

Appunti del corso di
LABORATORIO DI CHIMICA FISICA
Corso di Laurea in Chimica Industriale
(Triennale)

A.A. 2018-2019

Università degli Studi di Milano
Facoltà di Scienze e Tecnologie

Antonella Gervasini
(curato da Cristina Crippa)

Cinetica chimica

Reazioni del primo ordine
Reazioni del secondo ordine
Reazioni di ennesimo ordine
Esempi di reazione di vario ordine
Determinazione dell'ordine di reazione
Metodo dell'integrazione
Metodo differenziale
Metodo del semiperiodo
Metodo dell'isolamento
Reazioni parallele
Reazioni consecutive ed ipotesi dello stato intermedio stazionario
Reazioni opposte
Influenza della temperatura sulla velocità di reazione
Le superfici di energia potenziale
Le teorie della velocità di reazione
Formulazione termodinamica della teoria dello stato di transizione

Catalisi

Catalisi omogenea
Catalisi acido-basica

Spiegazione esperienze cinetiche e condizioni sperimentali

Alogenazione di chetoni
Cinetica e meccanismo della reazione
Parte sperimentale:

- Obiettivi dell'esperienza
- Modalità operative delle prove cinetiche
 - Determinazione di λ_{\max} e di ϵ (a λ_{\max}) del bromo in soluzione acquosa
 - Determinazione della costante cinetica k
- Operatività (A.C.)

Idrolisi basica degli esteri di acidi organici
Cinetica e meccanismo della reazione
Parte sperimentale:

- Obiettivi dell'esperienza
- Modalità operative delle prove cinetiche
- Operatività (I.B.)

Idrolisi acida degli esteri di acidi organici
Cinetica e meccanismo della reazione
Parte sperimentale:

- Obiettivi dell'esperienza

- Modalità operative delle prove cinetiche
- Operatività (I.A.)

Nitrazione di composti aromatici

Cinetica e meccanismo della reazione

Parte sperimentale:

- Obiettivi dell'esperienza
- Modalità operative delle prove cinetiche
- Operatività (N.T.)

Degradazione termica di un polimero sintetico

Cinetica e meccanismo della reazione

Parte sperimentale:

- Obiettivi dell'esperienza
- Modalità operative delle prove cinetiche
- Operatività (D.T.)

Appendice A: Calcolo del numero di cifre significative

Appendice B: Richiami di matematica

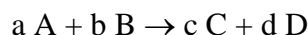
Appendice C: Regressione lineare con Excel

Appendice D: Dimostrazione che la conduttanza varia con l'avanzamento della reazione

Cinetica chimica

La cinetica chimica studia la velocità delle reazioni chimiche, cioè la velocità di evoluzione nel tempo di sistemi chimici che tendono a raggiungere una condizione di equilibrio. Tale velocità dipende principalmente dalle concentrazioni dei reagenti in gioco e degli eventuali catalizzatori, dalla natura del solvente (se le reazioni sono condotte in soluzione) e dalla temperatura.

Per una generica reazione:



condotta a volume e temperatura costanti, si può definire una velocità di reazione r al tempo t nel seguente modo:

$$r = - \frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt} \quad (1)$$

Il segno negativo nei termini corrispondenti ad A e B sta ad indicare che si tratta di velocità di scomparsa di A e B, mentre per i termini corrispondenti a C e D, il segno positivo sta ad indicare che si tratta di velocità di formazione di C e D. In ogni caso r deve risultare una grandezza positiva.

La velocità di reazione è spesso definita anche in termini di variazione di numero di moli nel tempo. Comunque, l'impiego delle concentrazioni è preferibile perché consente di lavorare con grandezze intensive, indipendenti dalla dimensione del sistema. L'uso delle concentrazioni è poi particolarmente comodo nelle reazioni condotte in soluzione, cioè a volume costante.

Le velocità di reazione dei sistemi gassosi possono essere espresse in termini di pressioni parziali anziché di concentrazioni.

La velocità di reazione è una grandezza con dimensioni dipendenti dal modo scelto per esprimere la quantità dei reagenti/prodotti (M/t; moli/t; P/t; ecc.).

La relazione tra la velocità di reazione e le concentrazioni dei reagenti, a temperatura costante e per un determinato ambiente di reazione, è detta equazione cinetica:

$$r = k C_A^{n_A} C_B^{n_B}$$

dove k è una costante che rappresenta la velocità di reazione per $C_A = C_B = 1$ ed è detta velocità specifica o più comunemente costante di velocità di reazione; n_A e n_B sono numeri che esprimono il cosiddetto ordine di reazione rispetto ad A e B. L'ordine di reazione complessivo è dato dalla somma di tutti gli ordini di reazione parziali (in questo caso $n_A + n_B$). Solitamente gli ordini parziali sono numeri piccoli ed interi (0, 1, 2). Un ordine di reazione nullo rispetto ad un reagente indica che la velocità di reazione è indipendente dalla concentrazione di quel particolare reagente.

Quando un reagente S è presente in forte eccesso, come può avvenire in una reazione in cui interviene anche il solvente, la sua concentrazione non varia sensibilmente nel corso del

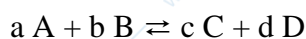
processo, ragion per cui il termine che gli compete, $C_S^{n_S}$, può essere inglobato nella costante di velocità. Operando in questo modo, l'ordine della reazione viene ridotto del termine n_S . Ad esempio, la reazione del secondo ordine di idrolisi di una certa sostanza A, condotta in acqua come solvente, può presentare un ordine apparente complessivo unitario dato dalla relazione:

$$r = k_{II} C_A C_{H_2O} \cong k_{II} C_A C_{H_2O}^0 = k'_I C_A$$

dove k_{II} è la costante di secondo ordine e k'_I è la costante di primo ordine apparente o pseudo-primo ordine.

Abbassare l'ordine di reazione impiegando un forte eccesso di uno o più reagenti può essere estremamente utile nella determinazione degli ordini di reazione parziali.

Per la generica reazione:

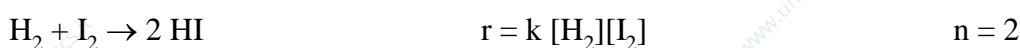


che prevede anche la reazione inversa, l'equazione cinetica risulta:

$$r = k_1 C_A^{n_A} C_B^{n_B} - k_{-1} C_C^{n_C} C_D^{n_D}$$

dove k_1 è la costante di velocità della reazione diretta e k_{-1} è la costante di velocità della reazione inversa, di ordine $n_C + n_D$.

Non sempre è possibile definire un ordine di reazione globale. Questo è possibile solo nei casi più semplici. Non è possibile quando il meccanismo della reazione è relativamente complesso. Si considerino ad esempio le due reazioni:



Pur avendo la stessa stechiometria ed essendo del tutto analoghe, le due reazioni hanno equazioni cinetiche estremamente diverse. Per la prima reazione, con equazione cinetica più semplice, l'ordine globale è chiaramente due.

Gli ordini di reazione parziali coincidono con i coefficienti stechiometrici solo nei casi più semplici. A questo proposito, è bene sottolineare l'importanza di tenere ben distinti tre diversi concetti relativi ad una reazione chimica: la stechiometria, l'ordine di reazione e la molecolarità. La stechiometria si riferisce essenzialmente al bilancio molare complessivo dei composti in gioco in una reazione. L'ordine di reazione, che è un concetto empirico, si riferisce al modo in cui la concentrazione dei vari componenti influenza la velocità di reazione. Quando ci si vuole riferire al numero di molecole coinvolte nel processo elementare che dà luogo ai prodotti, si parla di molecolarità, termine che esprime un concetto teorico. Ordine e

molecolarità spesso non coincidono numericamente anche se generalmente una reazione bimolecolare è del secondo ordine e una trimolecolare è del terzo ordine (ma non è vero il contrario).

REAZIONI DEL PRIMO ORDINE

Quando la velocità di reazione è proporzionale alla prima potenza della concentrazione di un solo reagente, la reazione si dice di primo ordine:

$$r = k C_A \quad \text{ovvero} \quad -(dC_A/dt) = k C_A$$

Integrando l'equazione differenziale si ottiene:

$$-\ln C_A = k t + \text{cost} \quad (1a)$$

Poiché, per $t = 0$, $C_A = C_A^\circ$, cioè $-\ln C_A^\circ = \text{cost}$, si può scrivere la relazione:

$$-\ln C_A = k t - \ln C_A^\circ$$

da cui:

$$\ln (C_A^\circ/C_A) = k t \quad (1b)$$

ovvero in forma esponenziale:

$$C_A/C_A^\circ = e^{-kt} \quad (1c)$$

Il termine C_A/C_A° esprime la frazione di A non ancora reagita al tempo t, ragion per cui la (1c) sta ad indicare che tale frazione diminuisce esponenzialmente all'aumentare di t tendendo asintoticamente a zero (Fig.1).

La costante di velocità può essere ottenuta applicando la (1b), oppure riportando in coordinate cartesiane i valori sperimentali di $-\ln C_A$ in funzione dei corrispondenti valori del tempo t. Secondo la (1a), si ottiene una retta il cui coefficiente angolare è uguale a k (Fig.2). Generalmente durante lo studio cinetico di una reazione, a una determinata temperatura e con determinate concentrazioni iniziali, si esegue tutta una serie di misure a tempi progressivamente crescenti raggiungendo un avanzamento della reazione del 70-80%. È grazie all'impiego del complesso di questi valori sperimentali che risulta possibile ottenere il grafico della Fig.2.

La (1b) consente di calcolare, nota la costante di velocità, il tempo necessario al raggiungimento di un certo avanzamento della reazione. Ad esempio, il tempo corrispondente al dimezzamento della quantità iniziale di reagenti è dato da:

$$\ln (C_A^\circ/C_A) = \ln 2 = k t_{1/2} \quad (1d)$$

da cui $t_{1/2} = \ln 2/k$

Il tempo $t_{1/2}$ è detto tempo di semitrasformazione. Nelle reazioni di primo ordine il tempo di semitrasformazione, come del resto qualsiasi tempo di trasformazione, è indipendente dalla concentrazione iniziale. Si noti che dopo n volte il tempo di semitrasformazione la concentrazione di A risulta pari a $(1/2)^n C_A^\circ$: così, per $n=10$, la quantità di A reagita è del 99.9%. Analisi condotte dopo periodi di tempo così lunghi (dieci o venti volte il tempo di semitrasformazione) corrispondono alla ipotetica analisi condotta dopo un tempo infinito.

Il grado di avanzamento g è una grandezza molto utile quando si trattano dati sperimentali. Esso rappresenta l'avanzamento della reazione espresso in termini di concentrazione diviso per la concentrazione iniziale dell'agente limitante. Ad esempio per una semplice reazione $A \rightarrow B$:

$$g_t = \frac{C_A^\circ - C_{At}}{C_A^\circ}$$

g è una grandezza adimensionale ed è compreso tra 0 e 1.

Per reazioni di equilibrio $A \rightleftharpoons B$, l'espressione di g deve tener conto che il decorso della trasformazione $A \rightarrow B$ è limitato da quello $B \rightarrow A$, e l'espressione diventa:

$$g_t = \frac{C_A^\circ - C_{At}}{C_A^\circ - C_{A\infty}}$$

dove $C_{A\infty}$ rappresenta la concentrazione di A a tempo infinito, cioè quando l'equilibrio è instaurato.

Per una reazione di primo ordine si ha: $C_A = C_A^\circ (1-g)$ e l'equazione (1b) può essere riscritta nella forma:

$$\ln \frac{1}{1-g} = k t \quad (1e)$$

Le dimensioni della costante di velocità per le reazioni di primo ordine sono $[t^{-1}]$.

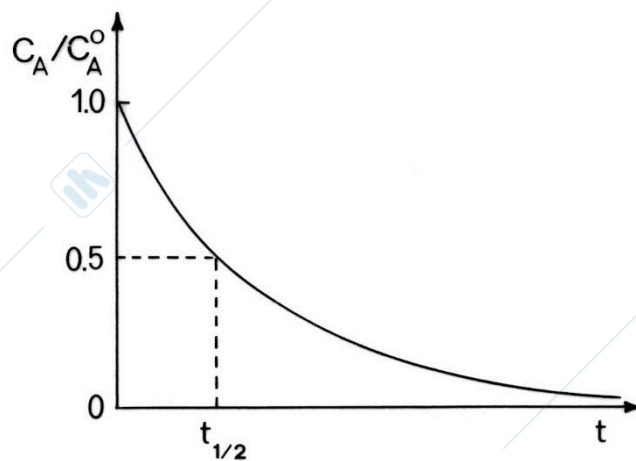


Fig.1

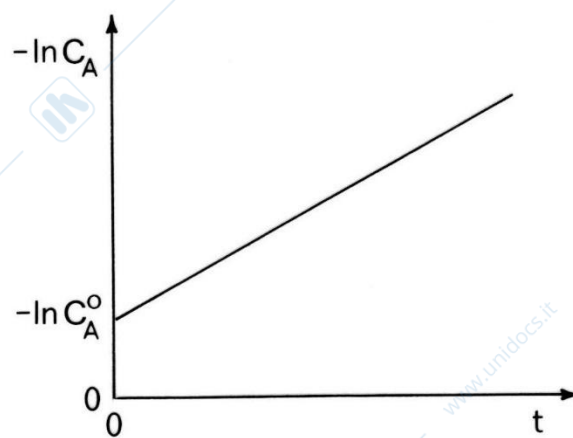


Fig.2

Figure 1 e 2 - Reazioni di primo ordine: rappresentazioni grafiche dell'equazione (1c) e dell'equazione (1a).

REAZIONI DEL SECONDO ORDINE

Una reazione può presentare una cinetica del secondo ordine in due casi diversi in corrispondenza delle seguenti equazioni cinetiche:

$$r = - \frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$$

$$r = - \frac{dC_A}{dt} = - \frac{dC_B}{dt} = k C_A C_B$$

Nel primo caso oppure nel secondo ($A + B \rightarrow$ prodotti) quando le concentrazioni dei due reagenti A e B sono uguali, l'integrazione porta alla relazione:

$$1/C_A = k t + \text{cost} \quad (2a)$$

Considerando le condizioni iniziali (per $t = 0$, $C_A = C_A^\circ$ e $1/C_A^\circ = \text{cost}$), si può scrivere:

$$1/C_A - 1/C_A^\circ = k t \quad (2b)$$

cioè:

$$C_A/C_A^\circ = \frac{1}{1 + C_A^\circ k t} \quad (2c)$$

Diversamente da quanto ottenuto per le reazioni del primo ordine, la frazione non ancora reagita di A al tempo t diminuisce nel tempo in un modo che dipende dalla concentrazione iniziale di A, tendendo asintoticamente a zero. Questa dipendenza da C_A° si riflette anche nella espressione del tempo di semitrasformazione che in questo caso risulta:

$$t_{1/2} = 1/k \left(\frac{1}{C_A^\circ/2} - \frac{1}{C_A^\circ} \right)$$

ovvero:

$$t_{1/2} = \frac{1}{C_A^\circ k} \quad (2d)$$

La costante di velocità k può essere ottenuta applicando la (2b) oppure riportando in coordinate cartesiane i valori sperimentali di $1/C_A$ in funzione dei corrispondenti valori del tempo t. Secondo la (2a), si ottiene una retta il cui coefficiente angolare è uguale a k (Fig.3).

