

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
- Bilancia analitica (sensibilità: 0.0001 g; portata: 220g)
- Filo di cotone ($q_{comb} = 50J$), bustina in plastica ($q_{comb} = 46362J/g$)



calorimetro IKA C200

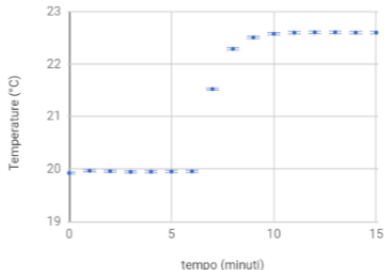


Esperimento nr. 1

Determinazione dell'entalpia di combustione dell'anidride ftalica

Determinazione della capacità termica del calorimetro

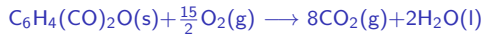
- Combustione dell' **acido benzoico** ($\Delta_c U = 26460 \text{ J/g}$)
- $|q_{tot}| = C_{cal} \Delta T$
 - piccoli ΔT ($< 5 \text{ }^\circ\text{C}$), $C_{cal} \gg C_V(\text{prod})$
- $q_{tot} = q_{filo} + \Delta_c U(\text{BzAc}) \times m_{\text{BzAc}}$



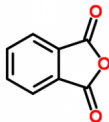
termogramma relativo all'acido benzoico

Esperimento nr. 1

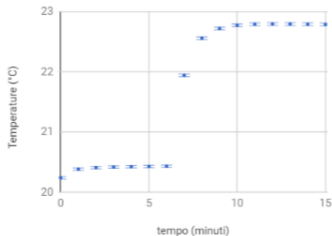
Determinazione dell'entalpia di combustione dell'anidride ftalica



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



anidride ftalica



termogramma relativo all'acido benzoico

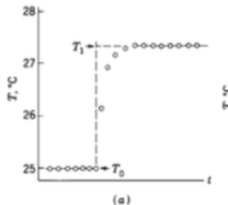
- 1 Stesura delle relazioni
- 2 Esperimento nr. 1
- 3 Esperimento nr. 2**
- 4 Esperimento nr. 3
- 5 Esperimento nr. 4
- 6 Esperimento nr. 5
- 7 Esperimento nr. 6

Esperimento nr. 2

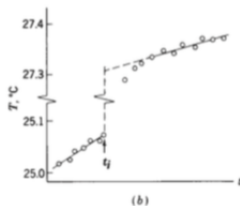
Calorimetri adiabatici

determinazione di ΔT

- 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



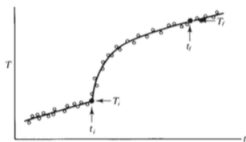
tipico termogramma di un calorimetro non ideale

Esperimento nr. 2

Calorimetri adiabatici

determinazione di ΔT

- **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 ΔT

- **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:** $P = \frac{dw}{dt}$
- $dH = C_p dT = dq + dw_{stir}$
- $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{leak+stir} = \frac{1}{C_p} [P - k(T - T_s)]$

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

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

Esperimento nr. 2

Calorimetri adiabatici

determinazione di ΔT

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

- 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

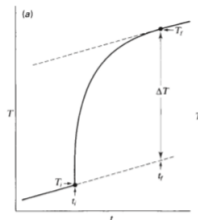
Calorimetri adiabatici

determinazione di ΔT

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

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

- ΔT : distanza verticale tra le due parallele (qualsiasi t)



tipico termogramma

Esperimento nr. 2

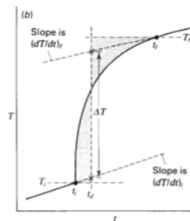
Calorimetri adiabatici

determinazione di ΔT

- **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

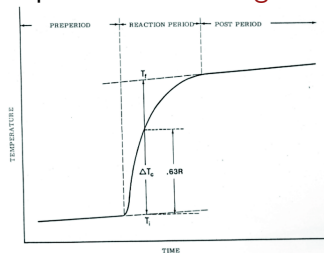
Calorimetri adiabatici

determinazione di ΔT

- 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 MnO_4^- con 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, H_2SO_4 , FeSO_4 , KMnO_4

