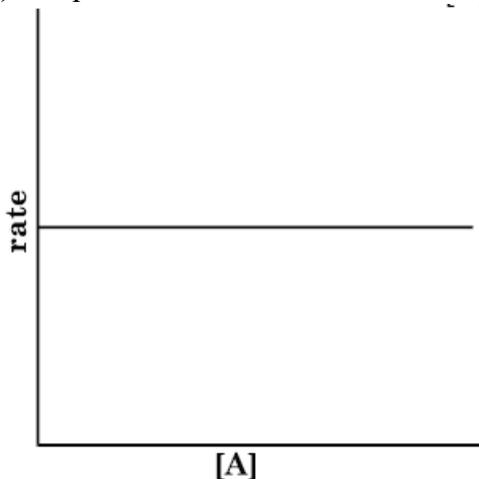
L'Equazione (1) diventa

$$\text{rate} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]$$

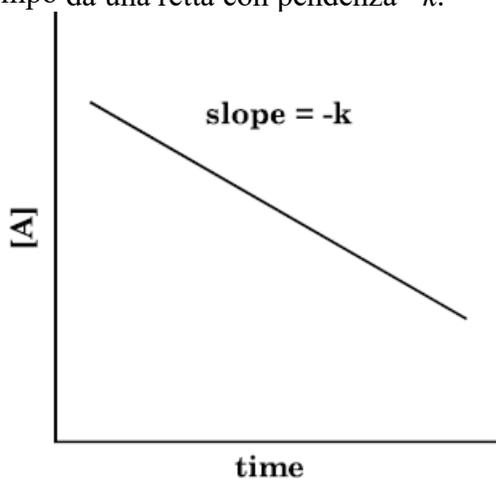
Che è la stessa di (a) nel Problema 13.64.

14.89 Per una equazione cinetica, *ordine zero* significa che l'esponente è zero. In altre parole, la velocità di una reazione è uguale ad una costante; non cambia al passare del tempo.

(a) L'equazione cinetica sarebbe: $\text{velocità} = k[A]^0 = k$



L'equazione cinetica integrata di ordine zero è: $[A] = -kt + [A]_0$. Perciò riportando $[A]$ in funzione del tempo dà una retta con pendenza $-k$.



$$[A] = [A]_0 - kt$$

$$\text{At } t_{\frac{1}{2}}, [A] = \frac{[A]_0}{2}.$$

(b) $t =$ Sostituendo nella Equazione sopra riportata:

$$\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - kt_{\frac{1}{2}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$$

$$k = \frac{[A]_0}{2t_{\frac{1}{2}}}$$

(c) Quando $[A] = 0$,

$$[A]_0 = kt$$

$$t = \frac{[A]_0}{k}$$

Sostituendo a k ,

$$t = \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2t_{\frac{1}{2}}}}$$

$$t = 2t_{\frac{1}{2}}$$

Questo indica che la equazione cinetica integrata non è più valida dopo **due** tempi di dimezzamento.

14.90 A $[H_2]$ molto alte,

$$k_2[H_2] \gg 1$$

$$\text{rate} = \frac{k_1[NO]^2[H_2]}{k_2[H_2]} = \frac{k_1}{k_2}[NO]^2$$

A $[H_2]$ molto basse,

$$k_2[H_2] \ll 1$$

$$\text{rate} = \frac{k_1[NO]^2[H_2]}{1} = k_1[NO]^2[H_2]$$

Il risultato dal Problema 14.77 è in accordo con l'equazione cinetica determinata per bassi valori di $[H_2]$.

14.91 (a) E_a ha un valore grande. (b) $E_a \approx 0$. Il fattore di orientazione non è importante.

14.92 Un meccanismo a due stadi plausibile è:



14.93 Per prima cosa, ricava la costante cinetica, k , dal tempo di dimezzamento del decadimento.

$$t_{\frac{1}{2}} = 2.44 \times 10^5 \text{ yr} = \frac{0.693}{k}$$

$$k = \frac{0.693}{2.44 \times 10^5 \text{ yr}} = 2.84 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1}$$

Adesso possiamo calcolare il tempo per il decadimento del plutonio per ridursi da 5.0×10^2 g a 1.0×10^2 g usando l'Equazione Per una reazione del primo ordine che correla concentrazione e tempo.

