

# Laboratorio di Chimica Fisica I

Dr. Daniele Toffoli

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, UniTS

# Outline

- 1 Stesura delle relazioni
- 2 Esperimento nr. 1
- 3 Esperimento nr. 2
- 4 Esperimento nr. 3
- 5 Esperimento nr. 4
- 6 Esperimento nr. 5
- 7 Esperimento nr. 6

- 1 Stesura delle relazioni
- 2 Esperimento nr. 1
- 3 Esperimento nr. 2
- 4 Esperimento nr. 3
- 5 Esperimento nr. 4
- 6 Esperimento nr. 5
- 7 Esperimento nr. 6

# Stesura delle relazioni

## Linee guida generali

### Stile

- **Forma** impersonale
- **Evitare** frasi troppo lunghe
- **Formattazione:**
  - **margini:** 2.54 cm (sup. e inf.), 1.91 cm (sx. e dx.)
  - **Interlinea:** multipla (2)
  - **numerare** le pagine
  - **seguire** lo schema generale del fac-simile (su moodle)

# Stesura delle relazioni

## Linee guida generali

### Organizzazione

- 1 Titolo
- 2 Sommario
- 3 Riassunto della teoria
- 4 Parte sperimentale
- 5 Risultati
- 6 Conclusioni

# Stesura delle relazioni

## Linee guida generali

### Titolo

- **specifico:** *Determinazione del calore di combustione dell'anidride ftalica*

### Sommario

- **Breve** riassunto specifico
- **Riporta** risultati e metodo

### Riassunto della teoria

- **Conciso** e **funzionale** all'esperimento:
  - **no** esposizione generale/lunghe derivazioni matematiche
  - **evidenzia** i principi generali e le approssimazioni usate
  - **riporta** le equazioni usate nei calcoli (numerate)

# Stesura delle relazioni

## Linee guida generali

### Parte sperimentale

- Scritta in modo da poter essere **riprodotta**
- Suddivisa in **strumentazione** e **procedura**
- **procedura**
  - rispetta la **sequenza temporale** delle operazioni
  - contiene una descrizione **generale**
  - **si**: *si pesa circa un grammo di acido benzoico*
  - **no**: *si pesa 1.007 g di acido benzoico*
  - **si**: *si aspetta il raggiungimento dell'equilibrio termico*
  - **no**: *si aspettano 10 minuti*
- **strumentazione**
  - **marca** e **modello** se commerciali
  - **foto** se assemblato

# Stesura delle relazioni

## Linee guida generali

### Risultati

- Riporta i dati sperimentali **effettivi**
  - *massa di acido benzoico: 1.009 g*
  - *massa del filo di Fe: 0.0012 g*
- Usare **tabelle** per misure **ripetute**
  - **numerate** e con **titolo**
  - **simboli** e **unità di misura** delle grandezze in testa
  - per dati **calcolati** fare riferimento all'equazione usata (in calce)
  - attenzione alle cifre **significative**

### Conclusioni

- Risultati e deviazioni standard
- Confronto con dati di letteratura (no commenti personali)

# Stesura delle relazioni

## Linee guida generali

### Grafici

- Usare software **appropriato** (excel, gnuplot, origin...)
- Per ogni asse **indicare**:
  - grandezza riportata
  - unità di misura
  - scala (non compressa nè troppo espansa)
- **Indicare** incertezze con tratti (verticali e/o orizzontali)
- **Interpolare** i punti sperimentali con curva continua
- **Numerare** i grafici
- **Aggiungere** didascalia concisa ma completa
  - indipendente dal testo

- 1 Stesura delle relazioni
- 2 Esperimento nr. 1**
- 3 Esperimento nr. 2
- 4 Esperimento nr. 3
- 5 Esperimento nr. 4
- 6 Esperimento nr. 5
- 7 Esperimento nr. 6

# Esperimento nr. 1

## Determinazione dell'entalpia di combustione dell'anidride ftalica

### Strumentazione

- Calorimetro a bomba di Mahler IKA C200
- [http://www.ika.com/ika/product\\_art/manual/c200/start.html](http://www.ika.com/ika/product_art/manual/c200/start.html)
- Bilancia analitica (sensibilità: 0.0001 g; portata: 220g)
- Filo di cotone ( $q_{comb} = 50J$ ), bustina in plastica ( $q_{comb} = 46362J/g$ )



calorimetro IKA C200

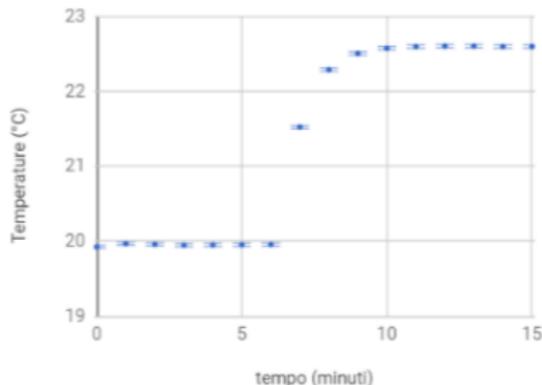


# Esperimento nr. 1

## Determinazione dell'entalpia di combustione dell'anidride ftalica

### Determinazione della capacità termica del calorimetro

- Combustione dell' **acido benzoico** ( $\Delta_c U = 26460 \text{ J/g}$ )
- $|q_{tot}| = C_{cal} \Delta T$ 
  - piccoli  $\Delta T$  ( $< 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $C_{cal} \gg C_V(\text{prod})$
- $q_{tot} = q_{filo} + \Delta_c U(\text{BzAc}) \times m_{\text{BzAc}}$



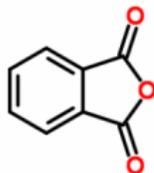
termogramma relativo all'acido benzoico

# Esperimento nr. 1

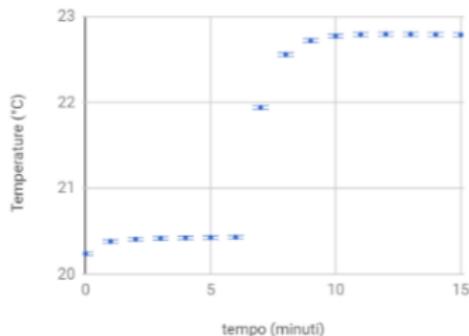
## Determinazione dell'entalpia di combustione dell'anidride ftalica



