Soluzione preliminare del problema 9

Problema 9) Hinshelwood, meccanismo delle reazioni ad alta T
Per comodità, invece di scrivere CH_3CHO scriverò [A].

a) La prima è una reazione di iniziazione; la 2, 3, 4, 5 sono reazioni di propagazione, mentre l'ultima è ovviamente di terminazione.

b) L'approssimazione dello stato stazionario afferma che la velocità di variazione complessiva della specie in esame è nulla.
$d[HCO^*] / dt = K_1[A] – K_4[HCO^*] = 0$, da cui $[HCO^*] = K_1/K_4 * [A]$
$d[H^*] / dt = K_4[HCO^*] – K_5[H^*][A] = 0$, e sfruttando il risultato ottenuto sopra $[H^*] = K_1/K_5$
$d[CH_3^*] / dt = K_1[A] – K_2[CH_3^*] [A] + K_3[CH_3CO^*] – 2 K_6[CH_3^*]^2 = 0$
$d[CH_3CO^*] / dt = K_2[CH_3^*] [A] – K_3[CH_3CO^*] + K_5[H^*] [A] = 0$
Sommando queste due equazioni e isolando otteniamo
$[CH_3^*] = K_1^{0.5} [A]^{0.5} / K_6^{0.5}$
Sostituendo l'espressione sopra trovata in una delle due ultime equazioni, dopo semplici passaggi algebrici, otteniamo la formula per l'ultimo radicale:
$[CH_3CO^*] = (K_2 K_1^{0.5}) / (K_6^{0.5}K_3) [A]^{1.5} + (K_1/K_3) [A]$
Come si potrà notare, le concentrazioni di tutti i radicali sono state espresse solo in termini delle costanti e dell'etanale, A.Tutto ciò è propedeutico all'esercizio successivo.

c) $d[A] / dt = – K_1[A] – K_2[CH_3^*] [A] – K_5[H^*] [A]$, sostituendo ai radicali le espressioni sopra ottenute abbiamo che $d[A] / dt = –2 K_1[A] – K_2[A]^{1.5} K_1^{0.5}/K_6^{0.5}$
$d[CH_4] / dt = K_2[CH_3^*] [A] = K_2[A]^{1.5}K_1^{0.5}/K_6^{0.5}$
$d[C_2H_6] / dt = K_6[CH_3^*]^2 = K_1[A]$
$d[H_2] / dt = K_5 [H^*] [A] = K_1[A].$
$d[CO] / dt = K_3[CH_3CO^*] + K_4[HCO^*] = 2 K_1[A] + K_2[A]^{1.5} K_1^{0.5}/K_6^{0.5}$

d) Osservando le relazioni delle velocità scritte nell'es. sopra, emergono effettivamente due possibili dissociazioni per l'etanale (adesso lo scrivo in maniera completa):
$CH_3CHO \Rightarrow CH_4 + CO$
$2\ CH_3CHO \Rightarrow C_2H_6 + 2\ CO + H_2$
Per la prima, la velocità della reazione corrisponde alla velocità di formazione del metano ossia $K_2[A]^{1.5}K_1^{0.5}/ K_6^{0.5}$,quindi l'ordine rispetto ad A per la prima equazione è 1.5.
Per la seconda, la velocità della reazione corrisponde alla velocità di formazione dell'idrogeno (o dell'etano, infatti non a caso sono uguali), ossia $K_1[A]$, quindi l'ordine rispetto ad A per la seconda equazione è 1.
Considerando che una definizione generale dell'energia di attivazione è la seguente:
$E_a = RT^2 d\ln K / dT$ (per riprova basta integrare la precedente equazione in forma indefinita, ottenendo $\ln K$ = costante – E_a / RT, e ponendo la costante = $\ln A$, otteniamo $\ln K = \ln A – E_a/RT$, che non è altro che l'equazione di Arrhenius scritta in forma logaritmica.)
Considerando per es, che per la prima equazione la $K = K_2 K_1^{0.5}/K_6^{0.5}$
Otteniamo quindi $E_a = RT^2 d(\text{In}\ K_2 K_1^{0.5}/K_6^{0.5}) / dT = RT^2 (d\ln K_2/dT + 0.5\ d\ln K_1/dT – 0.5 d\ln K_6/dT) = E_{a2} + 0.5E_{a1} – 0.5E_{a6} = 187$
Analogamente per la seconda reazione l'energia di attivazione varrà semplicemente $E_{a1} = 358$.

Soluzione proposta da
Luca Zucchini
medaglia di bronzo alle olimpiadi IChO 2008