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{1.0 \times 10^2}{5.0 \times 10^2} = -(2.84 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1})t$$

$$-1.61 = -(2.84 \times 10^{-6} \text{ yr}^{-1})t$$

$$t = 5.7 \times 10^5 \text{ yr}$$

14.94 Ad alte pressioni di PH₃, tutti i siti sul W sono occupati e la velocità è indipendente da [PH₃].

14.95

- (a) Catalizzatore: Mn²⁺; intermedio: Mn³⁺, Mn⁴⁺. Il primo stadio è quello che determina la velocità.
 (b) Senza il catalizzatore la reazione sarebbe termolecolare e coinvolgerebbe tre cationi! (TI⁺ e due Ce⁴⁺). La reazione sarebbe lenta.
 (c) Il catalizzatore è omogeneo perché è nella stessa fase (acquosa) dei reagenti.

14.96

(a)
$$\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k_1[A] - k_2[B]$$

(b) Se
$$\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = 0$$

Allora, dalla parte (a) di questo problema:

$$k_1[A] = k_2[B]$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2}[A]$$

14.97

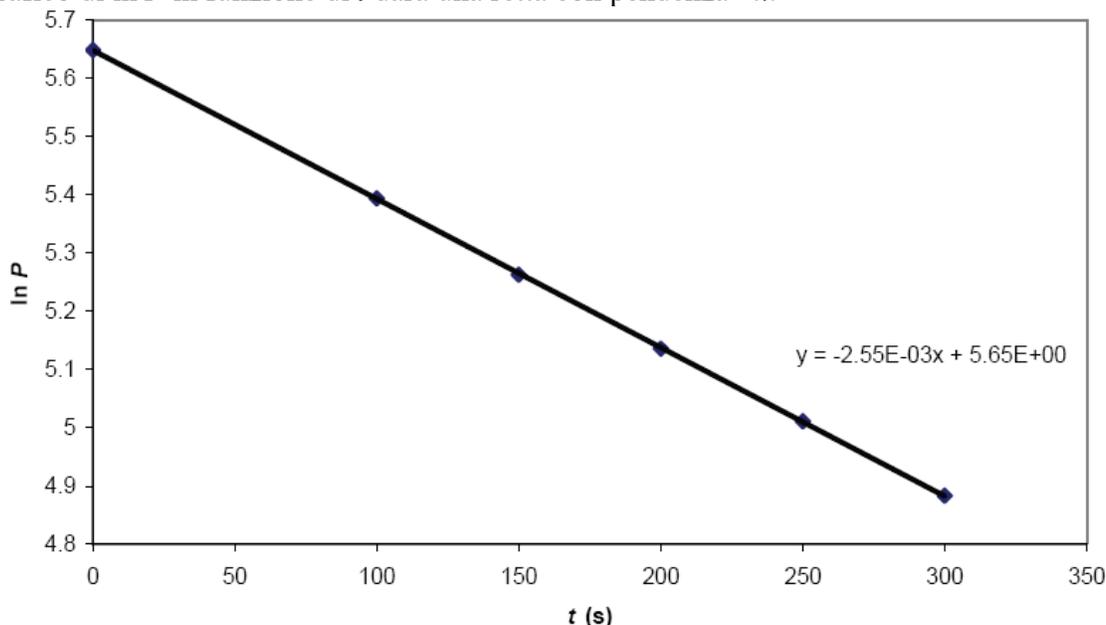
- (a) Considera la reazione del primo ordine: A → prodotti
 Usando l'equazione dei gas ideali possiamo scrivere: PV = nART
 Riorganizzando, A = [A] = n P / V RT
 Sostituendo [A] = P/RT nell'Equazione (13.3) del testo si ha:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{P_t/RT}{P_0/RT} = -kt$$

$$\ln \frac{P_t}{P_0} = -kt$$

- (b) Riorganizzando l'Equazione derivate sopra troviamo $\ln P_t = -kt + \ln P_0$
 Questa equazione ha la forma di una equazione lineare, $y = mx + b$. Se la reazione è del primo ordine, un grafico di $\ln P$ in funzione di t darà una retta con pendenza $-k$.