- $\Delta_c U = C_{cal}\Delta T - (q_{filo} + q_{busta})$
- $\Delta_c H \sim \Delta_c U + \Delta nRT$
- Dato di letteratura:  $\Delta_c H = -783.4 \text{ kcal/mol}$



anidride ftalica



termogramma relativo all'acido benzoico

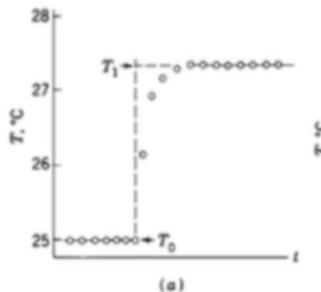
- 1 Stesura delle relazioni
- 2 Esperimento nr. 1
- 3 Esperimento nr. 2**
- 4 Esperimento nr. 3
- 5 Esperimento nr. 4
- 6 Esperimento nr. 5
- 7 Esperimento nr. 6

# Esperimento nr. 2

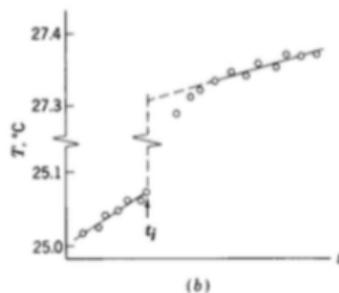
## Calorimetri adiabatici

### determinazione di $\Delta T$

- Semplice per calorimetri adiabatici **ideali** ( $\frac{dT}{dt} = 0$ )
  - prima del mescolamento e con prodotti all'equilibrio termico
- Deviazioni dal comportamento ideale:
  - isolamento termico non perfetto
  - agitazione (conversione di lavoro in calore)



termogramma di un calorimetro adiabatico ideale



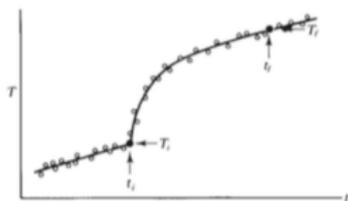
tipico termogramma di un calorimetro non ideale

# Esperimento nr. 2

## Calorimetri adiabatici

determinazione di  $\Delta T$

- **Assunzioni:** piccole perdite di calore e conversione di lavoro in calore
- $T_i$ : corrispondente a  $t_i$  (inizio reazione)
- $\frac{dT}{dt}$  lineare per  $t < t_i$ 
  - $\left(\frac{dT}{dt}\right)_i$ : velocità di drift (pre-reazione)
- $T_f$ : corrispondente a  $t_f$ 
  - andamento lineare dopo la reazione
  - $\left(\frac{dT}{dt}\right)_f$ : velocità di drift (post-reazione)



tipico termogramma

# Esperimento nr. 2

## Calorimetri adiabatici

determinazione di  $\Delta T$

- **Perdita di calore:**  $\frac{dq}{dt} = -k(T - T_s)$ 
  - legge di raffreddamento di Newton
  - $k$ : costante di velocità
  - $T_s$ : temperatura dell'ambiente
- **Potenza meccanica:**  $P = \frac{dw}{dt}$
- $dH = C_p dT = dq + dw_{stir}$
- $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{leak+stir} = \frac{1}{C_p} [P - k(T - T_s)]$

$$T_f - T_i = \Delta T + \int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{dT}{dt}\right)_{leak+stir} dt$$

- $\Delta T = T_1 - T_0$ :  $\Delta T$  dovuto alla reazione

# Esperimento nr. 2

## Calorimetri adiabatici

determinazione di  $\Delta T$

$$\Delta T = T_f - T_i - \frac{1}{C} \int_{t_i}^{t_f} (P - k[T(t) - T_s]) dt$$

- In pratica si vuole:
  - **minimizzare** la perdita di calore
    - vaso Dewar
    - uso di cappotti adiabatici (minimizzano la differenza  $T - T_s$ )
  - **minimizzare** P

# Esperimento nr. 2

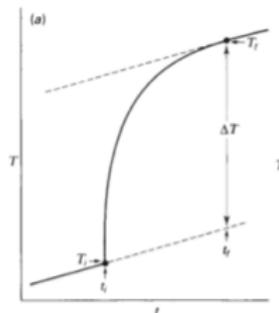
## Calorimetri adiabatici

determinazione di  $\Delta T$

- caso I:  $k = 0$ , P costante

$$\Delta T = T_f - T_i - \frac{P}{C}(t_f - t_i)$$

- $\Delta T$ : distanza verticale tra le due parallele (qualsiasi  $t$ )



tipico termogramma

# Esperimento nr. 2

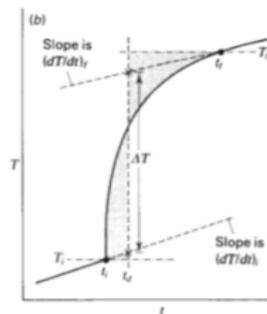
## Calorimetri adiabatici

determinazione di  $\Delta T$

- **caso II:**  $k$  piccolo,  $P$  costante

$$\Delta T = T_f - T_i - \left( \frac{dT}{dt} \right)_i (t_d - t_i) - \left( \frac{dT}{dt} \right)_f (t_f - t_d)$$