Se g è il grado di avanzamento della reazione si ha:

$$C_A = C_A^\circ (1-g)$$

e dalla (2b) si ha:

$$\frac{1}{C_A^\circ(1-g)} - \frac{1}{C_A^\circ} = \frac{g}{C_A^\circ(1-g)} = k t \quad \text{ovvero:}$$

$$\frac{g}{1-g} = C_A^\circ k t \quad (2e)$$

Nel secondo caso, cioè nel caso di reazioni del secondo ordine globale con ordine parziale unitario rispetto al reagente A e rispetto al reagente B, quando le concentrazioni di A e B sono diverse occorre integrare l'equazione:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B$$

Per una reazione del tipo $A + B \rightarrow \text{prodotti}$ (per la quale vale $-dC_A/dt = -dC_B/dt$), si possono scrivere le relazioni $C_A = C_A^\circ - x$ e $C_B = C_B^\circ - x$, nelle quali C_A° e C_B° rappresentano le concentrazioni iniziali dei reagenti A e B ($C_A^\circ \neq C_B^\circ$) e x è la concentrazione del reagito al tempo t . L'equazione cinetica può essere allora espressa nel seguente modo:

$$-dC_A/dt = -dC_B/dt = dx/dt = k (C_A^\circ - x)(C_B^\circ - x)$$

L'integrazione di tale equazione differenziale può essere eseguita facilmente ricordando il teorema generale di *decomposizione di frazioni razionali in elementi semplici* (in accordo con il calcolo differenziale ed integrale) in cui i coefficienti (di seguito indicati con M e N) si determinano ponendo le frazioni allo stesso denominatore comune ed uguagliando i numeratori:

$$\int \frac{dx}{(C_A^\circ - x)(C_B^\circ - x)} = M \int \frac{dx}{(C_A^\circ - x)} + N \int \frac{dx}{(C_B^\circ - x)}$$

dove M e N possono essere ricavati dal confronto:

$$\frac{1}{(C_A^\circ - x)(C_B^\circ - x)} = \frac{M(C_B^\circ - x) + N(C_A^\circ - x)}{(C_A^\circ - x)(C_B^\circ - x)}$$

Uguagliando i due membri si ottiene:

$$(MC_B^\circ + NC_A^\circ) - (M+N)x = 1$$

si ha la somma di un termine costante più un termine variabile che deve essere uguale ad un termine costante (1); per cui deve essere:

$$\begin{cases} (M+N)x = 0 \\ (MC_B^\circ + NC_A^\circ) = 1 \end{cases}$$

per ogni $x \Rightarrow M+N=0$

$$\begin{cases} M = -N \\ MC_B^\circ - MC_A^\circ = 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} M = -1/(C_A^\circ - C_B^\circ) \\ N = 1/(C_A^\circ - C_B^\circ) \end{cases}$$

Si ottiene allora:

$$\frac{1}{C_A^\circ - C_B^\circ} [\ln(C_A^\circ - x) - \ln(C_B^\circ - x)] = k t + \text{cost'}$$

ovvero:

$$\ln \frac{C_A^\circ - x}{C_B^\circ - x} = \ln \frac{C_A}{C_B} = (C_A^\circ - C_B^\circ) k t + \text{cost} \quad (3a)$$

Considerando le condizioni iniziali [per $t=0$, $C_A=C_A^\circ$ e $C_B=C_B^\circ$, cosicché $\ln(C_A^\circ/C_B^\circ) = \text{cost}$], si può scrivere:

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_A^\circ - C_B^\circ} \ln \left[\frac{(C_A^\circ - x) C_B^\circ}{(C_B^\circ - x) C_A^\circ} \right] &= \\ &= \frac{1}{C_A^\circ - C_B^\circ} \ln \frac{C_A C_B^\circ}{C_B C_A^\circ} = k t \end{aligned} \quad (3b)$$

Il reagente in difetto, ad esempio B, tende asintoticamente a zero secondo l'equazione:

$$C_B/C_A = \frac{C_B^\circ}{C_A^\circ} e^{-(C_A^\circ - C_B^\circ)kt} \quad (3c)$$

Considerando sempre B come reagente in difetto, il tempo di semitrasformazione, cioè il tempo per cui $x = C_B^\circ/2$, risulta:

$$t_{1/2} = \frac{1}{(C_A^\circ - C_B^\circ)k} \ln \left[\frac{C_A^\circ - C_B^\circ/2}{C_B^\circ - C_B^\circ/2} \frac{C_B^\circ}{C_A^\circ} \right] \quad \text{ovvero:}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{(C_A^\circ - C_B^\circ)k} \ln [(2 C_A^\circ - C_B^\circ)/C_A^\circ] \quad (3d)$$

La costante di velocità k può essere ottenuta applicando la (3b) oppure riportando in coordinate cartesiane i valori sperimentali di $\ln(C_A/C_B)$ in funzione dei corrispondenti valori del tempo t . Secondo la (3a) si ottiene una retta (Fig.4), il cui coefficiente angolare è uguale a $(C_A^\circ - C_B^\circ)k$.

Se g è il grado di avanzamento della reazione e B è il reagente in difetto, si ha:

$$C_B = C_B^\circ (1-g) \quad \text{e} \quad C_A = C_A^\circ - C_B^\circ g$$

e l'equazione cinetica integrata assume la forma:

$$\ln \frac{(C_A^\circ - C_B^\circ g)C_B^\circ}{C_B^\circ(1-g)C_A^\circ} = (C_A^\circ - C_B^\circ) k t \quad \text{ovvero:}$$

$$\ln \left[\frac{C_A^\circ - C_B^\circ g}{C_A^\circ(1-g)} \right] = (C_A^\circ - C_B^\circ) k t \quad (3e)$$

Se la reazione, di secondo ordine con equazione cinetica $r = k C_A C_B$, presenta una stechiometria più complessa, del tipo $a A + b B \rightarrow \text{prodotti}$, ci si può ricondurre alla trattazione precedente ponendo:

$$\begin{aligned} r &= k (C_A^\circ - a x)(C_B^\circ - b x) = a b k (C_A^\circ/a - x)(C_B^\circ/b - x) = \\ &= k' (C_A^{\circ'} - x)(C_B^{\circ'} - x) \end{aligned}$$

Le dimensioni della costante di velocità per le reazioni del secondo ordine sono quindi espresse come $[\text{conc}^{-1} \text{t}^{-1}]$.

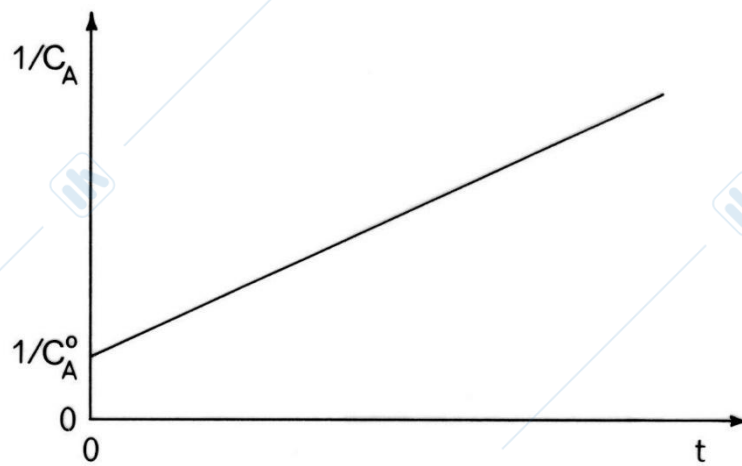


Fig.3

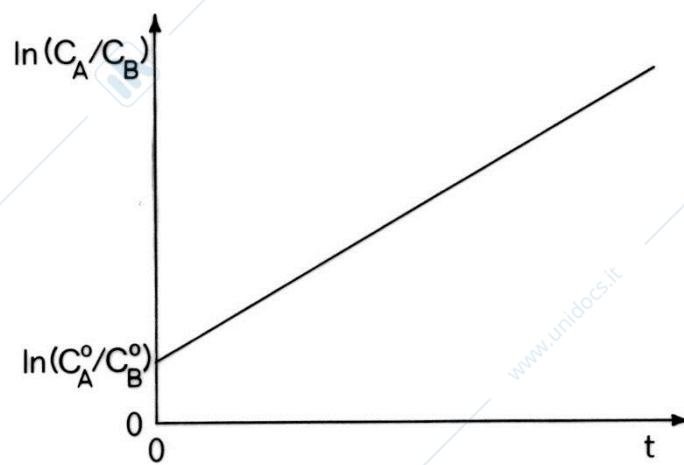


Fig.4

Figure 3 e 4 - Reazioni del secondo ordine: rappresentazioni grafiche dell'equazione (2a) e dell'equazione (3a).

REAZIONI DI ENNESIMO ORDINE

Si consideri il caso più semplice, in cui l'ordine n è determinato da un solo reagente o il caso del tutto analogo in cui l'ordine n è determinato da più reagenti in concentrazioni uguali:

$$r = - dC/dt = k C^n$$

L'integrazione di questa equazione cinetica (per $n \neq 1$) porta all'equazione:

$$1/C^{n-1} = (n-1) k t + \text{cost} \quad (4a)$$

Tenendo presenti le condizioni iniziali (per $t=0$, $C=C^\circ$ e $1/(C^\circ)^{n-1} = \text{cost}$), si può scrivere:

$$1/C^{n-1} - 1/(C^\circ)^{n-1} = (n-1) k t \quad (4b)$$

Il tempo di semitrasformazione risulta:

$$t_{1/2} = \frac{(2^{n-1} - 1)}{k(n-1)(C^\circ)^{n-1}}$$

Le dimensioni della costante di velocità per una reazione di ordine n sono $\text{conc}^{1-n} \text{t}^{-1}$.

Un caso molto particolare è quello in cui l'ordine di reazione può essere considerato uguale a zero.

Per $n = 0$ si ha:

$$r = - dC/dt = k$$

cosicché si ha l'andamento mostrato nella Fig.5. Il tempo t_f per cui la concentrazione del reagente si annulla, si ottiene dall'integrazione:

$$-\int_{C^\circ}^0 dC = k \int_0^{t_f} dt$$

da cui $t_f = C^\circ/k$.

In questo caso il tempo di semitrasformazione risulta:

$$t_{1/2} = \frac{C^\circ}{2k}$$

e quindi sono sufficienti due tempi di semitrasformazione per annullare la concentrazione del reagente.

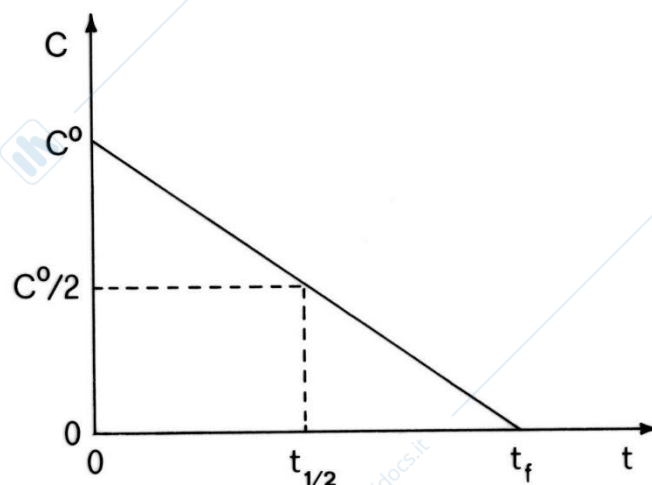
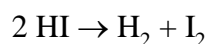


Figura 5 - Reazione di ordine zero.

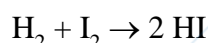
ESEMPI DI REAZIONE DI VARIO ORDINE

Le disintegrazioni radioattive sono tipiche reazioni del primo ordine.

Del secondo ordine del tipo $r = k C^2$ è la reazione in fase gassosa:



mentre del secondo ordine del tipo $r = k C_A C_B$ risulta la reazione inversa della precedente:



Presentano ordine zero alcune reazioni condotte in fase eterogenea (gas-solido o liquido-solido) per determinati intervalli di concentrazione del reagente; per esempio, la decomposizione di ammoniaca su superfici di platino.

La velocità della reazione è data da:

$$r = k\theta A$$

dove k è la costante cinetica, θ è la frazione della superficie metallica ricoperta dalle molecole di ammoniaca adsorbite e A è l'area totale della superficie di platino. Se la pressione dell'ammoniaca è grande abbastanza, allora $\theta=1$, e la reazione è di ordine zero rispetto all'ammoniaca. A pressioni sufficientemente basse, però, θ è proporzionale alla concentrazione di ammoniaca nella fase gassosa e la reazione diventa del primo ordine rispetto all'ammoniaca.

Si noti che in questo caso la velocità dipende anche dalla quantità di catalizzatore, cioè dall'area superficiale A.

Ordini frazionari sono il risultato di meccanismi di reazione piuttosto complessi.

DETERMINAZIONE DELL'ORDINE DI REAZIONE

L'ordine di reazione può essere determinato con il metodo dell'integrazione, con il metodo differenziale, con il metodo del semiperiodo e con il metodo dell'isolamento.

Metodo dell'integrazione

Il procedimento consiste nel misurare la concentrazione del reagente (prodotto) della reazione a diversi tempi e sostituire i dati nelle equazioni differenziali o integrate precedentemente ricavate per i vari ordini. L'equazione che fornisce il valore più costante della costante cinetica k per una serie di intervalli di tempo è quella che corrisponde meglio al corretto ordine della reazione.

Il metodo è poco preciso e scarsamente usato.

Metodo differenziale

Si consideri la reazione per cui:

$$r = -dC_A/dt = k C_A^n$$

Ponendo il logaritmo di ambedue i lati, si ottiene:

$$\ln r = n \ln C_A + \ln k$$

ragion per cui portando in un grafico i logaritmi delle velocità ottenute contro i logaritmi delle corrispondenti concentrazioni C_A , si ottiene una retta il cui coefficiente angolare è pari all'ordine di reazione n richiesto.

È consigliabile usare il metodo differenziale confinandolo al tempo zero cioè alla fase iniziale della reazione. Si devono allora misurare le velocità iniziali della reazione per vari valori di concentrazione iniziale:

$$\ln r_0 = n \ln C_A^0 + \ln k$$

Si ottengono così valori di k e di n che non risentono di eventuali fenomeni di inibizione o di catalisi dovuti alla presenza di prodotti della reazione. Per $t=0$ infatti si è in presenza dei

solamente reagenti. L'impiego del metodo differenziale nella fase iniziale della reazione consente anche di prescindere dalla presenza di eventuali reazioni inverse.

Metodo del semiperiodo

Il tempo di semitrasformazione (semiperiodo), come del resto qualunque tempo di trasformazione, dipende in modo diverso dalla concentrazione iniziale a seconda dell'ordine di reazione.

Così, per una reazione nella quale si abbia $r = k C_A^n$, per $n \neq 1$, $t_{1/2}$ è proporzionale a $(C_A^\circ)^{1-n}$.

Eseguendo due misure di $t_{1/2}$ a due C_A° diverse, si può scrivere:

$$\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \left[\frac{(C_A^\circ)_1}{(C_A^\circ)_2} \right]^{1-n}$$

da cui:

$$n = 1 - \frac{\ln[(t_{1/2})_1 / (t_{1/2})_2]}{\ln[(C_A^\circ)_1 / (C_A^\circ)_2]}$$

Metodo dell'isolamento

Si prenda in considerazione la reazione $A + B \rightarrow$ prodotti per cui si ha:

$$r = k C_A^{n_A} C_B^{n_B}$$

Si può isolare l'effetto di B conducendo le misure cinetiche in presenza di un suo forte eccesso in modo che la variazione della concentrazione di B sia trascurabile:

$$C_B \cong C_B^\circ$$

Si ottiene allora:

$$r = k' C_A^{n_A}$$

dove:

$$k' = k (C_B^\circ)^{n_B}$$

Così facendo la cinetica dipende ora dal solo reagente A e si può ricavare più agevolmente, con uno dei metodi già descritti, l'ordine di reazione rispetto ad A.

Facendo più prove a diversi valori di C_B° (sempre in eccesso rispetto ad A) si può, dalla relazione tra k' e C_B° , ricavare n_B . Più precisamente si applica la relazione:

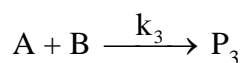
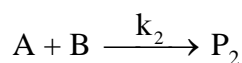
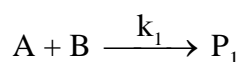
$$\ln k' = n_B \ln C_B^\circ + \ln k$$

cosicché, portando in grafico i logaritmi delle costanti k' contro i logaritmi delle concentrazioni del reagente in eccesso B che può essere considerato costante, B° , si ottiene una retta il cui coefficiente angolare risulta essere appunto n_B .

L'ordine che si ricava lavorando con un forte eccesso di uno o più reagenti è un ordine apparente di reazione. Si è già visto come la reazione del secondo ordine $A+B \rightarrow$ prodotti, condotta in presenza di un forte eccesso di B, presenti uno pseudo-primo ordine in A.

REAZIONI PARALLELE

Un processo chimico può comportare l'intervento di più reazioni contemporanee. In questo caso per la descrizione del processo occorre un sistema di equazioni differenziali. Nel caso di reazioni parallele che presentino tutte lo stesso ordine, del tipo:



si può dimostrare che, se al tempo zero $[P_1^\circ] = [P_2^\circ] = [P_3^\circ] = 0$, si ha: $[P_1] : [P_2] : [P_3] = k_1 : k_2 : k_3$.