t (s)	$\ln P$
0	5.649
100	5.394
150	5.263
200	5.136
250	5.011
300	4.883

Un grafico di $\ln P$ in funzione di t dà una retta, perciò la reazione è veramente del primo ordine. La pendenza della curva è $-2.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. la pendenza è uguale a $-k$, so $k = 2.55 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

(c) Stimiamo che il tempo di dimezzamento sia di circa 275 s. Nota che la pressione dopo un primo tempo di dimezzamento sarebbe 142 mmHg. Ricavando la costante cinetica,

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0.693}{275 \text{ s}}$$

$$k = 2.52 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

14.98 Conduci la reazione con H₂O arricchito con l'isotopo ¹⁸O. Se il meccanismo (a) è corretto, soltanto l'acido acetico prodotto (CH₃COOH) conterrà l'isotopo ¹⁸O. Se invece è il meccanismo (b) quello corretto soltanto il metanolo prodotto (CH₃OH) conterrà l'isotopo ¹⁸O.

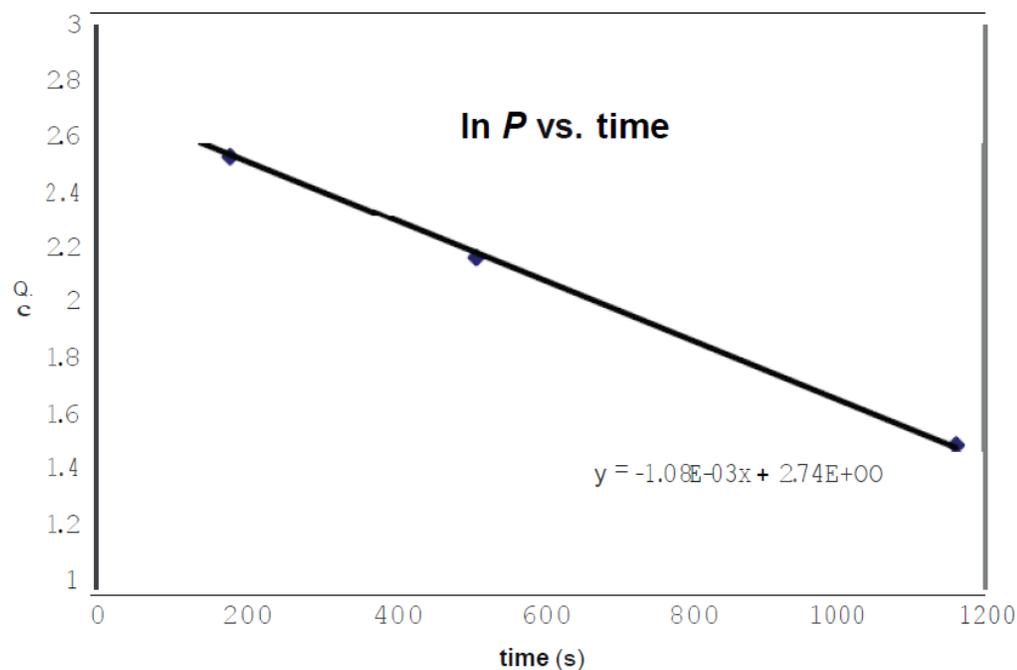
14.99 Sia P_0 la pressione del ClCO₂CCl₃ a $t = 0$, e sia x la diminuzione di pressione dopo il tempo t . Nota che dai coefficienti della equazione bilanciata la perdita di 1 atmosfera di ClCO₂CCl₃ dà luogo alla formazione di due atmosfere di COCl₂. Scriviamo: ClCO₂CCl₃ → 2COCl₂