- $t_d$ :  $t$  corrispondente a **aree uguali**



tipico termogramma

# Esperimento nr. 2

## Calorimetri adiabatici

caso II:  $k$  piccolo,  $P$  costante

- definiamo una nuova variabile  $T_c = T_s + \frac{P}{k}$
- $\left(\frac{dT}{dt}\right)_i = -\frac{k}{C}(T_i - T_c)$
- $\left(\frac{dT}{dt}\right)_f = -\frac{k}{C}(T_f - T_c)$
- $\Delta T = (T_f - T_i) + \frac{k}{C} \int_{t_i}^{t_f} (T - T_c) dt$

$$\begin{aligned} \int_{t_i}^{t_f} (T - T_c) dt &= \int_{t_i}^{t_d} (T - T_i + T_i - T_c) dt + \int_{t_d}^{t_f} (T - T_f + T_f - T_c) dt \\ &= (T_i - T_c)(t_d - t_i) + (T_f - T_c)(t_f - t_d) \end{aligned}$$

# Esperimento nr. 2

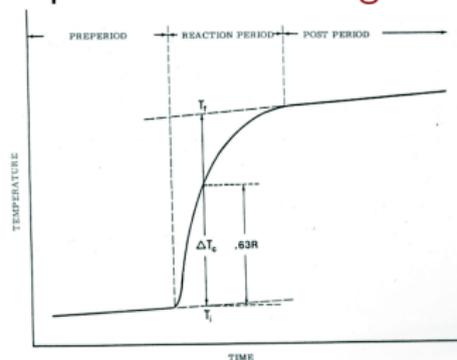
## Calorimetri adiabatici

determinazione di  $\Delta T$

- Se  $T_f = T_i + A(e^{-kt} - 1)$

$$T_d = T_{0.63} = T_i + 0.63(T_f - T_i)$$

- $T_d$ : valore di  $T$  corrispondente a **aree uguali**



termogramma di un calorimetro Parr

# Esperimento nr. 2

Determinazione dell'entalpia della reazione di riduzione di  $\text{MnO}_4^-$  con  $\text{Fe}^{2+}$  in ambiente acido

## Strumentazione

- Calorimetro Parr 1451 dotato di
  - termometro calorimetrico Parr 1661
  - registratore
  - Dewar
- Bilancia analitica (sensibilità: 0.0001g; portata: 220g)
- Beckers (100 mL, 250 mL); Burette; vetrini di orologio

## Sostanze e reagenti

- Base TRIS  $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$
- HCl 0.1N,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$

## Esperimento nr. 2

Determinazione dell'entalpia della reazione di riduzione di  $\text{MnO}_4^-$  con  $\text{Fe}^{2+}$  in ambiente acido

Determinazione della capacità termica del calorimetro

- Reazione del Tris con HCl 0.1N:

$$\Delta H = m \times [58.738 + 0.3433(25 - T_{0.63})]$$

- $m$ : massa di TRIS (g)
- 58.738 cal:  $q$  per reazione di 1g di TRIS a 25 °C
- $T_{0.63} = T_i + 0.63(T_f - T_i)$
- $0.3433(25 - T_{0.63})$  per  $T \neq 25$  °C.
- $|\Delta H| = C_p \Delta T$
- $C_{cal} = C_p - 100.00g \times 0.9989 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$ 
  - **0.9989 cal/g °C**:  $c_p$  HCl 0.1N ( $d_{\text{HCl}} \sim 1.00 \text{ g/mL}$ )
  - trascuriamo  $c_p$  del TRIS (piccola quantità)

# Esperimento nr. 2

## Calcolo dell'entalpia molare di reazione



- $C_p = C_{cal} + 110.00 \text{ mL} \times 0.9560 \text{ cal/mL } ^\circ\text{C}$ 
  - $0.9560 \text{ cal/mL } ^\circ\text{C}$ :  $c_p \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ 1N a } 25^\circ\text{C}$
  - trascuriamo  $c_p$  di  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{FeSO}_4$  (piccole quantità)
- Dato di letteratura: ottenuto dai seguenti valori (a 298.15 K):

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJmol}^{-1})$
$\text{Fe}^{3+}$	-48.5
$\text{H}_2\text{O}$	-285.8
$\text{Mn}^{2+}$	-218.8
$\text{MnO}_4^-$	-541.4
$\text{Fe}^{2+}$	-89.1

- 1 Stesura delle relazioni
- 2 Esperimento nr. 1
- 3 Esperimento nr. 2
- 4 Esperimento nr. 3**
- 5 Esperimento nr. 4
- 6 Esperimento nr. 5
- 7 Esperimento nr. 6

# Esperimento nr. 3

Determinazione di un diagramma di fase liquido/vapore per un sistema formante un azeotropo

## Miscela binarie ideali

- $p_i = x_i p_i^*$  (Legge di Raoult)
  - $x_i$ : frazione molare del componente  $i$  (fase liquida)
  - $p_i^*$ : pressione di vapore del componente puro
- Seguita da **tutti** i componenti per **ogni** composizione
  - stesso tipo di interazioni A–A, B–B, e A–B
- $p = p_2^* + x_1(p_1^* - p_2^*)$

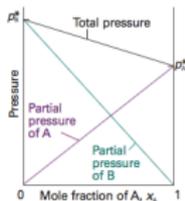
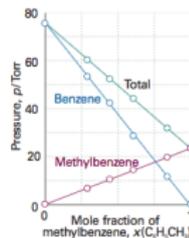


diagramma p vs composizione per una soluzione ideale



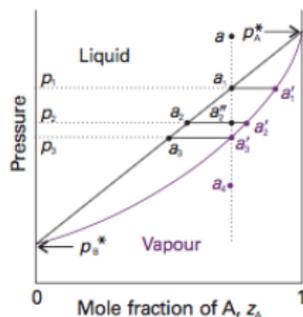
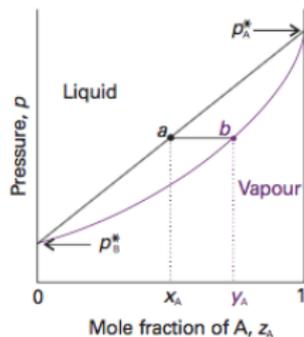
esempio

# Esperimento nr. 3

Determinazione di un diagramma di fase liquido/vapore per un sistema formante un azeotropo