Per reazioni di questo tipo si ottiene un'equazione cinetica relativamente semplice. Infatti si può scrivere:

$$r = -dC_A/dt = -dC_B/dt =$$

$$\begin{aligned} k_1 C_A^{n_A} C_B^{n_B} + k_2 C_A^{n_A} C_B^{n_B} + k_3 C_A^{n_A} C_B^{n_B} = \\ = k C_A^{n_A} C_B^{n_B} \text{ dove } k = k_1 + k_2 + k_3 \end{aligned}$$

Dall'analisi della composizione del prodotto di reazione è possibile scomporre k nei tre termini corrispondenti alle tre reazioni.

L'andamento grafico in funzione del tempo delle concentrazioni del reagente A e dei prodotti P_1 , P_2 e P_3 per reazioni parallele del primo ordine è mostrato in Fig.6.

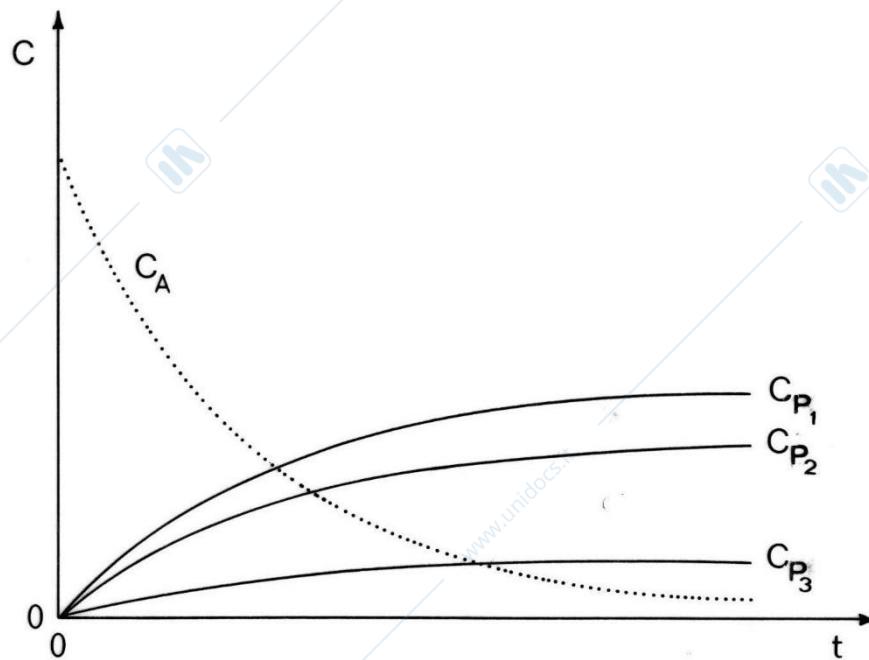
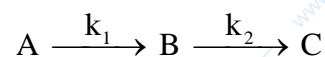


Figura 6 - Andamento, in funzione del tempo (t), delle concentrazioni (C) del reagente A e dei prodotti P_1 , P_2 e P_3 per reazioni parallele del primo ordine ($k_1 > k_2 > k_3$).

REAZIONI CONSECUTIVE ED IPOTESI DELLO STATO INTERMEDIO STAZIONARIO

Il caso piú semplice di due reazioni consecutive è dato da:



dove sia la prima che la seconda reazione sono del primo ordine. Le relative equazioni cinetiche sono:

$$-dC_A/dt = k_1 C_A$$

$$dC_B/dt = k_1 C_A - k_2 C_B$$

$$dC_C/dt = k_2 C_B$$

Per la prima reazione, dal momento che si tratta di una comune reazione del primo ordine, si ricava con immediatezza che $C_A = C_A^0 e^{-k_1 t}$. La seconda equazione differenziale può quindi essere così riscritta:

$$dC_B/dt = k_1 C_A^0 e^{-k_1 t} - k_2 C_B$$

Questa equazione differenziale può essere integrata facilmente ricordando che all'equazione differenziale lineare del primo ordine:

$$dy/dx + P(x)y = Q(x)$$

corrisponde la soluzione:

$$ye^{\int P dx} = \int Qe^{\int P dx} dx + \text{cost}$$

La concentrazione C_B risulta allora:

$$C_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} C_A^\circ (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) + C_B^\circ e^{-k_2 t}$$

Dovendo essere $C_A^\circ + C_B^\circ + C_C^\circ = C_A + C_B + C_C$ da cui si ricava $C_C = C_A^\circ + C_B^\circ + C_C^\circ - C_A - C_B$, si ottiene:

$$C_C = C_A^\circ \left[1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] + C_B^\circ (1 - e^{-k_2 t}) + C_C^\circ$$

Nel caso in cui $C_B^\circ = C_C^\circ = 0$ l'andamento grafico, in funzione del tempo, di C_A , C_B e C_C è rappresentato in Fig.7a. Tale andamento dipende ovviamente dai valori di k_1 e di k_2 e più precisamente dal rapporto k_2/k_1 . In ogni caso però C_B passa per un massimo che è meno pronunciato quanto più alto è il valore di k_2/k_1 . Si noti che al punto di massimo nell'andamento di C_B corrisponde il punto di flesso nell'andamento di C_C . Infatti, per valori crescenti di C_B si ha un aumento della velocità di formazione di C (concavità verso l'alto) mentre per valori decrescenti di C_B si ha una diminuzione della velocità di formazione di C (concavità verso il basso). Se k_2 è molto maggiore di k_1 , l'andamento grafico in funzione del tempo di C_A , C_B e C_C si modifica nel senso illustrato in Fig.7b. Come si può vedere, la concentrazione di B, che rappresenta in questo caso un intermedio altamente reattivo, si mantiene costantemente molto bassa.

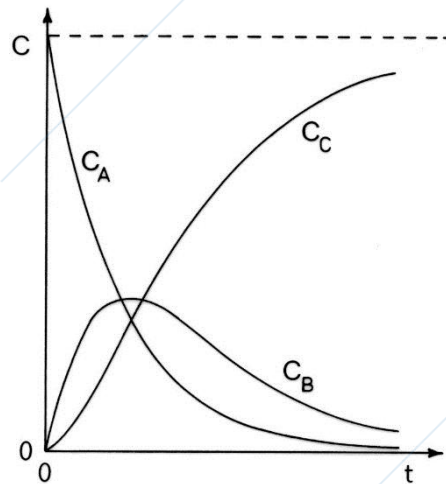
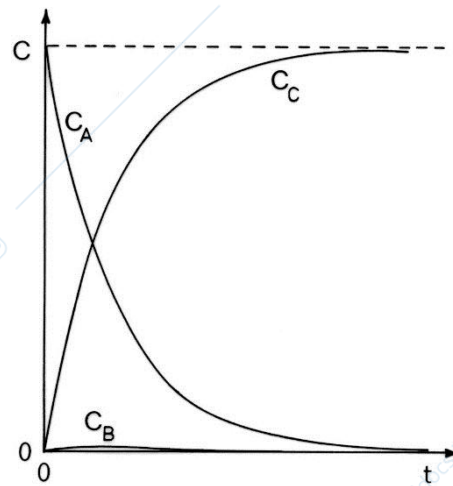
a) $k_2 \cong k_1$ b) $k_2 \gg k_1$

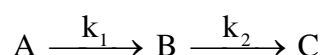
Figura 7 - Andamento, in funzione del tempo (t), di C_A , C_B e C_C per reazioni consecutive del primo ordine.

In queste condizioni si può assumere che la sua variazione nel tempo sia praticamente trascurabile, ovvero si può porre $dC_B/dt \cong 0$. Quest'ultima approssimazione prende il nome di approssimazione dello stato intermedio stazionario. Secondo tale approssimazione, o in tale ipotesi, nel caso di processi a più stadi particolarmente complessi che coinvolgano reazioni consecutive, la concentrazione molto piccola degli intermedi meno stabili, cioè di quegli intermedi che reagiscono con costanti cinetiche molto superiori a quella della loro formazione, viene assunta costante nel tempo. In pratica per un generico intermedio instabile I introdurre l'ipotesi dello stato intermedio stazionario significa assumere, come già detto per l'intermedio B, l'equazione:

$$dC_1/dt \cong 0$$

Questa approssimazione è utile in tutti quei processi a stadi successivi che comportano uno stadio lento seguito da stadi molto veloci. La velocità del processo in questa situazione è condizionata dallo stadio lento che è detto stadio determinante della velocità. Una caratteristica di questo approccio è rappresentata dal fatto che l'equazione cinetica relativa alla formazione dei prodotti finali contiene le costanti di velocità relative allo stadio lento e a quelli precedenti, ma non le costanti cinetiche degli stadi successivi.

Introducendo l'approssimazione dello stadio stazionario nello studio del processo:



approssimazione lecita solo se k_2 è molto maggiore di k_1 , si ottiene:

$$dC_B/dt = k_1 C_A - k_2 C_B \cong 0 \quad \text{ovvero} \quad k_1 C_A \cong k_2 C_B$$

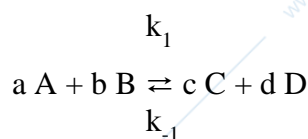
da cui:

$$C_B \cong (k_1/k_2) C_A$$

Come atteso, data la bassissima concentrazione di B, la velocità di formazione di C ($k_2 C_B$) coincide praticamente con la velocità di scomparsa di A ($k_1 C_A$).

REAZIONI OPPOSTE

Per una reazione limitata dalla reazione opposta:



la velocità complessiva è data dalla differenza tra la velocità del processo diretto e la velocità del processo inverso:

$$r = k_1 C_A^{n_A} C_B^{n_B} - k_{-1} C_C^{n_C} C_D^{n_D}$$

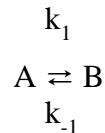
Partendo dai reagenti A e B in assenza di C e D, inizialmente si verifica il solo processo diretto essendo nulla la velocità della reazione inversa. Man mano che si accumulano i prodotti C e D, il processo inverso diviene più importante sino a che si giunge a una situazione di equilibrio dinamico per cui $r=0$, cioè:

$$k_1 (C_{A,eq})^{n_A} (C_{B,eq})^{n_B} = k_{-1} (C_{C,eq})^{n_C} (C_{D,eq})^{n_D}$$

$$K = k_1/k_{-1} = (C_{C,eq})^{n_C} (C_{D,eq})^{n_D} / (C_{A,eq})^{n_A} (C_{B,eq})^{n_B}$$

Se gli ordini di reazione coincidono con i coefficienti stechiometrici della reazione (cioè $n_A=a$; $n_B=b$; $n_C=c$; $n_D=d$), K coincide con la costante di equilibrio K_c della reazione in esame. Si raggiunge la stessa situazione di equilibrio se si parte dai reagenti C e D in assenza di A e B.

L'esempio più semplice di una reazione limitata dalla reazione opposta è dato da:



dove entrambi i processi sono del primo ordine.

L'equazione cinetica corrispondente è:

$$r = -dC_A/dt = dC_B/dt = k_1 C_A - k_{-1} C_B$$

Considerando le condizioni iniziali (per $t=0$, $C_A=C_A^\circ$ e $C_B=C_B^\circ$), si può scrivere:

$$-dC_A/dt = dx/dt = k_1(C_A^\circ - x) - k_{-1}(C_B^\circ + x)$$

dove x è l'avanzamento della reazione scritto in termini di concentrazione.

Quando si parte da A puro (con $C_B^\circ=0$) si ha:

$$dx/dt = k_1(C_A^\circ - x) - k_{-1}x$$

All'equilibrio $dx/dt=0$ e $k_{-1} = \frac{k_1(C_A^\circ - x_e)}{x_e}$

dove x_e è la concentrazione di equilibrio.

Sostituendo nell'equazione differenziale si ha:

$$dx/dt = k_1(C_A^\circ - x) - k_{-1}x = \frac{k_1(C_A^\circ - x_e)}{x_e} (x_e - x)$$

L'integrazione dell'equazione differenziale tra 0 e t porta alla relazione:

$$-\ln(x_e - x) = \frac{k_1 C_A^\circ}{x_e} t - \ln x_e$$

$$k_1 = \frac{x_e}{C_A^{\circ} t} \ln \frac{x_e}{x_e - x}$$

Effettuando misure sperimentali di x per vari tempi di reazione t e protraendo la reazione fino all'equilibrio, si può misurare anche x_e (la concentrazione di equilibrio) e quindi calcolare k_1 .

INFLUENZA DELLA TEMPERATURA SULLA VELOCITÀ DI REAZIONE

Sono note varie forme della velocità di reazione in funzione della variazione della temperatura.

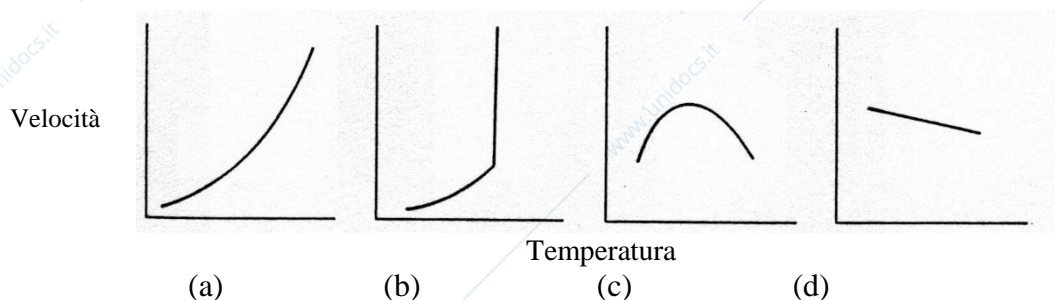
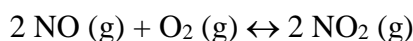


Figura 8 - Alcune tipiche variazioni della velocità di reazione in funzione della temperatura.

L'aumento esponenziale della velocità di reazione in funzione dell'aumento della temperatura (curva a) della Fig. 8 è la curva più tipica che si può incontrare in campo chimico e sarà discussa in dettaglio. La curva (b) della Fig. 8 rappresenta una reazione esplosiva (o a catena) in cui in corrispondenza della temperatura di ignizione si assiste ad un repentino aumento della velocità di reazione. La curva (c) della Fig. 8 è tipica delle reazioni enzimatiche in cui vi è una temperatura ottimale in cui la velocità di reazione è massima; superata questa temperatura alla quale $v = v_{\max}$, si assiste ad una progressiva diminuzione della velocità per vari motivi, ad esempio la denaturazione dell'enzima. La curva (d) della Fig. 8 mostra il caso di quelle reazioni in cui si osserva una velocità maggiore per temperature inferiori; ciò è tipico per quelle reazioni che decorrono con meccanismo complesso.

Il comportamento illustrato nelle curve (c) e (d) può destare sorpresa perché è usuale considerare che la velocità di una reazione chimica dipende da due grandezze: il numero di collisioni tra reagenti (per unità di tempo e per unità di volume) e la percentuale (o frazione) di collisioni attive utili per promuovere la formazione dei prodotti. Entrambe le grandezze sono attese aumentare all'aumentare della temperatura. È la natura complessa del meccanismo di reazione che giustifica il comportamento inatteso descritto dalle curve (c) e (d). Ad esempio, le reazioni catalizzate da catalizzatori naturali (enzimi) spiegano il comportamento descritto dalla curva (c): enzima nativo \rightarrow enzima denaturato. La denaturazione comporta un brusco abbassamento della velocità di reazione anche fino ad uno suo completo spegnimento.

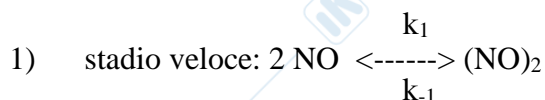
Il comportamento mostrato in (d) è noto solo per pochi sistemi. Si consideri come esempio la reazione di formazione di NO_2 a partire da NO e O_2 descritta dalla seguente equazione:



La legge cinetica seguita dalla reazione, derivante da osservazioni sperimentali, è la seguente:

$$\text{velocità} = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Il meccanismo coinvolge due stadi bimolecolari:



con K che ne regola l'equilibrio:

$$K = \frac{[(\text{NO})_2]}{[\text{NO}]^2}$$



La velocità complessiva della reazione ottenuta unendo le espressioni che descrivono gli stadi (1) e (2) è:

$$\text{velocità} = k_2 [(\text{NO})_2][\text{O}_2] = k_2 K [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

$$\text{velocità} = k_{\text{oss}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

dove $k_{\text{oss}} = k_2 \cdot K$

Occorre adesso considerare che la reazione di formazione di NO_2 è esotermica da sinistra a destra. Al crescere della temperatura, la diminuzione del valore di K (la costante che regola il primo equilibrio) supera l'aumento di k_2 (la costante cinetica dello stadio determinante la velocità di reazione) e per conseguenza si nota che in un certo intervallo di temperatura, la velocità di reazione complessiva diminuisce al crescere della temperatura.