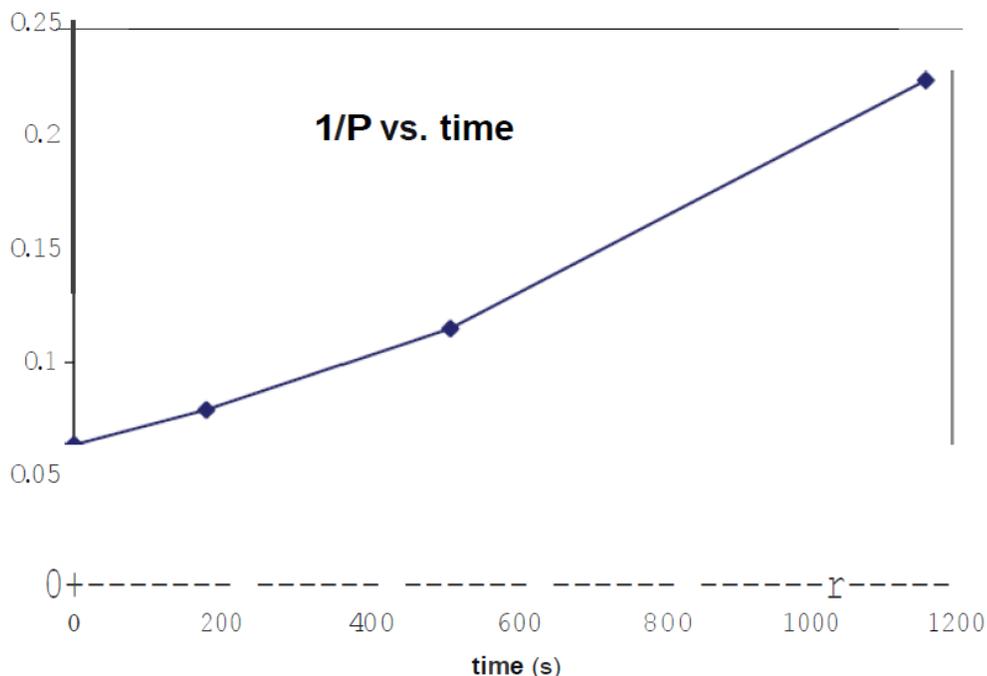
Time	[ClCO ₂ CCl ₃]	[COCl ₂]
$t = 0$	P_0	0
$t = t$	$P_0 - x$	$2x$

In questo modo la variazione (aumento) di pressione (ΔP) è $2x - x = x$. Abbiamo:

$t(\text{s})$	P (mmHg)	$\Delta P = x$	$P_{\text{ClCO}_2\text{CCl}_3}$	$\ln P_{\text{ClCO}_2\text{CCl}_3}$	$\frac{1}{P_{\text{ClCO}_2\text{CCl}_3}}$
0	15.76	0.00	15.76	2.757	0.0635
181	18.88	3.12	12.64	2.537	0.0791
513	22.79	7.03	8.73	2.167	0.115
1164	27.08	11.32	4.44	1.491	0.225

Se la reazione è del primo ordine, il grafico di $\ln P_{\text{ClCO}_2\text{CCl}_3}$ in funzione di t sarà lineare. Se la reazione è del secondo ordine, il grafico di $1/P_{\text{ClCO}_2\text{CCl}_3}$ in funzione di t sarà lineare. I due grafici sono riportati qui sotto.





Dai grafici vediamo che la reazione deve essere del **primo ordine**. Per una reazione del primo ordine, la pendenza è uguale a $-k$. L'equazione della retta è riportata nel grafico. La costante cinetica è: $k = 1.08 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

14.100

(1) Assumendo le reazioni hanno grosso modo gli stessi fattori di frequenza, quella con la energia di attivazione maggiore sarà la più lenta e quella con l'energia di attivazione minore sarà la più veloce. Le reazioni ordinate dalla più lenta alla più veloce sono: **(b) < (c) < (a)**

(2) Reazione (a): $\Delta H = -40 \text{ kJ/mol}$ Reazione (b): $\Delta H = 20 \text{ kJ/mol}$ Reazione (c): $\Delta H = -20 \text{ kJ/mol}$
(a) e (c) sono esotermiche, e (b) è endotermica.

14.101

(a) Ci sono tre passaggi elementari: $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, e $C \rightarrow D$.

(b) Ci sono due intermedi: B e C.

(c) Il terzo stadio, $C \rightarrow D$, è limitante la velocità perché ha la maggiore energia di attivazione.

(d) La reazione complessiva è esotermica.

14.102 Il fuoco non deve essere spento con l'acqua perché il titanio agisce da catalizzatore e decompone il vapore come segue: $2\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow 2\text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$. H_2 gassoso è infiammabile e forma una miscela esplosiva con l' O_2 .