Esperimento nr. 2

Determinazione dell'entalpia della reazione di riduzione di MnO_4^- con 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 cal/mL °C**: c_p H_2SO_4 1N a 25°C
 - trascuriamo c_p di KMnO_4 e FeSO_4 (piccole quantità)
- Dato di letteratura: ottenuto dai seguenti valori (a 298.15 K):

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJmol}^{-1})$
Fe^{3+}	-48.5
H_2O	-285.8
Mn^{2+}	-218.8
MnO_4^-	-541.4
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
- $p = p_2^* + x_1(p_1^* - p_2^*)$

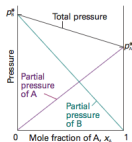
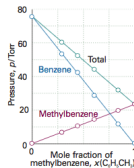


diagramma p vs composizione per una soluzione ideale



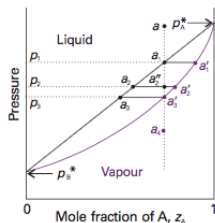
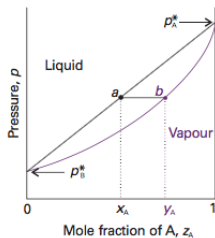
esempio

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
- $p = \frac{p_2^* p_1^*}{p_1^* + y_1(p_2^* - p_1^*)}$



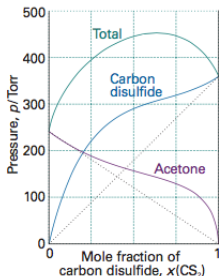
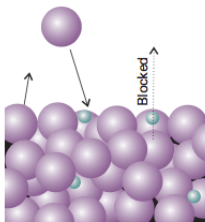
diagrammi di fase

Esperimento nr. 3

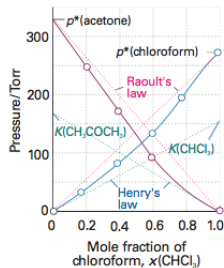
Determinazione di un diagramma di fase liquido/vapore per un sistema formante un azeotropo

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



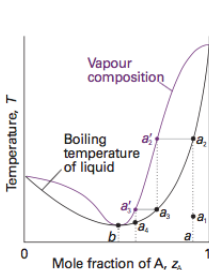
deviazione negativa

Esperimento nr. 3

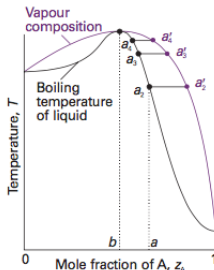
Determinazione di un diagramma di fase liquido/vapore per un sistema formante un azeotropo

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 H₂O/1-propanolo

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

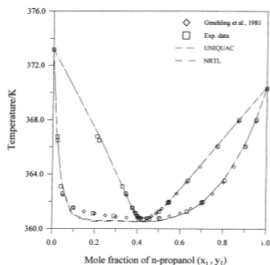
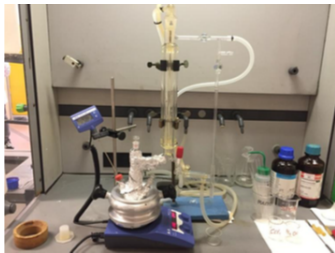


diagramma di fase isobaro H₂O-1-propanolo

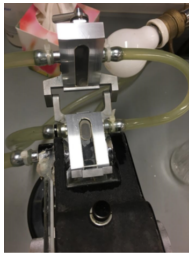
Esperimento nr. 3

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

sistema binario H₂O/1-propanolo



setup sperimentale



rifrattometro di Abbe

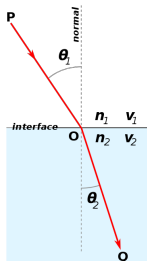


Esperimento nr. 3

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** ($\frac{n_2}{n_1} = \sin \theta_1$)