L'andamento della curva (a) della Fig. 8 descrive le reazioni chimiche più comuni le cui velocità aumentano in modo esponenziale al crescere della temperatura. Nel 1889 il chimico e fisico svedese Svante August Arrhenius (1859 – 1927) osservando l'aumento esponenziale della velocità di molte reazioni chimiche all'aumentare della temperatura, intuì empiricamente che si poteva descrivere la dipendenza della velocità di molte reazioni chimiche dalla temperatura mediante la seguente equazione:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (\text{a})$$

dove:

k rappresenta la costante cinetica (le cui dimensioni dipendono dall'ordine di reazione); A è il fattore di frequenza o fattore pre-esponenziale e rappresenta la frequenza delle collisioni tra le molecole reagenti (termine dimensionato, con le stesse unità della costante cinetica); e E_a è l'energia di attivazione che rappresenta la quantità minima di energia necessaria per iniziare una reazione chimica (solitamente espressa in kcal/mole o in kJ/mole).

E_a e A sono indicati come i parametri di "attivazione" di una reazione chimica. Un elevato valore di E_a esprime un'elevata dipendenza della velocità di reazione dalla temperatura (forte dipendenza esponenziale, curva (a) di Fig. 8). Il valore della costante di velocità k risulta tanto più elevato quanto più alto è il valore di A e quanto più basso il valore di E_a . Tutto il fattore esponenziale dell'equazione (a), che assomiglia al fattore esponenziale presente nella legge di distribuzione di Boltzmann, rappresenta la frazione delle collisioni molecolari che hanno energia uguale o superiore all'energia di attivazione E_a . Il termine A rappresenta il valore

che assumerebbe la costante di velocità k per $T \rightarrow \infty$, oppure il valore che la costante di velocità assumerebbe in assenza di alcuna barriera energetica. Essendo il suo valore generalmente molto elevato, si preferisce spesso indicarne il logaritmo. Per quanto riguarda le unità di misura di A , esse sono uguali a quelle della costante cinetica, poiché il termine esponenziale è un numero puro adimensionale.

Il fattore di frequenza A , essendo legato alle collisioni molecolari, è poco dipendente dalla temperatura. Per un intervallo ΔT limitato ($\cong 50$ K), la variazione di A con la temperatura è trascurabile rispetto alla variazione del termine esponenziale per un pari aumento di temperatura; quindi per piccoli intervalli di temperatura si può considerare A costante.

L'equazione di Arrhenius scritta in forma logaritmica è lineare (b), da cui si può ottenere il valore dei parametri di attivazione (E_a e A) dal valore del coefficiente angolare ed intercetta della linea ottenuta riportando $\ln k$ vs. $1/T$ (Fig. 9):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (b)$$

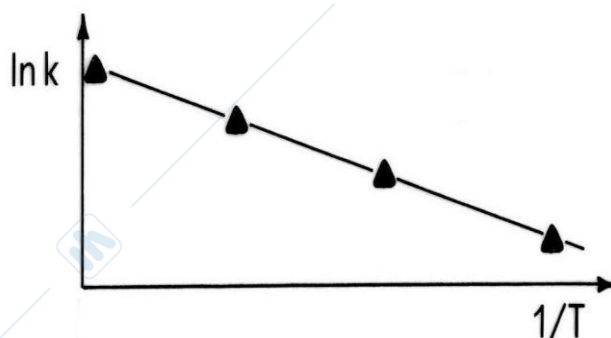


Figura 9 - Rappresentazione lineare della equazione di Arrhenius, che rappresenta la dipendenza della costante di velocità dalla temperatura, per l'ottenimento dei parametri di attivazione della reazione chimica.

In alternativa, se si conoscono le costanti cinetiche a due sole temperature k_1 e k_2 si ha:

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_1}$$

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_2}$$

si può scrivere:

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

anche dall'equazione (c) è possibile calcolare il valore di E_a una volta noti valori di k per due temperature oppure è possibile calcolare (e predire) il valore della costante cinetica ad una diversa temperatura, una volta noto il valore di E_a .

Le reazioni di equilibrio possono avere valori di E_a per la reazione diretta circa uguale o anche molto diversa a quella per la reazione inversa. In Fig. 10 è schematizzato come esempio

il diagramma energetico per una reazione di equilibrio esotermica. Si noti che mentre l'entalpia di reazione, ΔH_r , può assumere valori sia positivi sia negativi in funzione dell'esotermicità o endotermicità della reazione stessa, i valori di E_a sono sempre solo positivi.

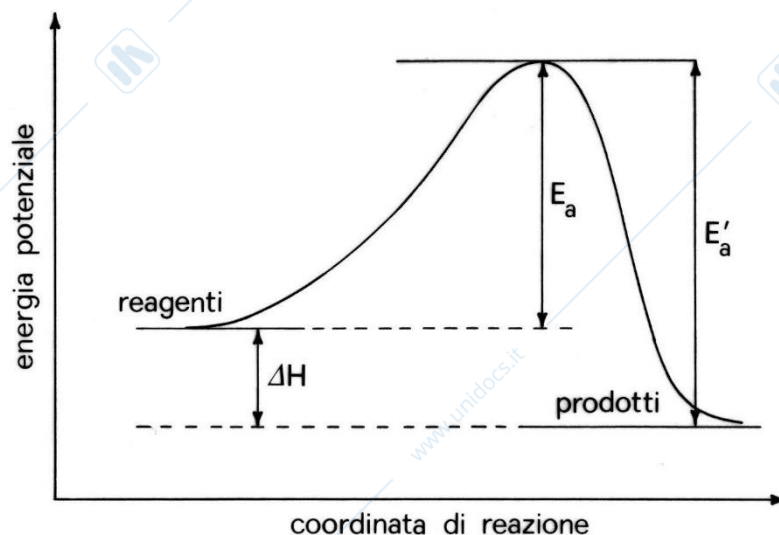


Figura 10 - Diagramma energetico dell'andamento di una reazione esotermica in cui sono mostrate le quote per ΔH_r (entalpia di reazione) e per i valori di energia di attivazione per la reazione diretta (E_a) e per la reazione inversa (E'_a). In ascissa è riportata la coordinata di reazione, cioè l'insieme dei moti, quali i cambiamenti delle distanze interatomiche e degli angoli di legame, che concorrono direttamente a formare i prodotti a partire dai reagenti.

Le reazioni molto spostate a destra possono avere un impedimento cinetico a decorrere all'indietro per un valore troppo elevato dell'energia di attivazione della reazione inversa (concetto di reazione possibile termodinamicamente ma cineticamente impedita).

L'equazione dedotta empiricamente da Arrhenius può trovare giustificazione teorica sulla base della teoria cinetica degli urti. Dal confronto fra il numero di urti tra due molecole che possono interagire in fase gassosa, calcolato secondo la teoria cinetica dei gas, ed il numero di molecole che effettivamente reagiscono nello stesso tempo, si nota che solo una frazione molto ridotta di urti è efficace agli effetti della reazione. Questo fatto può essere spiegato ammettendo che, all'atto dell'urto, solo le molecole con un'energia cinetica superiore a quella media alla temperatura in esame, abbiano la possibilità di reagire. Si può dimostrare che la frazione di molecole cui compete un'energia pari a, o maggiore di E_a è: $\exp(-E_a/RT)$. Se ora moltiplichiamo il termine esponenziale per il numero di collisioni molecolari che avvengono nell'unità di tempo, indicandole con Z , ed introducendo un fattore correttivo probabilistico, indicato con P , che tiene conto del fatto che gli urti tra le molecole con energia E_a , per essere efficaci, devono avvenire anche con una particolare orientazione delle molecole, si ottiene la possibilità di esprimere la velocità di reazione come:

$$\text{velocità} = P Z \exp(-E_a/RT)$$

Considerando una reazione bimolecolare che prevede l'urto tra le due molecole A e B, si ha:

$$\text{velocità} = k C_a C_b = P Z \exp(-E_a/RT)$$

poiché il numero di collisioni molecolari geometricamente utili ($P Z$) è proporzionale al prodotto ($C_a C_b$), cioè ($P Z = \text{cost } C_a C_b$), si può arrivare a scrivere:

$$k C_a C_b = \text{cost } C_a C_b \exp(-E_a/RT)$$

da cui si ottiene:

$$k = \text{cost } \exp(-E_a/RT)$$

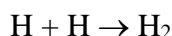
espressione del tutto simile a quella (a).

Si è così razionalizzata l'equazione empirica di Arrhenius, la cui validità è del tutto generale per le reazioni elementari che decorrono con meccanismo semplice.

LE SUPERFICI DI ENERGIA POTENZIALE

Per discutere in modo più dettagliato l'energia di attivazione occorre avere qualche nozione più approfondita sull'energetica di reazione.

Consideriamo una tra le reazioni più semplici, la combinazione di due atomi di idrogeno per formare la molecola biatomica:



Dal punto di vista energetico, si può descrivere la reazione dal punto di vista della sua energia potenziale in funzione della distanza internucleare tra i due atomi che si avvicinano (Fig. 11).

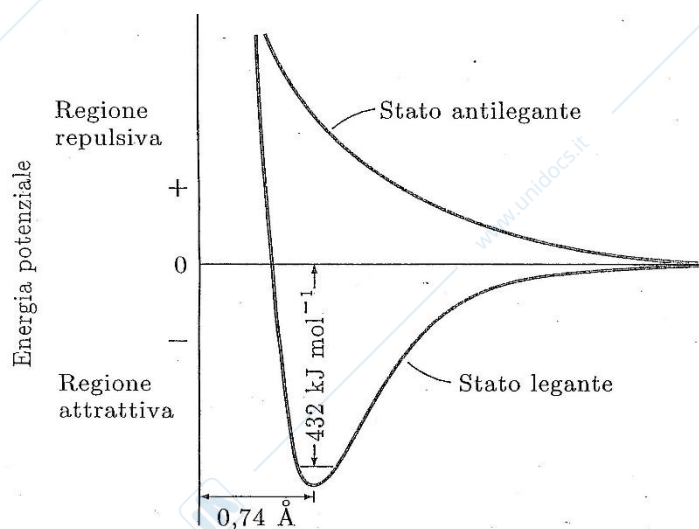
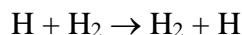


Figura 11 – Curva dell'energia potenziale per la molecola H₂ in funzione della distanza internucleare dei due atomi che si avvicinano.

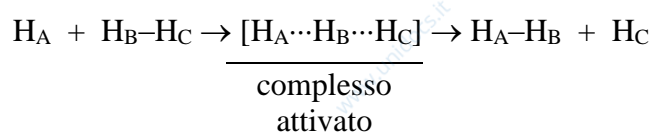
Seguendo la curva che descrive l'energia di interazione degli orbitali leganti, si osserva un minimo di energia potenziale ben marcato a una distanza internucleare di 0,74 Å. Il segmento orizzontale nella regione del minimo rappresenta il livello energetico vibrazionale più basso della molecola (energia di punto zero). Le due intercette di questa linea con la curva ascendente e discendente indicano la lunghezza di legame minima e massima durante la vibrazione.

In realtà, i diagrammi di energia potenziale per le reazioni e sistemi reagenti comuni sono enormemente più complessi.

Per la sua semplicità è molto studiata la reazione di scambio tra l'idrogeno atomico e la molecola di idrogeno, descritta dall'equazione sotto riportata:



Si noti che anche per un sistema così semplice si ha bisogno di un grafico a quattro dimensioni che descrive la variazione dell'energia in funzione di tre lunghezze di legame o di due lunghezze di legame ed un angolo di legame. Semplificando il problema, si può utilizzare solo un diagramma tridimensionale (specificando solo due lunghezze di legame ed assumendo che la configurazione ad energia più bassa sia lineare). La reazione può essere allora rappresentata come:



Il diagramma risultante, chiamato superficie di energia potenziale (Fig. 12 a), è una mappa dei contorni delle energie potenziali corrispondenti a vari differenti valori di r_{AB} e r_{BC} , che sono le distanze di separazione tra gli atomi $\text{H}_A\text{-H}_B$ e $\text{H}_B\text{-H}_C$.

Dal punto di vista cinetico, la reazione può procedere lungo un cammino qualsiasi, ma ce n'è uno che richiede la quantità minima di energia. Il sistema evolve allora lungo questo percorso, passando per un primo avvallamento per arrivare al "punto di sella" che è il luogo in cui esiste il complesso attivato e poi evolvere attraverso un secondo avvallamento. Questo percorso viene rappresentato in un grafico dell'energia potenziale in funzione della coordinata di reazione, che descrive la posizione degli atomi durante lo svolgimento della reazione (Fig. 12 b).

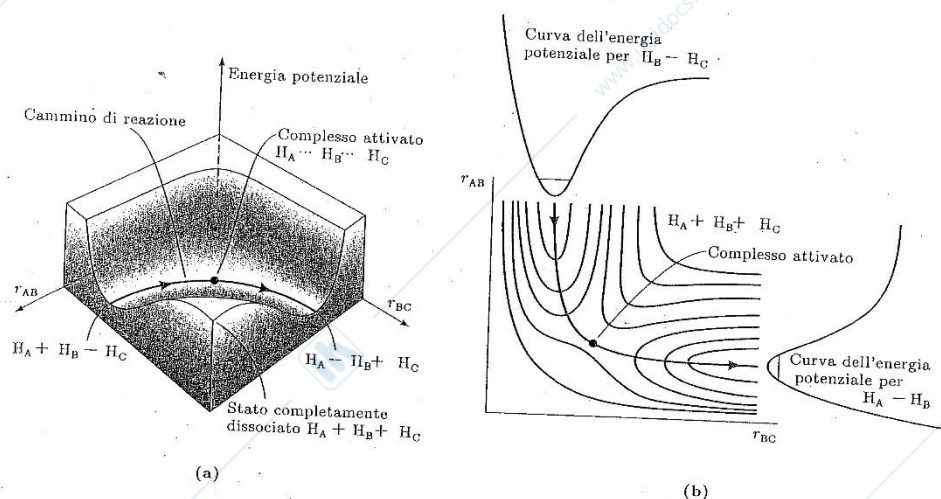


Figura 12 – La reazione $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$. (a) Superficie dell'energia potenziale. (b) Diagramma dei contorni della superficie di energia potenziale.

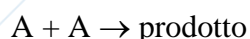
Per reazioni complesse, questi grafici sono in grado di dare solo una descrizione qualitativa del percorso della reazione a causa della complessità dei sistemi coinvolgenti molecole multinucleari.

Nei casi semplici, come per la reazione $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$, la stretta corrispondenza tra i valori dell'energia di attivazione calcolata e quella misurata (36.8 kJ/mol) è una convalida del modello proposto che assume il percorso reattivo mostrato in Fig. 12. Se la reazione procedesse lungo un diverso percorso, ad esempio che implica la dissociazione della molecola di H_2 e la sua successiva ricombinazione, sarebbe richiesta un'energia di attivazione pari a 432 kJ/mol (molto diversa da quella sperimentale).

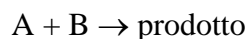
LE TEORIE DELLA VELOCITÀ DI REAZIONE

La cinetica chimica è sicuramente una scienza empirica che si basa su osservazioni ed esperimenti ma è anche possibile predire la velocità di reazione mediante opportune teorie. Due importanti teorie sono la teoria delle collisioni e la teoria dello stato di transizione.