Miscele binarie ideali

- $y_1 = \frac{p_1}{p_t}$  (Legge di Dalton)
  - $y_1$ : frazione molare del componente 1 (fase vapore)
  - $p_t$ : pressione di vapore della miscela
- $p = \frac{p_2^* p_1^*}{p_1^* + y_1(p_2^* - p_1^*)}$



diagrammi di fase

# Esperimento nr. 3

Determinazione di un diagramma di fase liquido/vapore per un sistema formante un azeotropo

Miscele binarie ideali: diagramma  $T_b$  vs composizione

- A  $p=760$  torr,  $760 = p_2^* - x_1(p_2^* - p_1^*)$ 
  - $x_1 = \frac{p_2^* - 760}{(p_2^* - p_1^*)}$
  - $y_1 = \frac{x_1 p_1^*}{760}$

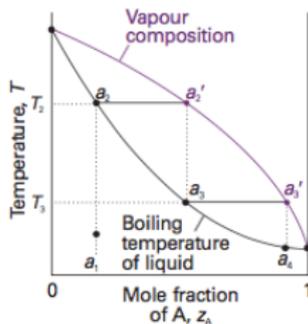


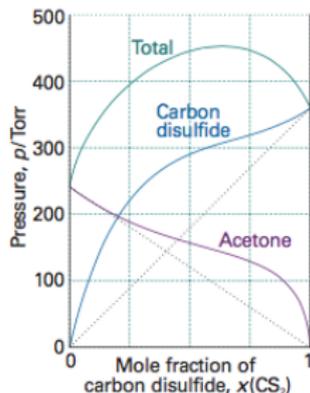
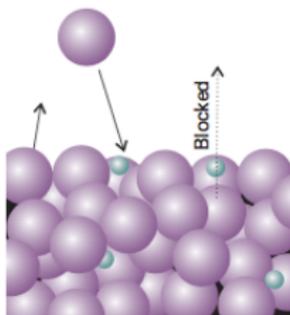
diagramma di fase  $T$  vs composizione

# Esperimento nr. 3

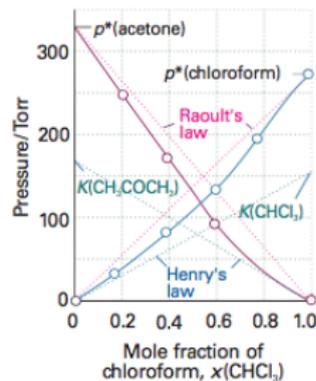
Determinazione di un diagramma di fase liquido/vapore per un sistema formante un azeotropo

Deviazioni dal comportamento ideale

- Interazioni A–B sono diverse da A–A e B–B
- $p_i$ : misura delle forze coesive in soluzione



deviazione positiva



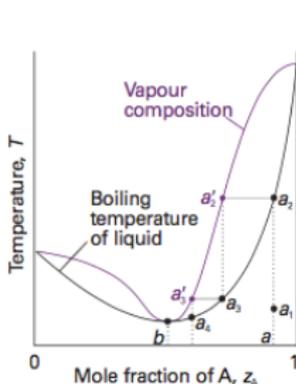
deviazione negativa

# Esperimento nr. 3

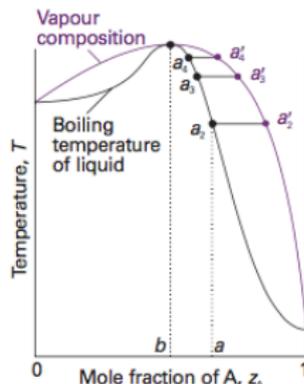
Determinazione di un diagramma di fase liquido/vapore per un sistema formante un azeotropo

Deviazioni dal comportamento ideale

- Interazioni A–B sono diverse da A–A e B–B
- $p_i$ : misura delle **forze coesive** in soluzione



deviazione positiva



deviazione negativa

# Esperimento nr. 3

Determinazione di un diagramma di fase liquido/vapore per un sistema formante un azeotropo

sistema binario H<sub>2</sub>O/1-propanolo

- Determinare il diagramma di fase T vs composizione
- Determinare  $T_b$  e  $x_{H_2O}$  dell'azeotropo
  - da letteratura:  $x_{H_2O} = 0.58$ ,  $T_b = 360.77K$

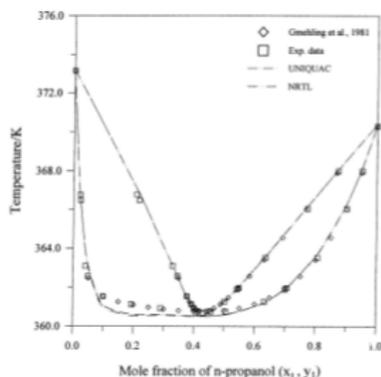
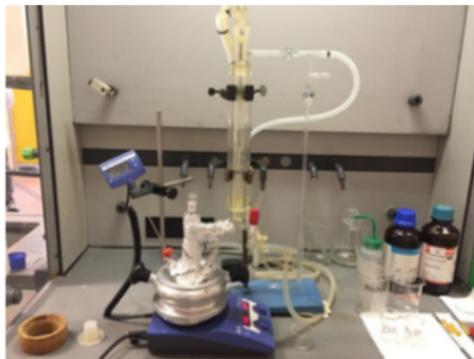


diagramma di fase isobaro H<sub>2</sub>O-1-propanolo

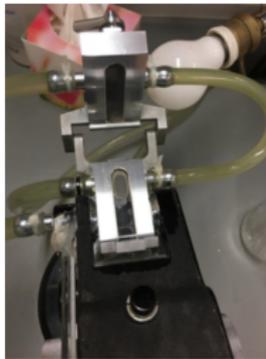
# Esperimento nr. 3

Determinazione di un diagramma di fase liquido/vapore per un sistema formante un azeotropo

sistema binario H<sub>2</sub>O/1-propanolo



setup sperimentale



rifrattometro di Abbe

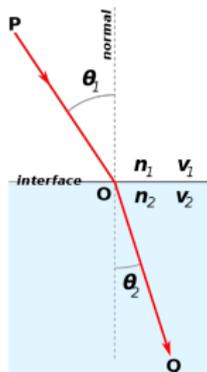


# Esperimento nr. 3

Determinazione di un diagramma di fase liquido/vapore per un sistema formante un azeotropo

determinazione della composizione della miscela

- $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$  (legge di Snell)
  - $n = \frac{c}{v}$  **indice di rifrazione**
- **Rifrattometro di Abbe**
  - fenomeno della **riflessione totale** ( $\frac{n_2}{n_1} = \sin \theta_1$ )