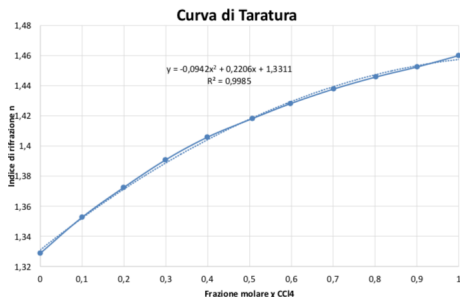
fenomeno della rifrazione ($n_1 < n_2$)

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 CH_3COOH da misure di conducibilità

conducibilità delle soluzioni elettrolitiche

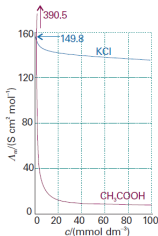
- **Resistenza elettrica** di una soluzione elettrolitica, R
 - $[R] = \Omega$ ($\Omega = \frac{\text{V} \times \text{s}}{\text{C}}$)
- **Conduttanza:** $G = \frac{1}{R}$
 - $[G] = \Omega^{-1} = \text{C} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{S}$ (Siemens)
- $G = \kappa \frac{A}{l}$
 - κ : **conducibilità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

Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di CH_3COOH da misure di conducibilità

conducibilità molare, Λ_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 $[\kappa] = \frac{\text{S}}{\text{cm}}$
- Λ_m **dipende** dalla c
 - diversamente per elettroliti **forti** o **deboli** (parzialmente dissociati)



dependenza di Λ_m dalla c per diversi tipi di elettroliti

Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di CH_3COOH da misure di conducibilità

elettroliti forti: legge di Kohlrausch

- **Completamente** dissociati (o ionizzati) in soluzione
 - solidi ionici (KCl, NaCl, ...)
 - acidi forti (HCl, 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 CH_3COOH 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 MgCl_2 $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$, per HCl , NaCl , e CuSO_4 $\nu_+ = \nu_- = 1 \dots$

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

	$\lambda / (\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1})$		$\lambda / (\text{mS m}^2 \text{ mol}^{-1})$
H^+	34.96	OH^-	19.91
Na^+	5.01	Cl^-	7.63
K^+	7.35	Br^-	7.81
Zn^{2+}	10.56	SO_4^{2-}	16.00

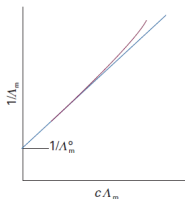
* More values are given in the *Data section*.

Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di CH_3COOH da misure di conducibilità

elettroliti deboli: grado di dissociazione, α

- 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 CH_3COOH 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

	$u/(10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$		$u/(10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1})$
H^+	36.23	OH^-	20.64
Na^+	5.19	Cl^-	7.91
K^+	7.62	Br^-	8.09
Zn^{2+}	5.47	SO_4^{2-}	8.29

* More values are given in the Data section.

Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di CH_3COOH 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 (± 0.1 mL)
- Termostato per liquidi, termometro

Sostanze e reagenti

- 1.00 L soluzione CH_3COOH 1M
- N_2 , KCl
- H_2O milliQ

Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di CH_3COOH da misure di conducibilità

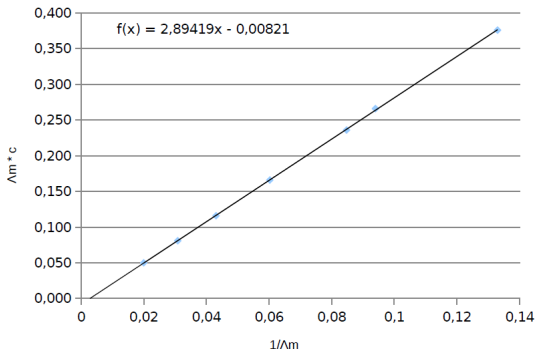
procedura

- Determinazione della costante di cella $\theta = \frac{l}{A}$
- Misura della conducibilità specifica κ di sette soluzioni a concentrazione nota di CH_3COOH
- Verifica della 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 H_2O alla $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Esperimento nr. 4