La teoria delle collisioni poggia le sue basi nella teoria cinetica dei gas; si applica, nella sua forma più semplice, solo alle reazioni bimolecolari in fase gassosa:



Si consideri Z_{AA} uguale al numero delle collisioni binarie tra atomi considerati come sfere rigide, espresse per unità di volume e per unità di tempo, o si consideri Z_{AB} per esprimere il numero di collisioni per la reazione:



se tutte le collisioni fossero efficaci al 100% (cioè a seguito di ogni collisione binaria si formasse il prodotto) la velocità di reazione sarebbe uguale a Z_{AA} o Z_{AB} . Questo risultato non lo si ottiene mai sperimentalmente. Si deve introdurre un fattore aggiuntivo che corregge e abbassa il numero di collisioni efficaci rispetto al valore di Z_{AA} o Z_{AB} , questo termine contiene l'energia di attivazione.

$$k = Z_{AA} \exp(-E_a/RT) \quad \text{oppure} \quad k = Z_{AB} \exp(-E_a/RT)$$

Operando in tal modo, la teoria delle collisioni predirebbe ancora valori delle costanti cinetiche k con deviazioni significative rispetto ai valori sperimentali. In particolare, le costanti cinetiche calcolate tendono ad essere più elevate rispetto a quelle sperimentali di un fattore 10^6 o più. La ragione è che non si può contare come efficace ogni collisione sufficientemente energetica. In realtà, anche se è disponibile tutta l'energia necessaria, gli atomi devono avvicinarsi gli uni agli altri nel modo corretto perché avvenga la reazione con formazione del prodotto. Si deve pertanto introdurre un nuovo fattore, il fattore di probabilità o fattore sterico, indicato con P :

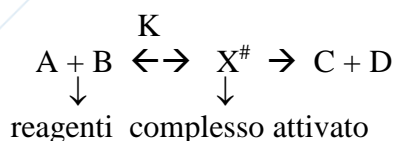
$$k = Z_{AA} P \exp(-E_a/RT) \quad \text{oppure} \quad k = Z_{AB} P \exp(-E_a/RT)$$

La teoria dello stato di transizione nasce cercando di superare alcuni seri inconvenienti della teoria delle collisioni che poggiando sulla teoria cinetica dei gas, assume che le specie reagenti siano sfere rigide ignorando completamente la struttura delle molecole. Perciò essa non

riesce a tener conto in modo soddisfacente del fattore di probabilità a livello molecolare, e senza la meccanica quantistica non riesce a calcolare l'energia di attivazione.

Il chimico americano Henry Eyring (1901 - 1981) sviluppò un diverso approccio (anni '30) per fornire una migliore comprensione della cinetica delle reazioni chimiche su scala molecolare. Tale approccio permette di calcolare la costante cinetica con notevole accuratezza.

Il punto di partenza della teoria dello stato di transizione è simile a quello della teoria delle collisioni: per dar luogo ai prodotti, gli atomi (o molecole) devono collidere tra loro. A seguito di una collisione bimolecolare tra i reagenti (A e B) si forma un nuovo "gruppo" di atomi che comincia ad assumere la configurazione elettronica e nucleare caratteristica dei prodotti (C e D) ma in cui non si riconoscono più i reagenti e non si riconoscono ancora pienamente i prodotti (C e D). Durante la formazione di questa nuova entità, l'energia potenziale si innalza verso un massimo ed il "gruppo" di atomi che corrisponde alla regione nell'intorno del massimo prende il nome di complesso attivato (X^\ddagger). Il complesso attivato è un intermedio non stabile e non isolabile, sempre nell'atto di decomporsi. In tale complesso, gli atomi (o molecole) reagenti si sono avvicinati così tanto ed hanno subito una tale distorsione che diventa sufficiente un'ulteriore minima distorsione (di un angolo o di una distanza di legame) a sospingerli nella direzione dei prodotti. Tale configurazione è chiamata stato di transizione della reazione. Al di là del massimo l'energia potenziale diminuisce mentre il gruppo di atomi si riorganizza per raggiungere il valore di energia potenziale caratteristico dei prodotti. Ciò può essere illustrato dalla reazione:



Assunzione fondamentale della teoria dello stato di transizione è che i reagenti siano sempre in rapido pre-equilibrio con X^\ddagger .

Nonostante l'equilibrio tra i reagenti ed il complesso attivato non sia di tipo convenzionale, si può sempre scrivere la costante di equilibrio K^\ddagger come:

$$K^\ddagger = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]}$$

Il complesso attivato si avvicina allo stato di transizione con il suo moto simil-vibrazionale di frequenza ν e può dare origine ai prodotti se attraversa lo stato di transizione. Non tutte le oscillazioni lungo la coordinata di reazione fanno passare il complesso attivato per lo stato di transizione (ad esempio ci possono essere rotazioni con effetto centrifugo che demoliscono il complesso, ecc.). Si deve allora supporre che la frequenza di attraversamento dello stato di transizione da parte del complesso attivato sia proporzionale solo alla frequenza vibrazionale lungo la coordinata di reazione, tale da poter scrivere:

$$k^\ddagger = \kappa \nu$$

dove k^\ddagger è la costante di velocità per la formazione del complesso attivato; κ è il coefficiente di trasmissione (in assenza di dati in contrario si ammette che κ sia uguale a 1); e ν è la frequenza di vibrazione del complesso attivato nel grado di libertà che porta alla formazione dei prodotti.

La velocità della reazione è uguale alla concentrazione del complesso attivato alla sommità della barriera energetica moltiplicata per la frequenza di attraversamento della barriera stessa, v :

$$\text{velocità} = v [X^\ddagger]$$

per esprimere la concentrazione del complesso attivato si sfrutta l'equilibrio in cui è coinvolto.

$$\text{velocità} = v K^\ddagger [A][B]$$

Da un punto di vista cinetico classico, la velocità della reazione k può essere anche scritta come:

$$\text{velocità} = k [A][B]$$

ne consegue che:

$$k = v K^\ddagger$$

La nostra capacità di calcolare k (il valore della costante di velocità) dipende dalla nostra capacità di valutare sia v sia K^\ddagger . Per far ciò dobbiamo ricorrere a nozioni di termodinamica statistica.

La termodinamica statistica ci dice che si può esprimere la costante di equilibrio reagenti-complesso attivato K^\ddagger , come:

$$K^\ddagger = (k_B T / h \nu) \bar{K}^\ddagger$$

dove \bar{K}^\ddagger rappresenta la costante di equilibrio reagenti-complesso attivato relativa a tutti i gradi di libertà del sistema meno uno, cioè quello connesso con la vibrazione nel complesso attivato lungo la coordinata di reazione. Tale grado di libertà che è la vibrazione che porta il complesso attivato X^\ddagger verso lo stato di transizione è caratterizzato dal termine:

$$\nu = \frac{k_B T}{h}$$

dove h è la costante di Planck e k_B è la costante di Boltzmann. L'espressione scritta indica che quando l'energia termica ($k_B T$) è confrontabile con l'energia vibrazionale ($h \nu$) il complesso attivato può trasformarsi nei prodotti.

A questo punto, combinando le due ultime equazioni scritte, si ottiene l'equazione di Eyring:

$$k = \frac{k_B T}{h} \bar{K}^\ddagger (M^{1-m})$$

dove, per rendere dimensionalmente uguali le unità su entrambi i membri dell'equazione si aggiunge il termine (M^{1-m}) in cui "M" è la molarità e "m" la molecolarità della reazione. Infatti la costante di velocità potrebbe essere espressa con unità diverse a seconda dell'ordine globale di reazione.

Ad esempio per una reazione unimolecolare: $m = 1$ e ($M^{1-1} = 1$), e allora k è espressa in t^{-1} (costante di velocità di primo ordine) ed ha le stesse unità di $\frac{k_B T}{h}$ e cioè s^{-1} . Per reazioni

bimolecolari, $m = 2$ e il membro a destra ha le unità ($M^{1-2} = M^{-1}s^{-1}$) che sono le unità della costante cinetica del secondo ordine.

La costante \bar{K}^\ddagger di equilibrio può essere calcolata da proprietà fisiche fondamentali, come le lunghezze di legame, le masse atomiche, e le frequenze vibrazionali dei reagenti A e B e del complesso attivato X^\ddagger (seguendo i principi della termodinamica statistica). Seguendo questo approccio (chiamato teoria della velocità assoluta) è quindi possibile calcolare il valore di \bar{K}^\ddagger dalle proprietà molecolari assolute o fondamentali delle molecole. Ciò è sempre possibile per i reagenti mentre diventa di una certa difficoltà per quanto concerne il complesso attivato, X^\ddagger . Solamente in alcuni casi si conosce qualche cosa della struttura del complesso attivato. Si può però applicare un metodo più generale, empirico, che si esprime attraverso funzioni termodinamiche per esprimere il processo di attivazione della reazione.

FORMULAZIONE TERMODINAMICA DELLA TEORIA DELLO STATO DI TRANSIZIONE

La costante di velocità sopra espressa è legata a \bar{K}^\ddagger , come sopra riportato. Se si accetta di considerare \bar{K}^\ddagger come una costante di equilibrio, essa può essere collegata alle proprietà termodinamiche della reazione, in particolare all'energia libera standard di reazione (energia di Gibbs di attivazione, ΔG^\ddagger). È quindi valida la definizione seguente:

$$\Delta G^\ddagger = G^\circ_{(\text{complesso attivato})} - G^\circ_{(\text{reagenti})}$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \bar{K}^\ddagger$$

$$\bar{K}^\ddagger = \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$$

La costante cinetica può allora essere scritta anche come:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} (M^{1-m})$$

Il termine $\frac{k_B T}{h}$ è indipendente dalla natura delle molecole reagenti A e B e quindi la velocità di qualsiasi reazione ad una data temperatura è determinata da ΔG^\ddagger .

Inoltre, dato che $G = H - TS$, l'energia di Gibbs di attivazione si può suddividere in entropia di attivazione, ΔS^\ddagger , e in entalpia di attivazione, ΔH^\ddagger scrivendo:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

e quindi la costante cinetica può essere scritta come:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/RT} (M^{1-m})$$

Se i reagenti sono atomi o molecole semplici, nel complesso attivato viene ridistribuita tra i vari gradi di libertà un'energia relativamente piccola e quindi ΔS^\ddagger avrà un valore piccolo positivo o negativo.

Se nella reazione sono interessate molecole complesse, ΔS^\ddagger assumerà un valore grande positivo o negativo.

L'entalpia molare standard ΔH^\ddagger è strettamente collegata alla rottura e alla formazione dei legami nella generazione del complesso attivato. Più basso è il valore di ΔH^\ddagger più veloce è la cinetica. Ciò fa intuire che ΔH^\ddagger abbia lo stesso significato di E_a . In particolare, per reazioni in soluzione si può dimostrare che $E_a = \Delta H^\ddagger + RT$ e più in generale: $E_a = \Delta H^\ddagger + 2 RT$.

In alternativa, l'equazione che fornisce la costante di velocità può anche essere scritta in forma logaritmica:

$$\ln(k/T) = \ln(k_B/h) + \Delta S^\ddagger/R - (\Delta H^\ddagger/R)(1/T)$$

se ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger si mantengono costanti al variare della temperatura (per piccole variazioni di temperatura, circa 50 K), riportando in grafico $\ln(k/T)$ in funzione di $1/T$ si ottengono andamenti lineari con pendenza negativa. Dai valori numerici di pendenza e intercetta, si possono calcolare ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger .

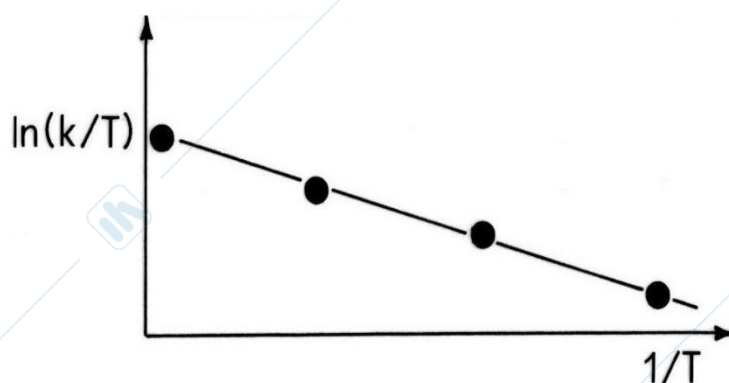


Figura 13 - Rappresentazione lineare dell'equazione di Eyring, per l'ottenimento dei parametri di attivazione: entalpia di attivazione, ΔH^\ddagger , e entropia di attivazione, ΔS^\ddagger .

Catalisi

Secondo la definizione comunemente accettata un catalizzatore è una sostanza che influenza la velocità di una reazione chimica senza subire permanentemente essa stessa variazioni di natura chimica. In altri termini questa sostanza capace di influire sulla velocità di reazione viene ritrovata alla fine della reazione nella stessa quantità e forma che aveva all'inizio.

Questa definizione non distingue tra sostanze che accelerano e sostanze che rallentano una reazione; le sostanze del secondo tipo sono dette “catalizzatori negativi” o, più comunemente, “inibitori”; spesso la loro azione non è diretta e consiste nel bloccare l'azione di “catalizzatori positivi”. Ad esempio, per stabilizzare il perossido di idrogeno (acqua ossigenata), si aggiungono ad esso piccole quantità di acido polimetafosforico: questo acido blocca l'attività catalitica di decomposizione dovuta a ioni di metalli pesanti eventualmente presenti, come Fe^{2+} , dando luogo con questi a sali complessi assolutamente privi di attività catalitica.

Spesso si parla di “quantità catalitica” riferendosi alla piccola quantità di catalizzatore aggiunto ad una miscela di reazione sufficiente ad accelerare la reazione stessa. Questa espressione è valida per catalizzatori di elevata attività e che effettivamente rispettano la definizione data, secondo cui non si ha diminuzione della quantità di catalizzatore durante la reazione.

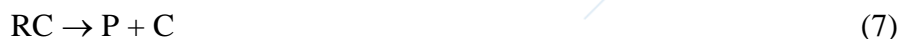
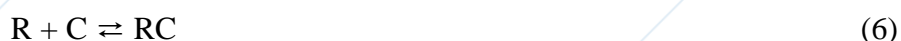
Generalmente vengono impiegate in quantità catalitica anche sostanze, dette “iniziatori” o “sensibilizzatori”, che svolgono la loro attività solo nello stadio iniziale della reazione. Questa procede poi senza più l'intervento dell'iniziatore, il quale pertanto non può essere considerato un vero e proprio catalizzatore.

È importante puntualizzare che un catalizzatore ha influenza solamente sulla velocità di una reazione e non sposta l'equilibrio termodinamico di questa. Si consideri ad esempio la generica reazione:



Un catalizzatore agisce allo stesso modo sulla reazione diretta e su quella inversa, permettendo un più veloce raggiungimento delle condizioni di equilibrio. Le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti all'equilibrio sono però le stesse sia in presenza del catalizzatore che in sua assenza. È quindi impossibile trovare un catalizzatore che permetta di far reagire A con B per ottenere C e D, se le concentrazioni di equilibrio dei secondi sono praticamente trascurabili rispetto a quelle dei primi. In questo caso la reazione si dice sfavorita termicamente.

Il meccanismo attraverso il quale agisce un catalizzatore comporta sempre la formazione di qualche specie chimica intermedia. Per molte reazioni si ha la formazione di complessi di addizione tra catalizzatore e reagente e il meccanismo di reazione può essere così schematizzato:



dove con R è indicato il reagente, con C il catalizzatore, con RC il complesso di addizione e con P il prodotto.

Procedendo per questa via, anziché per quella diretta seguita in assenza di catalizzatore ($R \rightarrow P$), la reazione è facilitata, poiché nel primo caso le barriere energetiche che i reagenti devono superare per reagire sono inferiori a quelle da superare nel secondo. Questa situazione è qualitativamente schematizzata in Fig.14, dove sono indicati i livelli energetici del reagente R, del prodotto P e del complesso RC, e le barriere energetiche che devono essere superate nella reazione diretta in assenza di catalizzatore, ΔE_d , e nei due stadi (6) e (7) attraverso cui si svolge la reazione in presenza di catalizzatore, $\Delta E_c'$ e $\Delta E_c''$. Non sempre il meccanismo attraverso cui agiscono i catalizzatori può essere interpretato in modo così semplice. Oltre ad abbassare le barriere energetiche, il catalizzatore può agire sul termine entropico della reazione, ($\Delta S^\ddagger =$ entropia di attivazione) aumentandolo, ciò grazie alla capacità di creare complessi e addotti di addizione con i reagenti o gli intermedi stabili. Basandosi sulle stesse considerazioni, il catalizzatore può agire sul termine A (fattore preesponenziale) dell'equazione di Arrhenius.

Nello studio della catalisi si usa distinguere tra catalisi "omogenea" ed "eterogenea", a seconda che i reagenti ed il catalizzatore siano in un'unica fase (ad esempio, tutti disciolti in un'unica soluzione) oppure in fasi differenti (ad esempio, reagenti gassosi e catalizzatore solido).