14.103 Sia $k_{\text{cat}} = k_{\text{non cat}}$

$$\text{Allora, } A e^{\frac{-E_a(\text{cat})}{RT_1}} = A e^{\frac{-E_a(\text{uncat})}{RT_2}}$$

Poiché il fattore di frequenza è lo stesso, possiamo scrivere: $e^{\frac{-E_a(\text{cat})}{RT_1}} = e^{\frac{-E_a(\text{uncat})}{RT_2}}$

Applicando il log (\ln) ad entrambi i lati dell'equazione si ha:

$$\frac{-E_a(\text{cat})}{RT_1} = \frac{-E_a(\text{uncat})}{RT_2} \quad \text{oppure} \quad \frac{E_a(\text{cat})}{T_1} = \frac{E_a(\text{uncat})}{T_2}$$

Sostituendo i valori dati:

$$\frac{7.0 \text{ kJ/mol}}{293 \text{ K}} = \frac{42 \text{ kJ/mol}}{T_2}$$

$$T_2 = 1.8 \times 10^3 \text{ K}$$

Questa temperatura è troppo alta per avere un interesse pratico.

14.104

(a) L'equazione cinetica della reazione è: **velocità = $k[\text{Hb}][\text{O}_2]$**

Ci viene data la costante cinetica e la concentrazione di Hb e O₂, possiamo perciò sostituire queste quantità nell'equazione per ricavare la velocità.

$$\text{velocità} = (2.1 \times 10^6 / \text{M s})(8.0 \times 10^{-6} \text{ M})(1.5 \times 10^{-6} \text{ M})$$

$$\text{velocità} = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M/s}$$

(b) Se HbO₂ si forma alla velocità di $2.5 \times 10^{-5} \text{ M/s}$, allora O₂ viene consumato alla stessa velocità, $2.5 \times 10^{-5} \text{ M/s}$. Nota il rapporto 1:1 in mole fra O₂ e HbO₂.

(c) La velocità di formazione di HbO₂ aumenta, ma la concentrazione di Hb rimane la stessa. Assumendo che la temperatura sia costante possiamo usare la stessa costante cinetica come nella parte (a). Sostituiamo la velocità, [Hb], e la costante cinetica nell'equazione cinetica per ricavare la concentrazione di O₂.

$$\text{velocità} = k[\text{Hb}][\text{O}_2]$$

$$1.4 \times 10^{-4} \text{ M/s} = (2.1 \times 10^6 / \text{M s})(8.0 \times 10^{-6} \text{ M})[\text{O}_2]$$

$$[\text{O}_2] = 8.3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

14.105

(a) La relazione fra il tempo di dimezzamento e la costante cinetica è data dall'Equazione (13.5) del testo.

$$k = \frac{0.693}{t_{\frac{1}{2}}}$$

$$k = \frac{0.693}{19.8 \text{ min}}$$

$$k = 0.0350 \text{ min}^{-1}$$

(b) Seguendo la stessa procedura della parte (a), troviamo che la costante cinetica a 70°C è $1.58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Abbiamo ora due valori di costanti cinetiche (k_1 e k_2) a due temperature (T_1 e T_2). Questa informazione ci permette di calcolare l'energia di attivazione, E_a , usando l'Equazione (13.13) del testo.

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

$$\ln \left(\frac{0.0350 \text{ min}^{-1}}{1.58 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \right) = \frac{E_a}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})} \left(\frac{373 \text{ K} - 343 \text{ K}}{(373 \text{ K})(343 \text{ K})} \right)$$

$$E_a = 1.10 \times 10^5 \text{ J/mol} = 110 \text{ kJ/mol}$$

(c) Siccome tutti gli stadi sopra riportati sono stadi elementari, possiamo ricavare l'equazione cinetica dalle equazioni che rappresentano gli stadi. Le equazioni cinetiche sono:

$$\text{Inizio: velocità} = k_i[\text{R}_2]$$

$$\text{Propagazione: velocità} = k_p[\text{M}][\text{M}_1]$$

$$\text{Termine: velocità} = k_t[\text{M}'][\text{M}'']$$

Le molecole reagenti sono i monomeri dell'etilene e il prodotto è il polietilene. Ricordando che gli intermedi sono specie che si formano in uno stadio elementare iniziale e si consumano in uno stadio

successivo, vediamo che sono i radicali M' , M'' , e così via. (le specie R sono potenziali intermedi.)