Determinazione della costante di dissociazione di CH_3COOH da misure di conducibilità

verifica sperimentale della relazione $\Lambda_c C = K_c \left(\frac{\Lambda_0^2}{\Lambda_c} - \Lambda_0 \right)$



- 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**, $r = \frac{d\xi}{dt}$
 - ξ : 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

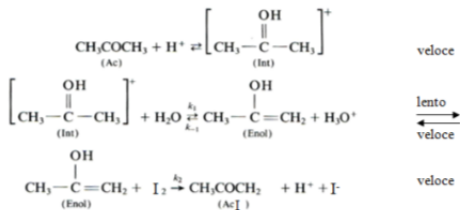
- Sperimentalmente v può dipendere da:
 - ammontare delle specie chimiche (reagenti e/o prodotti)
 - temperatura, T
 - pressione, p
- La **legge cinetica** assume la forma $v = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$
 - k : **costante di velocità** della reazione
 - α : **ordine della reazione** rispetto alla specie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



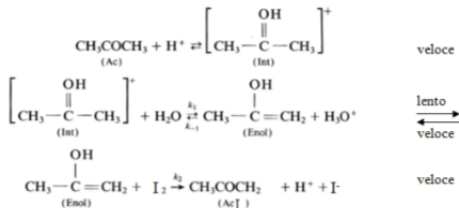
meccanismo della reazione di iodurazione dell'acetone

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



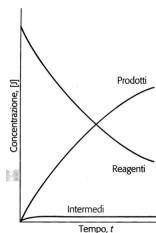
meccanismo della reazione di iodurazione dell'acetone

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 (± 0.1 mL), cuvette

Sostanze e reagenti

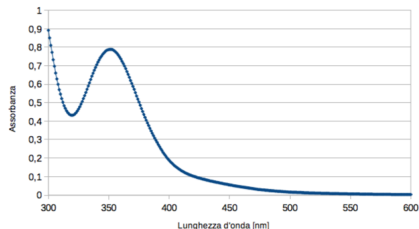
- Acetone
- HCl 0.1M
- I_2 $5 \times 10^{-3}M$

Esperimento nr. 5

Cinetica della reazione di iodurazione dell'acetone in ambiente acido

determinazione della λ di assorbimento

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



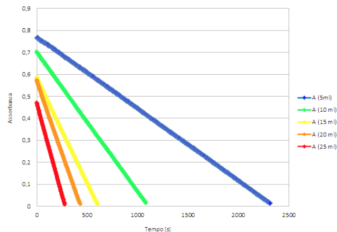
spettro di assorbimento UV-vis della soluzione

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^+
 - $A = A_0 - \varepsilon k_{oss} t$
 - k_{oss} dalle pendenze delle rette A vs t
- Determinare k da $k_{oss} = k[Acetone][H^+]$



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

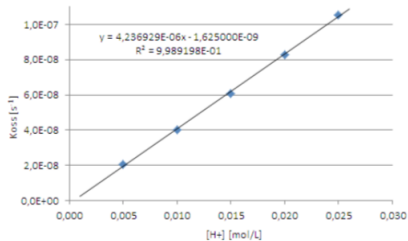


grafico k_{oss} vs $[H^+]$

- 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, $A \longrightarrow B$, $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$
 - $[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$ o $\ln\left(\frac{[A]_t}{[A]_0}\right) = -kt$
 - $[A]_t = [A]_0 - \frac{V_t M}{V_{\text{soln}}}$; $[A]_0 = \frac{V_{\infty} M}{V_{\text{soln}}} \longrightarrow [A]_t = (V_{\infty} - V_t) \frac{M}{V_{\text{soln}}}$
 - V_{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
- H₂O

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
 - $\ln(V_\infty - V_t) = -k_{oss}t + \ln(V_\infty - V_0)$
 - $k = \frac{k_{oss}}{[OH^-]}$