CATALISI OMOGENEA

Nella catalisi omogenea la velocità di reazione dipende dalla concentrazione del catalizzatore nella fase liquida o gassosa nella quale si trovano anche i reagenti. Molto spesso la dipendenza è di tipo lineare, come in Fig.15, dove la retta (a) si riferisce ad una reazione in grado di procedere anche in assenza di catalizzatore, mentre nel caso (b) la reazione in assenza di catalizzatore ha velocità praticamente nulla. L'andamento lineare della velocità di reazione con la concentrazione del catalizzatore [C] significa che la costante di velocità k dipende da tale concentrazione secondo l'espressione:

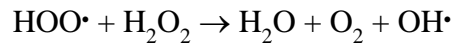
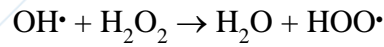
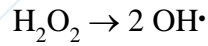
$$k = k_0 + k_1[C]$$

Il valore di k_0 è nullo se la reazione non avviene senza il catalizzatore. Se sono presenti più catalizzatori (ad esempio C_1, C_2, C_3), ognuno di essi dà il proprio contributo:

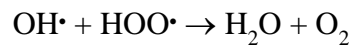
$$k = k_0 + k_1[C_1] + k_2[C_2] + k_3[C_3]$$

Nel campo della catalisi omogenea in soluzione, grande importanza hanno la catalisi acido-basica e la catalisi enzimatica. Vi sono inoltre molte reazioni anche di interesse industriale catalizzate da ioni metallici e da complessi di metalli di transizione.

Un esempio di reazione catalitica omogenea è la decomposizione dell'acqua ossigenata. La reazione, in assenza di catalizzatore, segue il seguente meccanismo che prevede la formazione di radicali liberi:



Questi stadi sono accompagnati da reazioni di ricombinazione dei radicali, come ad esempio:



La prima reazione è lo stadio lento del processo e ne determina la velocità globale. Senza catalizzatori e senza un sufficiente riscaldamento, la reazione ha una velocità molto bassa e l'acqua ossigenata è abbastanza stabile. La presenza di ioni di certi metalli, come Fe^{2+} , favorisce invece la formazione dei radicali ed accelera moltissimo il processo anche a bassa temperatura.

Le reazioni catalizzate seguono un profilo energetico differente (più favorevole) rispetto all'analogia reazione non catalizzata

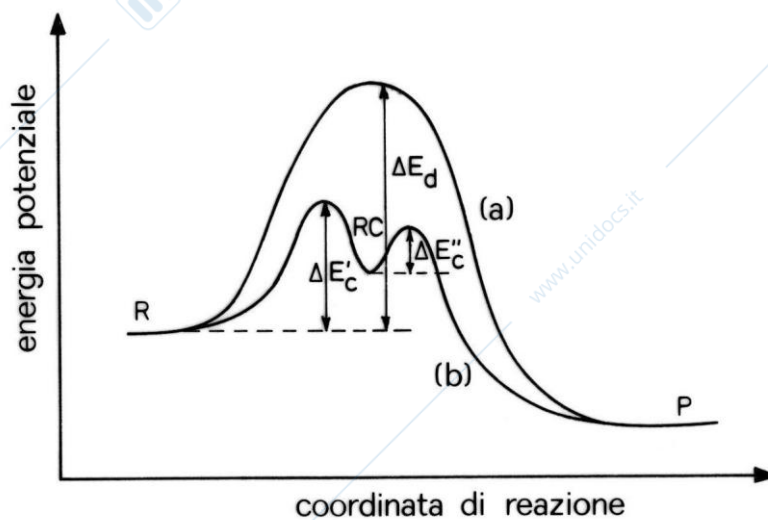


Figura 14 - Andamento dell'energia potenziale in assenza, curva (a), ed in presenza, curva (b), di catalizzatore.

La velocità di reazione in generale aumenta linearmente all'aumentare della concentrazione di catalizzatore.

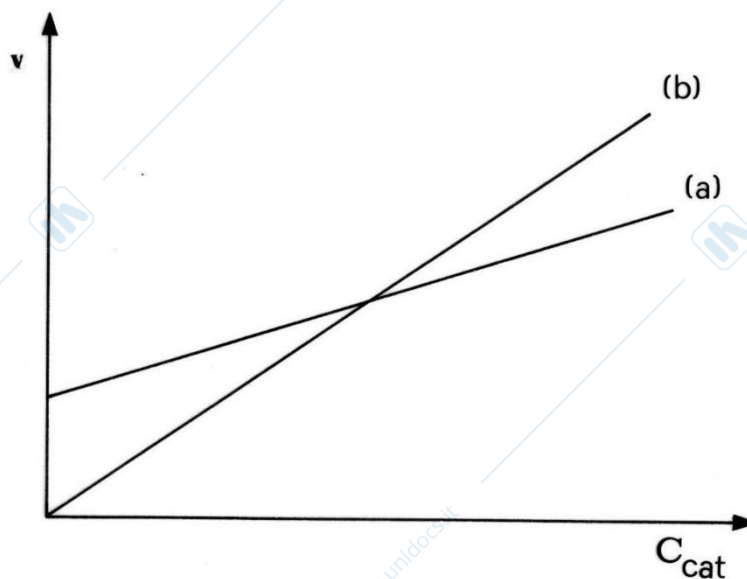


Figura 15 - Dipendenza schematica della velocità di reazione (v) dalla concentrazione del catalizzatore (C_{cat}). La retta (a) rappresenta una reazione capace di procedere anche senza l'ausilio di un catalizzatore, mentre la (b) esprime l'andamento di una reazione che in assenza di catalizzatore ha velocità di reazione in pratica nulla.

Catalisi acido-basica

Dato il grandissimo numero di reazioni catalizzate dagli acidi e dalle basi, questo tipo di catalisi omogenea è di gran lunga il più comune.

Quando l'effetto catalitico è dovuto solo agli ioni ossonio (H_3O^+) o idrossido (OH^-) presenti nella soluzione, la catalisi viene detta acida o basica "specifica". Un esempio tipico è l'idrolisi degli esteri di acidi carbossilici in soluzione acquosa con acidi forti. La reazione è catalizzata dagli ioni H_3O^+ e procede secondo il seguente schema, in cui l'estere considerato è l'acetato di etile (per semplicità si indica H^+ anziché H_3O^+):

La velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione dell'estere: $v = k[\text{estere}]$ e la costante di velocità è proporzionale alla concentrazione degli ioni H_3O^+ :

$$k = k_H^+ [H_3O^+]$$

Quando una reazione subisce catalisi acida e basica specifica, l'espressione generale della costante di velocità è:

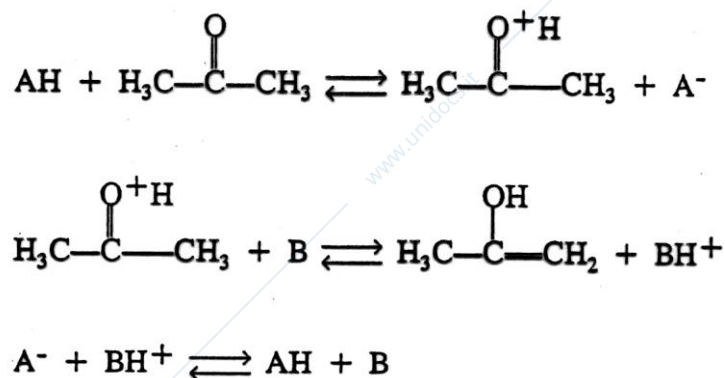
$$k = k_0 + k_H^+ [H_3O^+] + k_{OH^-} [OH^-]$$

Quando, oltre agli ioni ora considerati, sono presenti in soluzione e fungono da catalizzatori per una certa reazione anche altri acidi o basi, la catalisi viene detta acida o basica

“generale”. Secondo la definizione di Brønsted, si considera acido qualunque sostanza in grado di cedere protoni e base qualunque sostanza in grado di riceverli.

Si possono avere diversi tipi di meccanismo per la catalisi acido-basica generale. Nella maggior parte di questi il primo stadio è il trasferimento di un protone dall'acido al reagente nella catalisi acida o dal reagente alla base nella catalisi basica.

Un esempio di catalisi acida generale si ha nella trasformazione dell'acetone dalla sua forma chetonica alla sua forma enolica. La reazione segue il seguente meccanismo in cui intervengono un generico acido AH e una generica base B:



Per reazioni che seguono un meccanismo di questo tipo, possono agire come base lo stesso solvente, ad esempio l'acqua, o la base coniugata A^- dell'acido.

Esistono delle relazioni, dette “relazioni di Brønsted”, che correlano l'attività catalitica di un acido o di una base alla sua forza: ciò è possibile poiché ambedue queste caratteristiche degli acidi e delle basi sono legate alla loro capacità di cedere o accettare protoni.



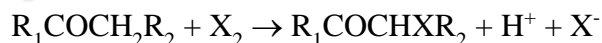
Spiegazione esperienze cinetiche e Condizioni sperimentali



ALOGENAZIONE DI CHETONI

CINETICA E MECCANISMO DELLA REAZIONE

La reazione di alogenazione di chetoni decorre in soluzione acida acquosa secondo la stechiometria:



Nella determinazione della velocità di reazione in soluzione acida si osserva che essa è sostanzialmente indipendente dalla concentrazione e dalla natura dell'alogeno e che dipende linearmente dalla concentrazione del chetone e dell'acido.

La prima osservazione fa pensare ad un meccanismo a più stadi, il più lento dei quali non è l'attacco dell'alogeno ma uno ad esso precedente. Poiché si è notato che la reazione procede anche in assenza di acidi nel caso di chetoni per i quali l'equilibrio cheto-enolico è spostato verso la forma enolica (per esempio, i composti betadicarbonilici), è ragionevole ipotizzare che lo stadio lento coinvolga la formazione dell'enolo catalizzata da acidi. La reazione presenta quindi un tipico esempio di catalisi acido-base.

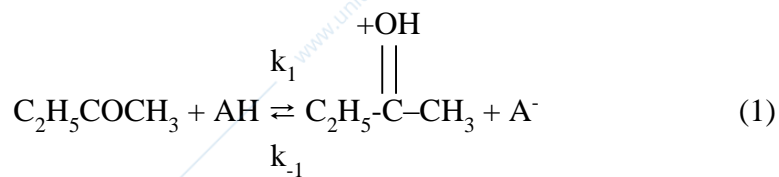
In questo tipo di catalisi nell'ambiente di reazione sono generalmente presenti:

- un substrato S, su cui agisce l'acido, ed il suo acido coniugato SH^+ ovvero un substrato SH, su cui agisce la base, e la sua base coniugata S^- ;
- un acido generico AH e la sua base coniugata A^- ;
- una base generica B ed il suo acido coniugato BH^+ .

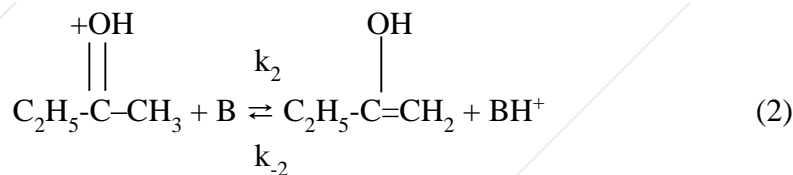
A e B possono coincidere.

Quando il substrato S è costituito da piccoli chetoni quali acetone, metiletilchetone, il

meccanismo proposto per l'alogenazione comporta i seguenti stadi, come mostrato per esempio nel caso del metiletilchetone:



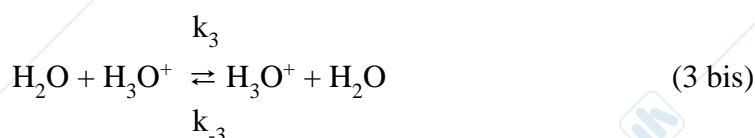
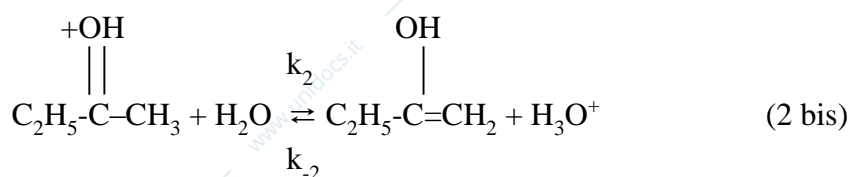
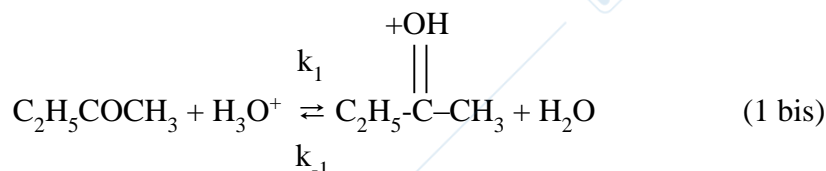
dove AH è l'acido che agisce da catalizzatore. Lo ione $C_2H_5-\overset{+OH}{\underset{||}{C}}-CH_3$, una volta formatosi, cede un protone alla base B presente in soluzione, dando luogo alla forma enolica del chetone:



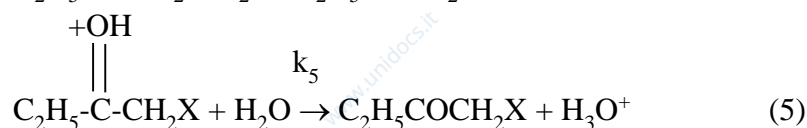
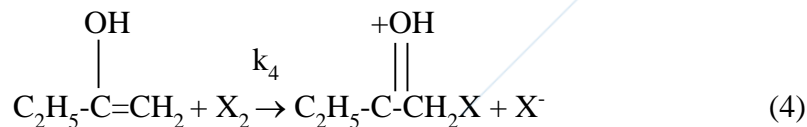
Contemporaneamente si instaura il seguente equilibrio:



In soluzione acquosa contenente acido cloridrico (acido forte), si ha $AH = BH^+ = H_3O^+$ e $A^- = B = H_2O$. Pertanto, in queste condizioni, i primi tre stadi possono essere così riscritti:



L'equilibrio (1 bis) si instaura velocemente, mentre la reazione (2 bis) è lo stadio lento del processo. Seguono le reazioni veloci:



Si noti che, oltre ad essere $k_4 \gg k_2$, si ha anche $k_4 \gg k_5$.

Indicando con C_C la concentrazione del chetone, con C_{C^+} la concentrazione della

specie protonata $C_2H_5-\overset{\overset{+OH}{||}}{C}-CH_3$, con C_E la concentrazione dell'enolo $C_2H_5-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=CH_2$ e con C_{X_2} la concentrazione dell'alogeno, si può esprimere la velocità globale di reazione in termini di velocità di scomparsa dell'alogeno come:

$$r = -dC_{X_2}/dt = k_4 C_E C_{X_2} \quad (6)$$

e la velocità di accumulo dell'enolo come:

$$dC_E/dt = k_2 C_{C^+} - k_{-2} C_E C_{H_3O^+} - k_4 C_E C_{X_2} \quad (7)$$

dove k_2 congloba la concentrazione dell'acqua.

Lo stadio (4), come già detto, è molto veloce, per cui il chetone in forma enolica è presente in soluzione a concentrazioni molto basse. Ritenendo valida l'ipotesi dello stato intermedio stazionario applicata all'enolo E, si pone $dC_E/dt \cong 0$ e, ricordando la (7), si ottiene:

$$C_E = \frac{k_2 C_{C^+}}{k_{-2} C_{H_3O^+} + k_4 C_{X_2}} \quad (8)$$

Sostituendo la (8) nella (6) si ricava:

$$r = -\frac{dC_{X_2}}{dt} = \frac{k_2 k_4 C_{C^+} C_{X_2}}{k_{-2} C_{H_3O^+} + k_4 C_{X_2}} \quad (9)$$

Essendo $k_{-2} \ll k_4$, se le condizioni sperimentali consentono di considerare:

$$k_{-2} C_{H_3O^+} \ll k_4 C_{X_2} \quad (10)$$

si ottiene:

$$r = -dC_{X_2}/dt = k_2 C_{C^+} \quad (11)$$

La concentrazione della specie C_{C^+} può essere ricavata dalla costante di equilibrio della reazione (1 bis):

$$K_1 = k_1/k_{-1} = \frac{C_{C^+}}{C_C C_{H_3O^+}} \quad (12)$$

dove si è conglobata la concentrazione dell'acqua nella costante di velocità k_{-1} . Si ottiene così:

$$C_{C^+} = K_1 C_C C_{H_3O^+} \quad (13)$$

Pertanto la velocità globale di reazione risulta:

$$r = -dC_{X_2}/dt = K_1 k_2 C_C C_{H_3O^+} = k C_C C_{H_3O^+} \quad (14)$$

dove k rappresenta la costante cinetica sperimentale (di secondo ordine). In base al meccanismo proposto, la velocità di reazione risulta indipendente dalla concentrazione e dalla natura dell'alogeno e dipendente, in maniera direttamente proporzionale, dalla concentrazione del chetone e dell'acido.