(d) La crescita di lunghi polimeri sarà favorita da un'alta velocità di propagazione e da una bassa velocità di terminazione. Poiché l'equazione cinetica di propagazione dipende dalla concentrazione del monomero, un aumento della concentrazione di etilene aumenterà la velocità di propagazione (crescita). Dall'equazione cinetica della terminazione vediamo che una bassa concentrazione del frammento radicalico M' o M'' porterebbe ad una velocità di terminazione più bassa. Questo si può ottenere usando una bassa concentrazione dell'iniziatore, R_2 .

14.106

(a) Bere troppo alcol rapidamente significa che tutti i siti dell'alcol deidrogenasi (ADH) vengono occupati e l'eccesso di alcol danneggerà il sistema nervoso centrale.

(b) Sia l'etanolo che il metanolo competeranno per lo stesso sito dell'ADH. Un eccesso di etanolo sostituirà il metanolo nel sito attivo permettendo la sua eliminazione dal corpo.

14.107 Inizialmente la velocità aumenta all'aumentare della pressione (concentrazione) di NH_3 . La relazione diretta nella prima metà del grafico mostra che la velocità di reazione è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'ammoniaca. Velocità = $k[NH_3]$. Tanta più ammoniaca è assorbita sulla superficie del tungsteno tanto più è veloce la reazione. Ad una certa pressione (concentrazione), la velocità non dipende più dalla concentrazione dell'ammoniaca (parte orizzontale del grafico). La reazione è ora di ordine zero rispetto alla concentrazione di NH_3 . Ad una certa concentrazione di NH_3 , tutti i siti attivi sulla superficie del metallo sono occupati da molecole di NH_3 e la velocità diventa costante. Aumentando ulteriormente la concentrazione non si ha effetto sulla velocità.

14.108

$$t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = C \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \quad \text{dove } C \text{ è una costante di proporzionalità.}$$

Inserendo reazioni di ordine zero, e del primo e del secondo ordine si ha:

$$n = 0 \quad t_{\frac{1}{2}} = C \frac{1}{[A]_0^{-1}} = C[A]_0$$

$$n = 1 \quad t_{\frac{1}{2}} = C \frac{1}{[A]_0^0} = C$$

$$n = 2 \quad t_{\frac{1}{2}} = C \frac{1}{[A]_0}$$

Confronta questi risultati con quelli della Tabella 13.2 del testo. Cosa è C in ciascun caso?

14.109

(a) Le dimensioni della costante cinetica mostrano che la reazione è del secondo ordine, e l'equazione cinetica è molto probabilmente: **Velocità = $k[H_2][I_2]$**

Possiamo usare l'equazione dei gas ideali per ricavare le concentrazioni di H_2 e I_2 . Possiamo poi ricavare la velocità iniziale in termini di H_2 e I_2 e poi convertire la velocità iniziale di formazione di HI . Teniamo una cifra significativa in più nel calcolo per minimizzare gli errori di arrotondamento.

$$n = \frac{PV}{RT} \quad \frac{n}{V} = M = \frac{P}{RT}$$

Poiché la pressione totale è 1658 mmHg e ci sono quantità equimolari H₂ e I₂ nel recipiente, la pressione parziale di ciascun gas è 829 mmHg.

$$[H_2] = [I_2] = \frac{\left(829 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}}\right)}{\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(400 + 273) \text{K}} = 0.01974 \text{ M}$$

Convertiamole dimensioni della costante cinetica in /M min, e poi possiamo sostituire nell'equazione cinetica per ricavare la velocità.

$$k = 2.42 \times 10^{-2} \frac{1}{\text{M} \cdot \text{s}} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} = 1.452 \frac{1}{\text{M} \cdot \text{min}}$$

$$\text{Rate} = k[H_2][I_2]$$

$$\text{Rate} = \left(1.452 \frac{1}{\text{M} \cdot \text{min}}\right)(0.01974 \text{ M})(0.01974 \text{ M}) = 5.658 \times 10^{-4} \text{ M/min}$$

Sappiamo che,

$$\text{Rate} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

or

$$\frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = 2 \times \text{Rate} = (2)(5.658 \times 10^{-4} \text{ M/min}) = 1.13 \times 10^{-3} \text{ M/min}$$