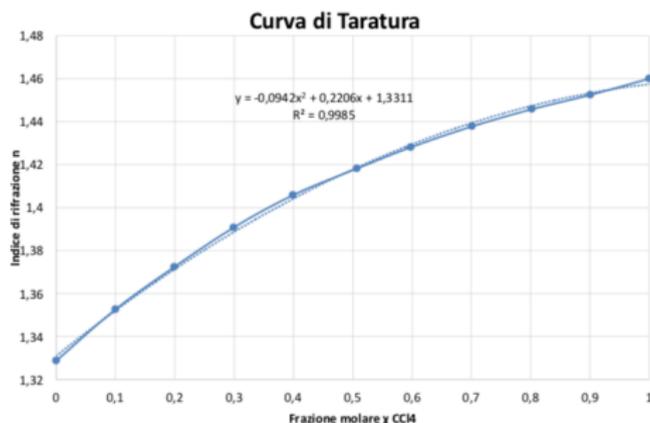
fenomeno della rifrazione ( $n_1 < n_2$ )

# Esperimento nr. 3

Determinazione di un diagramma di fase liquido/vapore per un sistema formante un azeotropo

determinazione della composizione della miscela

- Si costruisce una curva di calibrazione
  - serie di soluzioni a  $x_{CH_3CH_2OH}$  nota



curva di calibrazione  $n$  vs  $x_{CH_3CH_2OH}$

- 1 Stesura delle relazioni
- 2 Esperimento nr. 1
- 3 Esperimento nr. 2
- 4 Esperimento nr. 3
- 5 Esperimento nr. 4**
- 6 Esperimento nr. 5
- 7 Esperimento nr. 6

# Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  da misure di conducibilità

conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

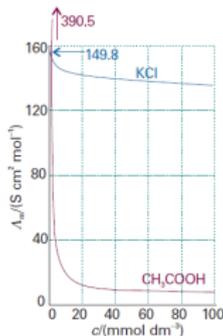
- **Resistenza elettrica** di una soluzione elettrolitica,  $R$ 
  - $[R] = \Omega$  ( $\Omega = \frac{\text{V} \times \text{s}}{\text{C}}$ )
- **Conduttanza:**  $G = \frac{1}{R}$ 
  - $[G] = \Omega^{-1} = \text{C} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{S}$  (Siemens)
- $G = \kappa \frac{A}{l}$ 
  - $\kappa$ : **conducibilità specifica** ( $[\kappa] = \text{S} \text{m}^{-1}$ )
  - $A$ : area degli elettrodi
  - $l$ : distanza tra gli elettrodi
  - **costante di cella:**  $\theta = \frac{l}{A}$
- $\kappa$  dipende dal **numero** di ioni presenti
  - non c'è proporzionalità diretta (interazioni tra ioni)

# Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  da misure di conducibilità

conducibilità molare,  $\Lambda_m$

- **Conducibilità molare:**  $\Lambda_m = \frac{\kappa}{c}$ 
  - $[\Lambda_m] = \text{S m}^2\text{mol}^{-1}$  (valori tipici:  $10 \text{ mS m}^2\text{mol}^{-1}$ )
  - $c$ : concentrazione **molare** dell' elettrolita
  - $\Lambda_m = \frac{1000\kappa}{c}$  se  $[c] = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$  e  $[\kappa] = \frac{\text{S}}{\text{cm}}$
- $\Lambda_m$  **dipende** dalla  $c$ 
  - diversamente per elettroliti **forti** o **deboli** (parzialmente dissociati)



dependenza di  $\Lambda_m$  dalla  $c$  per diversi tipi di elettroliti

# Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  da misure di conducibilità

elettroliti forti: legge di Kohlrausch

- **Completamente** dissociati (o ionizzati) in soluzione
  - solidi ionici (KCl, NaCl, ...)
  - acidi forti (HCl,  $\text{HNO}_3$ , ...)
  - conc. ionica proporzionale alla conc. dell'elettrolita aggiunto
- $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - A\sqrt{c}$  (legge di Kohlrausch)
  - legge **empirica**
  - A dipende dalla stechiometria dell'elettrolita
  - $\Lambda_m^0 = \lim_{c \rightarrow 0} \Lambda_m$  conducibilità molare limite
  - dipendenza da  $\sqrt{c}$  dovuta alle interazioni ioniche

# Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  da misure di conducibilità

legge della migrazione indipendente degli ioni

- $\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$
- gli ioni migrano indipendentemente nel limite di diluizione infinita
- assenza di interazioni tra ioni
- per  $\text{MgCl}_2$   $\nu_+ = 1$ ,  $\nu_- = 2$ , per  $\text{HCl}$ ,  $\text{NaCl}$ , e  $\text{CuSO}_4$   $\nu_+ = \nu_- = 1 \dots$

Synoptic table 21.5\* Limiting ionic conductivities in water at 298 K

	$\lambda / (\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1})$		$\lambda / (\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1})$
$\text{H}^+$	34.96	$\text{OH}^-$	19.91
$\text{Na}^+$	5.01	$\text{Cl}^-$	7.63
$\text{K}^+$	7.35	$\text{Br}^-$	7.81
$\text{Zn}^{2+}$	10.56	$\text{SO}_4^{2-}$	16.00

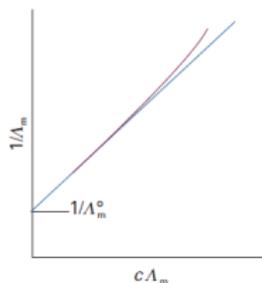
\* More values are given in the *Data section*.

# Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  da misure di conducibilità

elettroliti deboli: grado di dissociazione,  $\alpha$

- Per l'equilibrio  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ ,  $K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \sim K_c \gamma_{\pm}^2$ 
  - aumentando la diluizione, l'equilibrio si **sposta a destra**
  - $[\text{A}^-] = [\text{H}^+] = c\alpha$   $[\text{HA}] = c(1 - \alpha) \rightarrow K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)}$
  - $\lim_{c \rightarrow 0} \alpha = 1 \implies \Lambda_m = \alpha \Lambda_m^0$
- Dalla  $K_c = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} \implies \frac{1}{\alpha} = 1 + \frac{\alpha c}{K_c}$
- $\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{\Lambda_m c}{K_c (\Lambda_m^0)^2}$  (**legge della diluizione di Ostwald**)



# Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  da misure di conducibilità

## mobilità ionica

- Data una ddp  $\Delta\phi$ , gli ioni si muovono soggetti a **due** forze opposte:
- $F = q\frac{\Delta\phi}{l}$  ( $E = \frac{\Delta\phi}{l}$  campo elettrico uniforme)
- $F_{fr} = 6\pi\eta av$ 
  - $v$ : velocità dello ione
  - $a$ : raggio idrodinamico dello ione (raggio della sfera di solvatazione)
- **Velocità limite:**  $v_d = \frac{qE}{6\pi\eta a}$
- **Mobilità ionica:**  $u = \frac{v_d}{E} = \frac{q}{6\pi\eta a}$ 
  - $\lambda = |q|uF$  ( $F = \mathcal{N}_A e$ , costante di Faraday)

Synoptic table 21.6\* Ionic mobilities in water at 298 K

	$u/(10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$		$u/(10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$
$\text{H}^+$	36.23	$\text{OH}^-$	20.64
$\text{Na}^+$	5.19	$\text{Cl}^-$	7.91
$\text{K}^+$	7.62	$\text{Br}^-$	8.09
$\text{Zn}^{2+}$	5.47	$\text{SO}_4^{2-}$	8.29

\* More values are given in the Data section.

# Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  da misure di conducibilità

## Strumentazione

- Conduttimetro
- Pallone a tre colli
- Bilancia analitica (sensibilità: 0.0001g; portata: 220g)
- Matracci (250 mL, 1000 mL), pipette Pasteur
- Beakers (250 mL e 500 mL), imbuti di vetro, vetrino di orologio
- Burette da 50 mL ( $\pm 0.1$  mL)
- Termostato per liquidi, termometro

## Sostanze e reagenti

- 1.00 L soluzione  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1M
- $\text{N}_2$ , KCl
- $\text{H}_2\text{O}$  milliQ

# Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  da misure di conducibilità

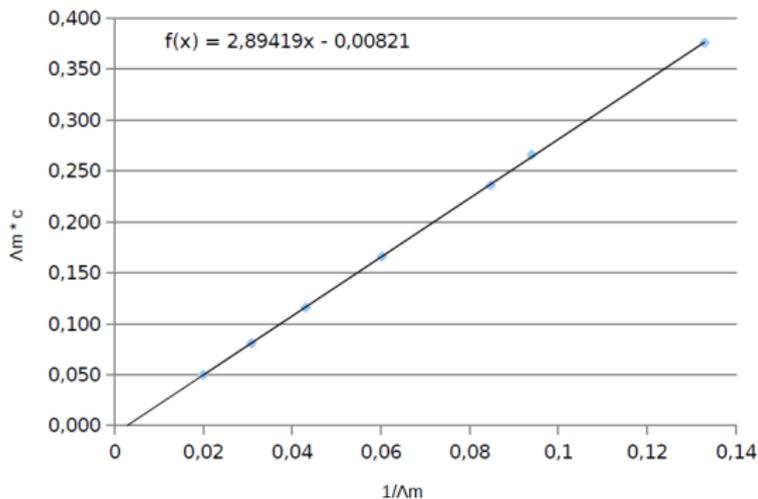
## procedura

- Determinazione della costante di cella  $\theta = \frac{l}{A}$
- Misura della conducibilità specifica  $\kappa$  di sette soluzioni a concentrazione nota di  $\text{CH}_3\text{COOH}$
- Determinazione di  $K_c$  e  $\Lambda_m^0$  dalla relazione  $\Lambda_c c = K_c \left( \frac{\Lambda_0^2}{\Lambda_c} - \Lambda_0 \right)$
- Determinazione della **costante termodinamica**  $K = K_c(\gamma_{\pm})^2$  per tutte e sette le soluzioni
  - $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$
  - usando  $\Lambda_m^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 390.7 \text{ Scm}^2 \text{ mol}^{-1}$  ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- $\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \left( \frac{l}{m^0} \right)^{\frac{1}{2}}$  (legge limite di **Debye-Hückel**)
  - $I$ : forza ionica della soluzione:  $I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \sim \alpha c$
  - $A = 0.509$  in  $\text{H}_2\text{O}$  alla  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

# Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di  $\text{CH}_3\text{COOH}$  da misure di conducibilità

$$\Lambda_{cC} = K_c \left( \frac{\Lambda_0^2}{\Lambda_c} - \Lambda_0 \right)$$



- 1 Stesura delle relazioni
- 2 Esperimento nr. 1
- 3 Esperimento nr. 2
- 4 Esperimento nr. 3
- 5 Esperimento nr. 4
- 6 Esperimento nr. 5**
- 7 Esperimento nr. 6

# Esperimento nr. 5

## Cinetica della reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acido

cinetica chimica: velocità di reazione

Per la reazione chimica  $aA + bB + \dots = pP + qQ + \dots$ , si definisce:

- **velocità di conversione**,  $r = \frac{d\xi}{dt}$ 
  - $\xi$ : grado di avanzamento della reazione ( $n_J = n_{J,0} + \nu_J \xi$ )
  - $[r] = \frac{\text{mol}}{\text{s}}$
  - $r = \frac{1}{\nu_J} \frac{dn_J}{dt}$
- **velocità di reazione**,  $v = \frac{r}{V}$ 
  - $v = \frac{1}{\nu_J} \frac{d[J]}{dt}$
  - $[J]$ : concentrazione molare
- In generale:

$$v = \frac{r}{V} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt}$$

# Esperimento nr. 5

## Cinetica della reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acido

Una reazione chimica procede attraverso una sequenza di **step cinetici elementari**, consecutivi, simultanei (competitivi) o entrambi.

cinetica chimica: meccanismo di reazione e legge cinetica

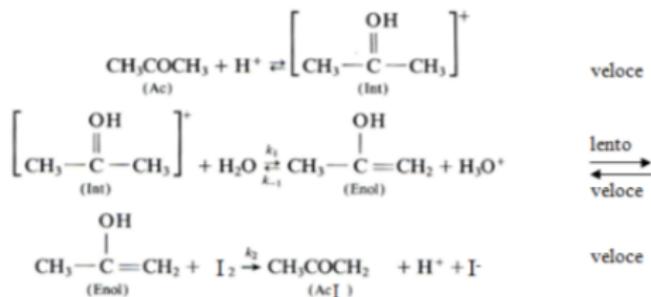
- Sperimentalmente  $v$  può dipendere da:
  - ammontare delle specie chimiche (reagenti e/o prodotti)
  - temperatura,  $T$
  - pressione,  $p$
- La **legge cinetica** assume la forma  $v = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$ 
  - $k$ : **costante di velocità** della reazione
  - $\alpha$ : **ordine della reazione** rispetto alla specie A
  - $\alpha + \beta + \dots$ : **ordine totale** della reazione
  - $\alpha, \beta, \dots$  non necessariamente interi e/o positivi (determinati **sperimentalmente**)

# Esperimento nr. 5

## Cinetica della reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acido

### meccanismo della reazione

- Il meccanismo proposto comprende tre stadi:
  - I stadio: pre-equilibrio **veloce**
  - II stadio: **lento** (rate determining step)
  - III stadio: stadio **veloce**



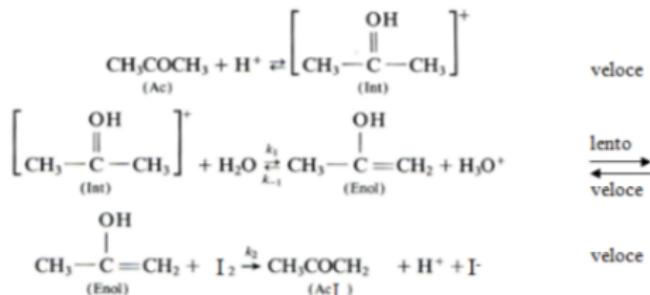
meccanismo della reazione di iodurazione dell'acetone

# Esperimento nr. 5

## Cinetica della reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acido

derivazione della legge cinetica dal meccanismo proposto

- Il meccanismo non è mai **dimostrato**, solo **validato**
  - legge cinetica in accordo con quella sperimentale
  - non esclude la presenza di meccanismi alternativi
  - verifica sperimentale della presenza di intermedi



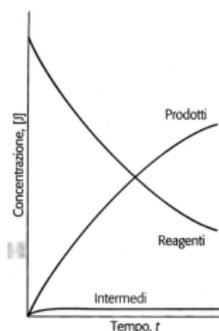
meccanismo della reazione di iodurazione dell'acetone

# Esperimento nr. 5

## Cinetica della reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acido

derivazione della legge cinetica dal meccanismo proposto

- **Pre-equilibrio** veloce ( $[Int] = K[Ac][H^+]$ )
- Approssimazione dello **stato stazionario**
  - $\frac{d[Eno]}{dt} \sim 0$
  - $[Eno]$  pressochè costante nel corso della reazione (e **piccola**)



approssimazione dello stato stazionario

# Esperimento nr. 5

## Cinetica della reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acido

derivazione della legge cinetica dal meccanismo proposto

- $$\frac{d[Enol]}{dt} = k_1[Int] - k_{-1}[Enol][H^+] - k_2[Enol][I_2] = 0$$

$$[Enol] = \frac{k_1[Int]}{k_{-1}[H^+] + k_2[I_2]} = \frac{k_1 K[Ac][H^+]}{k_{-1}[H^+] + k_2[I_2]}$$

- $$v = \frac{d[AcI]}{dt}$$

$$v = k_2[Enol][I_2] = \frac{k_2 k_1 K[Ac][H^+][I_2]}{k_{-1}[H^+] + k_2[I_2]}$$

- Se  $k_2[I_2] \gg k_{-1}[H^+] \rightarrow v = k_1 K[Ac][H^+]$ 
  - in accordo alla legge cinetica sperimentale

# Esperimento nr. 5

## Cinetica della reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acido

### verifica della legge sperimentale

- Verifica dell'ordine di reazione rispetto a  $I_2$  e a  $H^+$
- Lavorando in eccesso di acetone e  $H^+$ :  $v = k_{oss}$ 
  - $k_{oss} = k[(CH_3)_2CO][H^+]$
- 5 cinetiche **variando**  $[H^+]$  (concentrazione costante di acetone)
- Legge cinetica di ordine **zero** in  $I_2$ 
  - $-\frac{d[I_2]}{dt} = k_{oss} \implies [I_2] = [I_2]_0 - k_{oss}t$
- Scomparsa dello  $I_2$  seguita per via spettrofotometrica ( $A = \varepsilon bc$ )
  - $A = A_0 - \varepsilon k_{oss}t$

# Esperimento nr. 5

## Cinetica della reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acido

### Strumentazione

- Spettrofotometro a doppio raggio (Schimadzu UV-2450)
- Termostatore
- Bilancia analitica (sensibilità: 0.0001g; portata: 220g)
- Matracci (100 mL), pipette Pasteur, pipetta da 1mL con propipetta
- Pipetta a stantuffo da 1 mL, beakers (25 mL e 50 mL)
- Buretta da 50 mL ( $\pm 0.1$  mL), cuvette