L'acido cloridrico agisce da catalizzatore e la sua concentrazione non cambia nel corso della reazione, ma l'acidità della soluzione non rimane rigorosamente costante in quanto si forma dell'acido bromidrico. Tuttavia, se la quantità di alogeno che reagisce è piccola, la quantità di acido che si forma è trascurabile. Se si opera in forte eccesso sia di acido cloridrico che di chetone, rispetto all'alogeno, la reazione risulta di pseudo-zero ordine.

Nell'equazione (14) compare la concentrazione del substrato presente in forma chetonica (C_C), ma questa sostanzialmente coincide con la concentrazione globale del substrato operando con chetoni, come l'acetone ed il metiletilchetone, quasi completamente in forma chetonica. In tali casi si ha:

$$C_S \cong C_C$$

PARTE SPERIMENTALE

OBIETTIVI DELL'ESPERIENZA

In questa esperienza si dovrà:

- confermare il meccanismo proposto per la reazione in esame verificando la validità dell'equazione cinetica risultante da esso ($r = k C_C C_{H_3O^+}$, primo ordine rispetto al chetone, primo ordine rispetto all'acido ed ordine zero rispetto all'alogeno);
- determinare i coefficienti cinetici k a varie temperature;
- valutare la dipendenza della costante di velocità dalla temperatura attraverso la determinazione dei parametri cinetici $\ln A$ ed E_a (approccio di Arrhenius) e ΔS^\ddagger e ΔH^\ddagger (approccio di Eyring).

Nell'esperienza verrà studiata la reazione di bromurazione del metiletilchetone in soluzione acquosa in presenza di acido cloridrico.

La cinetica della reazione verrà seguita spettrofotometricamente determinando nel tempo la diminuzione dell'assorbanza A della soluzione (dovuta alla diminuzione della concentrazione del bromo con il procedere della reazione).

Si opererà in presenza di un eccesso di chetone (C) e di acido rispetto alla concentrazione del bromo, per cui la reazione, di corretta equazione cinetica $r = k C_C C_{H_3O^+}$ risulterà di apparente ordine zero con equazione cinetica apparente $r = k_{oss}$ ($\equiv k C_C^0 C_{H_3O^+}^0$).

Prima di iniziare l'esperienza in esame occorrerà individuare la lunghezza d'onda più opportuna per l'effettuazione delle misure cinetiche (cioè la lunghezza d'onda corrispondente al massimo assorbimento del bromo, λ_{max}) e determinare, a tale lunghezza d'onda, il valore del coefficiente di estinzione molare del bromo, ϵ .

MODALITÀ OPERATIVE DELLE PROVE CINETICHE

DETERMINAZIONE DI λ_{\max} E DI ϵ ($A \lambda_{\max}$) DEL BROMO IN SOLUZIONE ACQUOSA

Si registrerà uno spettro qualitativo della soluzione acquosa di bromo e si individuerà λ_{\max} (Fig.1). Si prepareranno poi sei soluzioni acquose di bromo a titolo noto (determinato iodometricamente) e se ne misureranno le assorbanze a λ_{\max} (è preferibile rimanere in un campo di assorbanza compreso tra 0.2 e 1.5).

Dal grafico di A contro C_{Br_2} (Fig.2) sarà possibile ricavare il valore di ϵ (in $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$). Secondo la legge di Lambert-Beer l'intercetta della retta dovrebbe risultare nulla per cui, in presenza di un'intercetta calcolata non significativamente diversa da zero, sarà opportuno vincolare la retta all'origine.

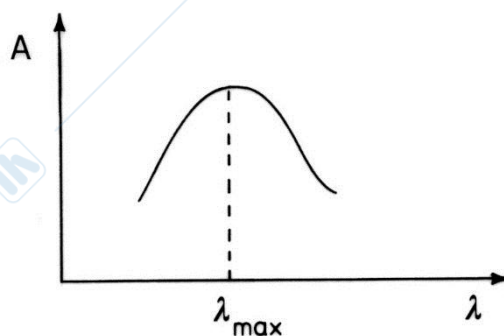


Fig.1

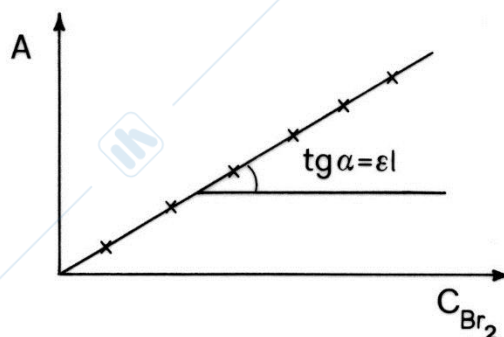


Fig.2

DETERMINAZIONE DELLA COSTANTE CINETICA k

Il decorso della reazione di bromurazione ad una data temperatura sarà rappresentato da un grafico del tipo di quello mostrato in Fig.3.

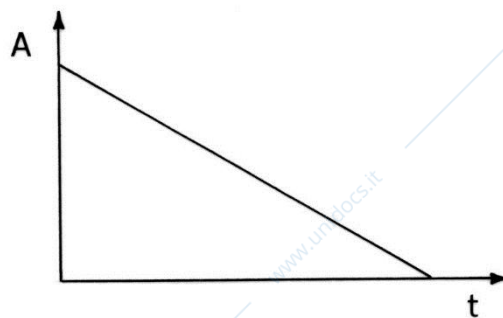


Fig.3

Definendo come velocità della reazione in esame la variazione della concentrazione del bromo nel tempo (costante se la reazione è di ordine zero), si ha:

$$r = -(\frac{dC_{Br_2}}{dt}) = -(\frac{dA}{dt})(1/\epsilon l) = k_{oss} = k C_C^{\circ} C_{H_3O^+}^{\circ}$$

da cui si ottiene:

$$k = -(\frac{dA}{dt})(1/\epsilon l)(1/C_C^{\circ})(1/C_{H_3O^+}^{\circ})$$

La validità dell'equazione cinetica $r = k C_C C_{H_3O^+}$ potrà essere confermata conducendo varie prove cinetiche variando i rapporti di concentrazione tra i reagenti (MEK, HCl e Br_2).

Verranno eseguiti tre tipi di prove: A, B e C. Gli andamenti lineari di tutte le prove confermeranno l'ordine zero globale delle reazioni, tutte condotte in presenza di eccesso di chetone e acido rispetto al bromo.

- Le prove di tipo A hanno la finalità di individuare la dipendenza della concentrazione di chetone e acido dalla velocità di reazione. Per eseguirle occorre riempire tre coppie di cuvette (di cui una costituirà il bianco ed una il campione in cui verrà introdotto il bromo) con le seguenti proporzioni:

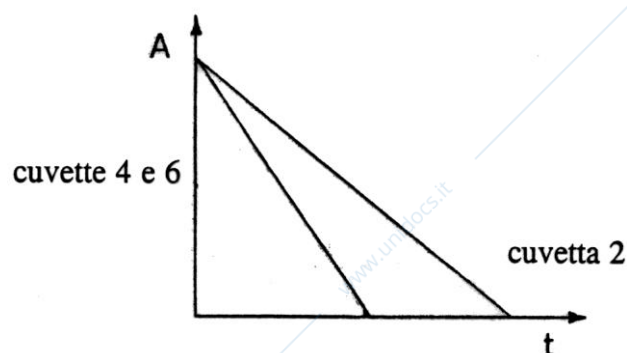
cuvette 1,2: 1 ml MEK + 1 ml HCl + 1 ml H_2O

cuvette 3,4: 1 ml MEK + 2 ml HCl

cuvette 5,6: 2 ml MEK + 1 ml HCl

Nelle cuvette pari (2, 4, 6) verranno introdotti 150-200 μl di soluzione di bromo e verrà seguita la reazione monitorando l'assorbanza del bromo. Gli andamenti lineari decrescenti confermeranno l'ordine zero globale delle reazioni.

Le cinetiche 2, 4 e 6 partiranno dallo stesso valore iniziale di assorbanza, essendo la concentrazione iniziale del bromo uguale nei tre casi.



Prove A

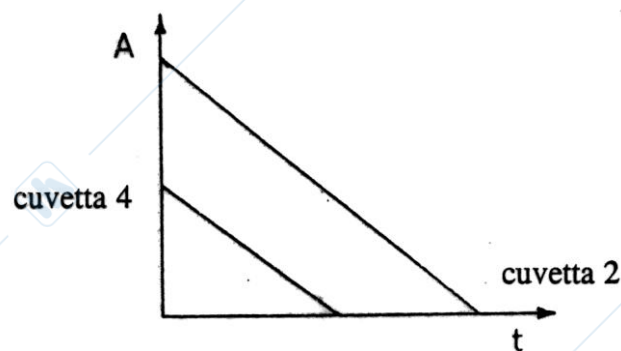
La pendenza della retta relativa alle cinetiche 4 e 6 sarà circa doppia rispetto a quella relativa alla cinetica 2 e questo indicherà che la velocità di reazione dipende dalla concentrazione del chetone e dell'acido in maniera proporzionale (raddoppiando la concentrazione di MEK e HCl raddoppia la pendenza della retta, cioè la velocità di reazione).

- Le prove di tipo B hanno la finalità di individuare l'ininfluenza della concentrazione di bromo sulla velocità di reazione (ordine zero rispetto al bromo). Per eseguirle occorre riempire due coppie di cuvette (di cui una costituirà il bianco ed una il campione in cui verrà introdotto il bromo) con le seguenti proporzioni:

cuvette 1,2: 1 ml MEK + 1 ml HCl + 1 ml H₂O

cuvette 3,4: 1 ml MEK + 1 ml HCl + 1 ml H₂O

Il bromo verrà aggiunto nelle cuvette in quantità differenziata: nella cuvetta 2 in quantità 100-200 μl e nella cuvetta 4 in quantità 50-100 μl (la metà). La pendenza della retta 4 partirà da un valore di assorbanza pari alla metà di quella relativa alla cinetica 2 (la concentrazione del bromo è stata dimezzata) ed avrà una pendenza uguale a quella relativa alla cuvetta 2 delle prove A (uguale concentrazione di HCl e MEK). Questo confermerà l'ininfluenza del bromo sulla velocità di reazione.



Prove B

L'aggiunta della soluzione acquosa di bromo (100-200 μl o 50-100 μl) alle cuvette 2, 4 e 6 per le prove A e 2 e 4 per le prove B, deve effettuarsi nelle cuvette già termostatate. Dopo l'aggiunta di bromo le cuvette dovranno essere bene agitate e si lascerà trascorrere qualche minuto ancora per ripristinare l'equilibrio termico. Solo a questo punto si inizierà la procedura di registrazione dei dati di assorbanza.

Lo spettrofotometro che verrà utilizzato consentirà l'esecuzione di tre prove simultanee ad una data temperatura. Infatti il sistema portacampioni termostatato è costituito da sei scomparti di cui tre sono riservati ai tre bianchi corrispondenti ai tre campioni da analizzare. Nelle prove A si utilizzeranno tutti e sei gli scomparti mentre nelle prove B si utilizzeranno solo quattro scomparti. Le prove A e le prove B verranno svolte a temperature diverse. Si potrà così giungere alla determinazione di tre costanti di velocità (k_T per $T = \text{cost}$) per le tre diverse temperature usate.

Le costanti di velocità, calcolate a temperatura determinata, inserite in un "plot" di Arrhenius o di Eyring permetteranno di determinare l'energia di attivazione E_a , l'entalpia di attivazione ΔH^\ddagger e l'entropia di attivazione ΔS^\ddagger .

L'elaborazione delle prove A, B e C per l'ottenimento delle costanti cinetiche e dei parametri di attivazione passa attraverso l'accurata determinazione delle concentrazioni di MEK e HCl presenti nella cuvetta. È necessario introdurre un fattore di correzione $f = [(3000+x)/3000]^2$ per tener conto della diluizione indotta dall'aggiunta di x microlitri di bromo ai 3000 microlitri (3 ml) di soluzione di MEK, HCl e H_2O . La correzione va fatta sia per la concentrazione dell'acido sia per quella del chetone, e questo spiega l'esponente 2.

- Le prove di tipo C hanno la finalità di determinare l'ordine di reazione rispetto al MEK e all'HCl, applicando il metodo dell'isolamento.

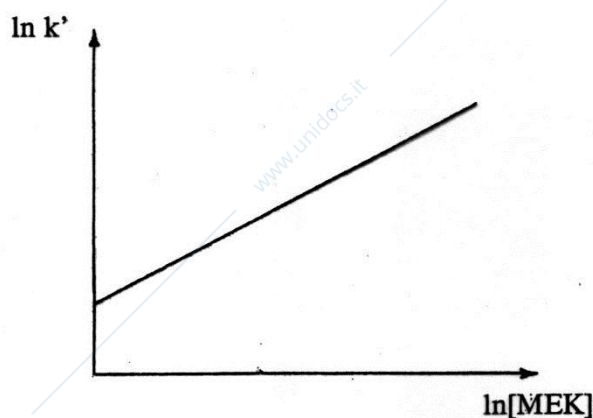
Per eseguirle occorre riempire 7 cuvette nel modo seguente:

1.5 ml di soluzione di HCl e 1.5 ml di soluzione di MEK tenendo costante la concentrazione di HCl per 4 cuvette e variando la concentrazione di MEK, e viceversa per le altre 3 cuvette (si tiene fissa la concentrazione di MEK variando la concentrazione di HCl).

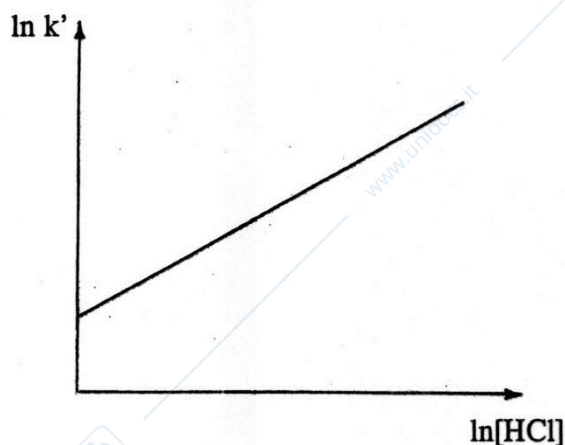
In questo modo, in tutte le cuvette la cinetica di reazione sarà sempre globalmente di ordine zero poiché le concentrazioni di HCl e MEK sono molto superiori rispetto alla

concentrazione di bromo. Inoltre, vi sono cuvette in cui la cinetica corre con uguale concentrazione di MEK e cuvette in cui la cinetica corre con uguale concentrazione di HCl.

L'applicazione del metodo dell'isolamento permette di determinare l'ordine di reazione rispetto al MEK (n_{MEK}) dalla pendenza della retta ottenuta riportando $\ln k'$ (k' = costante apparente ottenuta dalle rette A vs. t) in funzione di $\ln[\text{MEK}]$ (occorre considerare la concentrazione di MEK delle cuvette in cui la concentrazione di HCl rimane costante) e l'ordine di reazione rispetto all'HCl (n_{HCl}) dalla pendenza della retta ottenuta riportando $\ln k'$ in funzione di $\ln[\text{HCl}]$ (occorre considerare la concentrazione di HCl delle cuvette in cui la concentrazione di MEK rimane costante).



Prove per $[\text{HCl}]^\circ = \text{cost}$



Prove per $[\text{MEK}]^\circ = \text{cost}$

Prove C

Lo spettrofotometro che verrà utilizzato per queste prove ha un portacampioni termostato che può alloggiare fino ad un massimo di 18 celle. Anche in questo caso, occorrerà preparare le 7 cuvette contenenti le concentrazioni di MEK e HCl, termostatarle e solo a termostatazione raggiunta si potrà introdurre la soluzione di bromo. La registrazione dei valori di assorbanza avverrà dopo qualche minuto una volta ripristinato l'equilibrio termico.