(b) possiamo usare l'equazione cinetica integrata del secondo ordine per calcolare la concentrazione di H₂ dopo 10.0 minuti. Possiamo sostituire questa concentrazione nell'equazione cinetica per ricavare la velocità.

$$\frac{1}{[H_2]_t} = kt + \frac{1}{[H_2]_0}$$

$$\frac{1}{[H_2]_t} = \left(1.452 \frac{1}{\text{M} \cdot \text{min}}\right)(10.0 \text{ min}) + \frac{1}{0.01974 \text{ M}}$$

$$[H_2]_t = 0.01534 \text{ M}$$

Possiamo sostituire questa concentrazione nell'equazione cinetica per ricavare la velocità. Anche la concentrazione di I₂ dopo 10.0 minuti sarà uguale a 0.01534 M.

$$\text{Rate} = k[H_2][I_2]$$

$$\text{Rate} = \left(1.452 \frac{1}{\text{M} \cdot \text{min}}\right)(0.01534 \text{ M})(0.01534 \text{ M}) = 3.417 \times 10^{-4} \text{ M/min}$$

Sappiamo che,

$$\text{Rate} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t}$$

or

$$\frac{\Delta[\text{HI}]}{\Delta t} = 2 \times \text{Rate} = (2)(3.417 \times 10^{-4} \text{ M/min}) = 6.83 \times 10^{-4} \text{ M/min}$$

la concentrazione di HI dopo 10.0 minuti è:

$$[\text{HI}]_t = ([H_2]_0 - [H_2]_t) \times 2$$

$$[\text{HI}]_t = (0.01974 \text{ M} - 0.01534 \text{ M}) \times 2 = 8.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

14.110 Il tempo di dimezzamento è correlato alla concentrazione iniziale di A da $t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{[A]_0^{n-1}}$

Secondo i dati forniti, il tempo di dimezzamento raddoppia quando $[A]_0$ viene dimezzato. Questo è possibile solo se il tempo di dimezzamento è inversamente proporzionale a $[A]_0$. Sostituendo $n = 2$ nella equazione sopra si ottiene:

$$t_{\frac{1}{2}} \propto \frac{1}{[A]_0}$$

Guardando questa equazione è chiaro che se $[A]_0$ è dimezzata, il tempo di dimezzamento raddoppia. La reazione è del **secondo ordine**.

Usiamo l'Equazione (13.7) del testo per calcolare la costante cinetica.

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$k = \frac{1}{[A]_0 t_{\frac{1}{2}}} = \frac{1}{(1.20 \text{ M})(2.0 \text{ min})} = 0.42 \text{ /M} \cdot \text{min}$$

14.111 Dall'Equazione (13.13) del testo,

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = \frac{2.4 \times 10^5 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{1}{606 \text{ K}} - \frac{1}{600 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right) = -0.48$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{0.48} = 1.6$$

La costante cinetica a 606 K è 1.6 volte più grande di quella a 600 K. C'è un aumento del **60%** della costante cinetica per un aumento dell'1% della temperatura! Il risultato mostra l'effetto marcato di una dipendenza esponenziale. In generale, maggiore è l' E_a , maggiore è l'influenza di T su k .

14.112 λ_1 (l'assorbanza di A) diminuisce col tempo. Questo succederebbe con tutti i meccanismi mostrati. Nota che λ_2 (l'assorbanza di B) aumenta col tempo e poi diminuisce. B perciò non può essere un prodotto come ipotizzato nei meccanismi (a) o (b). Se B fosse un prodotto, la sua assorbanza aumenterebbe col tempo e poi si fermerebbe, ma non diminuirebbe. Poiché la concentrazione di B aumenta e poi, dopo qualche tempo, comincia a decrescere, deve significare che è prodotta e poi reagisce per dare il prodotto come nei meccanismi (c) e (d). Nel meccanismo (c), i due prodotti sono C e D, e ci aspetteremmo un aumento dell'assorbanza di due specie. Poiché vediamo un aumento di assorbanza di una sola specie allora dobbiamo concludere che il meccanismo coerente coi dati è **(d)**. λ_3 è l'assorbanza di C.