### Sostanze e reagenti

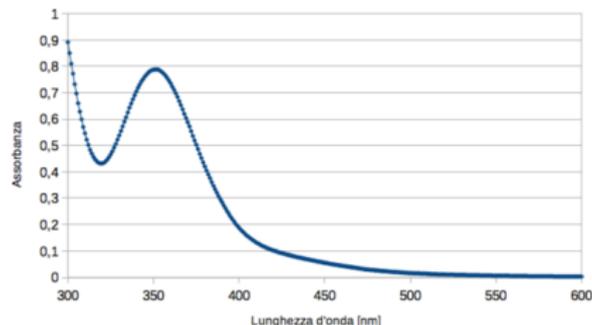
- Acetone
- HCl 0.1M
- $I_2$   $5 \times 10^{-3}M$

# Esperimento nr. 5

## Cinetica della reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acido

### determinazione della $\lambda$ di assorbimento

- Spettro di assorbimento della soluzione 0.05M in HCl e  $5 \times 10^{-3}$ M di  $I_2$ 
  - determinare  $A$  a  $\lambda_{max}$  e  $\varepsilon = \frac{A}{bc}$
  - $b = 1\text{cm}$  (cammino ottico)



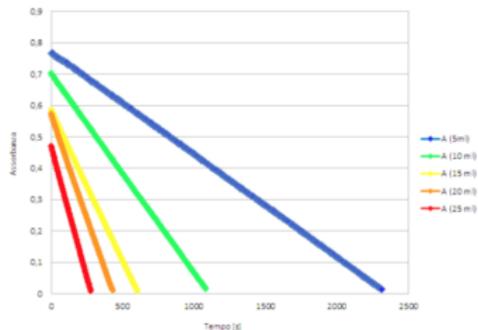
spettro di assorbimento UV-vis della soluzione

# Esperimento nr. 5

## Cinetica della reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acido

### determinazione della costante cinetica

- Seguire la cinetica a diverse concentrazioni di  $H^+$ 
  - $A = A_0 - \epsilon k_{oss} t$
  - $k_{oss}$  dalle pendenze delle rette  $A$  vs  $t$
- Determinare  $k$  da  $k_{oss} = k[Acetone][H^+]$



legge cinetica integrata a diverse  $[H^+]$

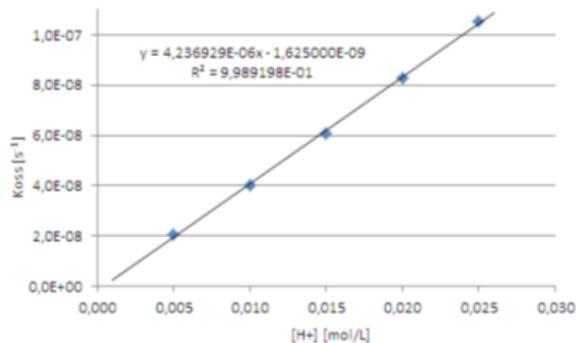


grafico  $k_{oss}$  vs  $[H^+]$

- 1 Stesura delle relazioni
- 2 Esperimento nr. 1
- 3 Esperimento nr. 2
- 4 Esperimento nr. 3
- 5 Esperimento nr. 4
- 6 Esperimento nr. 5
- 7 Esperimento nr. 6**

# Esperimento nr. 6

Determinazione della costante cinetica di idrolisi dell'acetato di etile con tecnica pH-STAT



- Legge cinetica:  $v = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-]$
- Lavorando a pH costante (strumento pH-stat):
  - $v = k_{\text{oss}}[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ 
    - $k_{\text{oss}} = k[\text{OH}^-]$
    - pseudo primo ordine
- Per una reazione del primo ordine,  $A \rightarrow B$ ,  $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$ 
  - $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$  o  $\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt$
  - $[A]_t = [A]_0 - \frac{V_t M}{V_{\text{soln}}}$
  - $V_{\text{soln}}$ : volume della soluzione (assunta costante)
  - $M$  molarità del titolante (NaOH 1.0N)
  - $V_t$ : volume di titolante aggiunto al tempo  $t$
- $\frac{[A]_t}{[A]_0} = \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0}$

# Esperimento nr. 6

Determinazione della costante cinetica di idrolisi dell'acetato di etile con tecnica pH-STAT

Uso di proprietà fisiche in cinetiche del primo ordine

- Reazione di (pseudo) primo ordine:  $A \longrightarrow B$ 
  - $[A] = [A]_0 e^{-kt}$
  - $[B] = [A]_0 (1 - e^{-kt})$
- Data una **proprietà**  $P_t$  tale che  $P_t = p_A[A] + p_B[B] + C$ 
  - $C$ : contributo del solvente
- $P_t = p_A[A]_0 e^{-kt} + p_B[A]_0 (1 - e^{-kt}) + C$ 
  - **inizio**:  $P_0 = p_A[A]_0 + C$
  - **fine**:  $P_\infty = p_B[A]_0 + C$

$$\frac{P_t - P_\infty}{P_0 - P_\infty} = e^{-kt}$$

# Esperimento nr. 6

Determinazione della costante cinetica di idrolisi dell'acetato di etile con tecnica pH-STAT

## Strumentazione

- pH-STAT
- Pipetta a stantuffo da 1 mL
- Cilindro graduato da 100 mL

## Sostanze e reagenti

- Acetato di Etile
- NaOH 1.0N
- H<sub>2</sub>O

# Esperimento nr. 6

Determinazione della costante cinetica di idrolisi dell'acetato di etile con tecnica pH-STAT

verifica della legge cinetica e determinazione della costante di velocità

- Costruzione del grafico  $V_t$  (volume di titolante aggiunto) vs  $t$
- Costruzione del grafico  $\ln(V_\infty - V_t)$  vs  $t$ 
  - $\ln(V_\infty - V_t) = -k_{oss}t + \ln(V_\infty - V_0)$
  - $k = \frac{k_{oss}}{[OH^-]}$