Operatività (A.C.)

Determinazione di λ_{\max} e ϵ (1° giorno)

1. Determinare il valore di λ_{\max} della soluzione acquosa satura di bromo fornita, eseguendo lo spettro di scansione fra 450 e 350 nm: mettere circa 100 μl in 3 ml di acqua deionizzata direttamente nella cuvetta.
2. Determinare il coefficiente di estinzione molare (ϵ) del bromo a λ_{\max} . A tale scopo:
 - a. Preparare una soluzione 0.005 M di tiosolfato di sodio (100 ml) a partire dalla soluzione 0.1 M fornita.
 - b. Preparare 5 soluzioni acquose di bromo di diversa concentrazione (50 ml) e titolare 10 ml per volta con la soluzione 0.005 M di tiosolfato di sodio. (Prelevare indicativamente 0.25-0.5-0.75-1.0-1.5 ml della soluzione di acqua di bromo fornita e titolare dopo aver aggiunto un eccesso di KI. L'indicatore sarda d'amido va aggiunto, 1-2 gocce, poco prima del punto di viraggio). Leggere il valore di assorbanza per ogni soluzione di bromo preparata. Si consiglia di eseguire la titolazione e la misura dell'assorbanza di ciascun campione in contemporanea.
 - c. Porre in grafico i valori misurati di assorbanza in funzione della concentrazione delle soluzioni di bromo titolate per determinare ϵ dalla pendenza della retta.

Determinazione della cinetica di reazione (costante cinetica, k , e parametri di attivazione, E_a , ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger)

Prove A e B (2° giorno)

1. Preparare le soluzioni madre di HCl (50 ml) a partire dalla soluzione di HCl 1 M fornita, in concentrazione pari a 3 volte quella indicata per la prova cinetica (vedi foglio allegato).
2. Preparare per pesata la soluzione madre di metiletilchetone (MEK) (50 ml) in concentrazione pari a 3 volte quella indicata per la prova cinetica (vedi foglio allegato).
3. Riempire le cuvette secondo lo schema seguente.

Prove A: verificare la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione dell'HCl e del MEK

cuvetta 1 (bianco): 1 ml HCl + 1 ml MEK + 1 ml acqua

cuvetta 2 (campione): 1 ml HCl + 1 ml MEK + 1 ml acqua (+100-200 μl bromo)

cuvetta 3 (bianco): 1 ml HCl + 2 ml MEK

cuvetta 4 (campione): 1 ml HCl + 2 ml MEK (+100-200 μl bromo)

cuvetta 5 (bianco): 2 ml HCl + 1 ml MEK

cuvetta 6 (campione): 2 ml HCl + 1 ml MEK (+100-200 μl bromo)

Prove B: verificare la dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione del bromo

cuvetta 1 (bianco): 1 ml HCl + 1 ml MEK + 1 ml acqua

cuvetta 2 (campione): 1 ml HCl + 1 ml MEK + 1 ml acqua (+100-200 μ l bromo)

cuvetta 3 (bianco): 1 ml HCl + 1 ml MEK + 1 ml acqua

cuvetta 4 (campione): 1 ml HCl + 1 ml MEK + 1 ml acqua (+50-100 μ l bromo)

- Si devono dapprima porre le 6 o le 4 cuvette tutte bianche (senza aggiunta di bromo) nel portacampione dello spettrofotometro termostato alla temperatura indicata sul foglio allegato. Una volta raggiunta la termostatazione (controllare la temperatura con il termometro digitale) azzerare lo strumento. Aggiungere la quantità di bromo indicata per le prove A o B prelevata dalla soluzione acquosa satura di bromo fornita, agitare le cuvette e riattendere l'equilibrio termico.
- Eseguire le prove cinetiche monitorando i valori di assorbanza per una durata di 30-40 minuti.

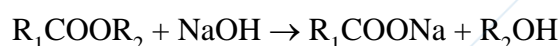
Determinazione dell'ordine di reazione rispetto all'HCl e al MEK

Prove C (3° giorno)

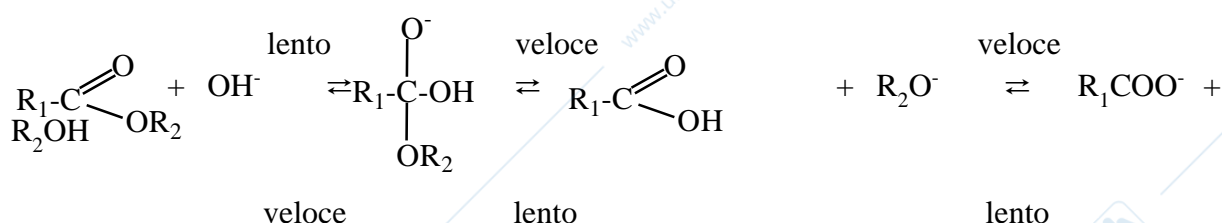
- Preparare 4 soluzioni di HCl in matracci da 25 ml a partire dalla soluzione 1 M fornita aventi le seguenti concentrazioni: 0.64 – 0.76 – 0.88 e 1 M.
- Preparare 4 soluzioni di MEK in matracci da 25 ml a partire dalla soluzione 1 M fornita aventi le seguenti concentrazioni: 0.64 – 0.76 – 0.88 e 1 M.
- Riempire 7 cuvette secondo lo schema seguente, utilizzando pipette graduate da 2 ml:
 - cuvetta 1: 1.5 ml HCl 0.64 M + 1.5 ml MEK 0.76 M
 - cuvetta 2: 1.5 ml HCl 0.76 M + 1.5 ml MEK 0.76 M
 - cuvetta 3: 1.5 ml HCl 0.88 M + 1.5 ml MEK 0.76 M
 - cuvetta 4: 1.5 ml HCl 1 M + 1.5 ml MEK 0.76 M
 - cuvetta 5: 1.5 ml HCl 0.76 M + 1.5 ml MEK 0.64 M
 - cuvetta 6: 1.5 ml HCl 0.76 M + 1.5 ml MEK 0.88 M
 - cuvetta 7: 1.5 ml HCl 0.76 M + 1.5 ml MEK 1 M
 Ricordarsi che le soluzioni in cuvetta sono di concentrazione metà rispetto a quelle utilizzate per riempire le cuvette stesse.
- Porre le 7 cuvette nel portacampione dello spettrofotometro termostato alla temperatura indicata sul foglio allegato. Una volta raggiunta la termostatazione (controllare la temperatura con il termometro digitale) azzerare lo strumento. Aggiungere circa 150 μ l di soluzione acquosa satura di bromo, agitare le cuvette e riattendere l'equilibrio termico. L'aggiunta di bromo deve essere fatta a partire dalle cuvette meno concentrate fino a quelle più concentrate per ottenere per tutte e 7 un pari consumo del bromo prima del monitoraggio spettrofotometrico. Ordine di riempimento: cuvette 1 e 5, cuvetta 2, cuvette 3 e 6, cuvette 4 e 7.

IDROLISI BASICA DEGLI ESTERI DI ACIDI ORGANICI CINETICA E MECCANISMO DELLA REAZIONE

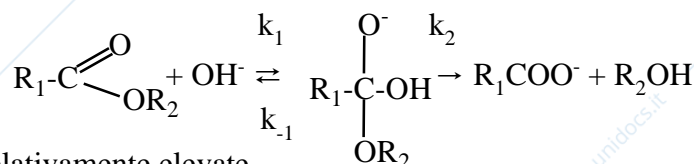
La reazione di idrolisi di esteri in soluzione alcalina presenta la seguente stechiometria:



Il meccanismo completo di tale reazione può essere così schematizzato:



Così scritto, il meccanismo è formalmente reversibile ma la costante di equilibrio per il trasferimento protonico finale è così alta che la formazione dell'estere, cioè la reazione globale inversa, non è normalmente possibile in ambiente alcalino. Il meccanismo può essere allora così riscritto:

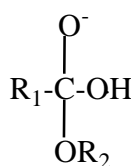


con k_{-1} e k_2 relativamente elevate.

L'idrolisi alcalina di un estere è una reazione di sostituzione nucleofila, in cui l'attacco del gruppo entrante OH^- è facilitato dalla carica positiva sul carbonio acilico dovuta all'effetto elettron-attrattore dell'ossigeno del gruppo $\text{C}=\text{O}$. La carica al carbonio dipende anche dal potere elettron-attrattore o elettron-donatore dei sostituenti R. Un ruolo non trascurabile è anche svolto dall'entità dell'ingombro dei sostituenti. Sostituenti elettron-attrattori stabilizzano il complesso attivato diminuendo l'energia di attivazione (e il ΔH^\ddagger); gli effetti sterici influenzano invece il fattore di frequenza (e il ΔS^\ddagger). La velocità globale della reazione può essere espressa come velocità di scomparsa dell'estere:

$$v = -dC_E/dt = k_1 C_E C_{\text{OH}^-} - k_{-1} C_I$$

dove con E si è indicato l'estere e con I la specie



L'intermedio I, appena formato, evolve rapidamente secondo le due reazioni con costanti di velocità k_{-1} e k_2 . Introducendo per tale specie l'ipotesi dello stato intermedio stazionario, si ha:

$$dC_I/dt = k_1 C_E C_{OH^-} - (k_{-1} + k_2) C_I \cong 0$$

da cui:

$$C_I = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} C_E C_{OH^-}$$

e:

$$v = -dC_E/dt = k_1 C_E C_{OH^-} - \frac{k_{-1} k_1}{k_{-1} + k_2} C_E C_{OH^-}$$

quindi:

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} C_E C_{OH^-}$$

In presenza di buoni gruppi OR_2 uscenti, cioè quando si ha $k_2 \gg k_{-1}$, si può scrivere:

$$k_{oss} = (k_1 k_2) / (k_{-1} + k_2) \cong k_1$$

Lo stadio determinante della reazione è allora l'attacco nucleofilo. D'altra parte, nell'idrolisi di esteri alchilici, tale ipotesi non sempre è verificata, in quanto k_{-1} e k_2 possono essere dello stesso ordine, riferendosi al distacco da I di uno ione idrossido e, rispettivamente, di uno ione alcossido, le cui velocità potrebbero non essere molto diverse.

A prescindere dai valori relativi delle due costanti, la reazione è comunque del secondo ordine globale e precisamente di ordine uno rispetto all'estere e di ordine uno rispetto allo ione idrossido:

$$v = -dC_E/dt = k C_E C_{OH^-}$$

PARTE SPERIMENTALE

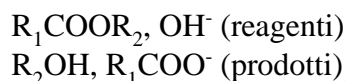
OBIETTIVI DELL'ESPERIENZA

Le esperienze da condurre in laboratorio consentiranno di:

- verificare la validità del meccanismo di reazione proposto, confermando l'ordine uno di reazione rispetto all'estere e l'ordine uno di reazione rispetto alla base;
- determinare le costanti di velocità di reazione a varie temperature;
- valutare la dipendenza delle costanti di velocità dalla temperatura, determinando i parametri di attivazione della reazione secondo l'approccio di Arrhenius ($\ln A$ e E_a) e l'approccio di Eyring (ΔS^\ddagger e ΔH^\ddagger).

MODALITÀ OPERATIVE DELLE PROVE CINETICHE

La reazione può essere seguita mediante misure di conducibilità. La conducibilità della miscela di reazione varia con il procedere della reazione in corrispondenza della variazione di concentrazione delle specie:



La conducibilità della soluzione dipende essenzialmente dallo ione Na^+ (la cui concentrazione non varia nel corso della reazione), dallo ione OH^- e dallo ione R_1COO^- . D'altra parte, nel caso dell'acetato di etile, la conducibilità equivalente dello ione acetato, dato il suo basso valore di mobilità, è molto minore di quella dello ione idrossido. Si può quindi comprendere come la diminuzione della conducibilità sia dovuta praticamente alla sostituzione degli ioni idrossido con gli ioni acetato. Le conducibilità ioniche equivalenti a diluizione infinita delle specie ioniche presenti in soluzione sono qui sotto riportate (a 25°C):

$$Na^+: 50.1; OH^-: 198.0; CH_3COO^-: 40.9 \text{ ohm}^{-1} \text{ eq}^{-1} \text{ cm}^2$$

Indicando con K_0 la conducibilità della soluzione al tempo "zero", con K_t quella al tempo generico t e con K_∞ quella a reazione ultimata, si può esprimere il grado di avanzamento della reazione come:

$$g = (K_0 - K_t) / (K_0 - K_\infty)$$

Se la reazione viene condotta con concentrazioni uguali di estere e di base ($C_E^0 = C_{OH^-}^0 = C^0$), l'equazione cinetica da considerare risulta la seguente:

$$g / (1 - g) = (K_0 - K_t) / (K_t - K_\infty) = C^0 k t$$

Se le concentrazioni sono significativamente diverse ($C_E^0 \neq C_{OH^-}^0$), l'equazione da considerare diventa:

$$\ln \frac{C_A^\circ - C_B^\circ g}{C_A^\circ(1-g)} = (C_A^\circ - C_B^\circ)kt$$

dove C_A° si riferisce al reagente in eccesso e C_B° al reagente limitante la reazione.

Il valore di K_0 è misurato, per ogni temperatura e per certe condizioni iniziali, misurando la conducibilità di una soluzione acquosa di idrossido a titolo uguale a quello della soluzione impiegata nello studio cinetico.

Il valore di K_∞ può essere ottenuto misurando la conducibilità della soluzione che ha reagiti a fine reazione alla temperatura in esame; per essere sicuri che la reazione sia arrivata a completezza, si può portare la soluzione a temperature più alte. Si noti però che la misura va sempre effettuata alla temperatura alla quale si sono raccolti i dati cinetici. La conducibilità infatti è funzione della temperatura.

Operatività (I.B.)

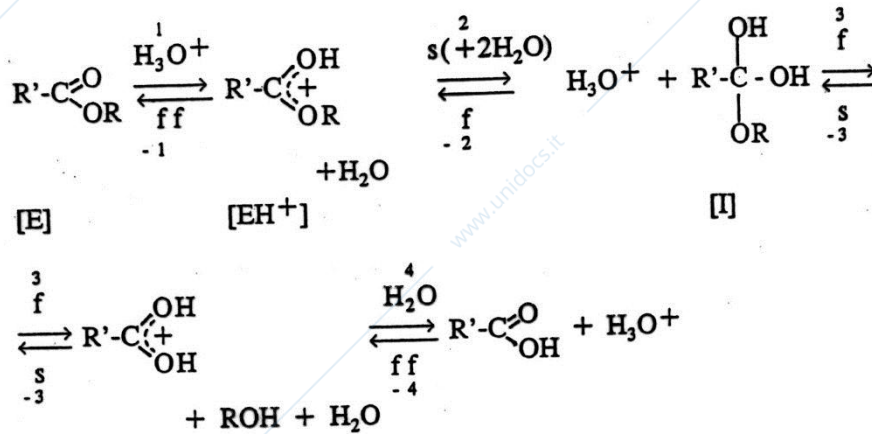
1. Preparare per pesata una soluzione di titolo noto con precisione e circa uguale a 0.04 M (500 ml) di acetato di etile (soluzione madre di acetato di etile).
2. Da tale soluzione madre prepararne 500 ml dimezzando la concentrazione per diluizione 1:1 con acqua deionizzata.
3. Preparare una soluzione (500 ml) di NaOH a partire dalla soluzione di NaOH 1 M fornita, di concentrazione esattamente pari a quella madre di acetato di etile (0.04 M) (soluzione madre di NaOH).
4. Da tale soluzione madre prepararne 500 ml dimezzando la concentrazione per diluizione 1:1 con acqua deionizzata.
5. Porre un matraccio contenente 50 ml di soluzione di acetato di etile nel bagno termostatico (prendendo la madre a 0.04 M o a 0.02 M a seconda della prova).
6. Versare 50 ml di NaOH nel reattore termostato (prendendo la madre a 0.04 M o a 0.02 M a seconda della prova).
7. A termostatazione raggiunta, versare tutta la soluzione di acetato di etile nel reattore contenente la soda e far partire il cronometro (tempo zero).
8. Leggere la conducibilità K a vari tempi, eseguendo non più di 20 misure.
9. Determinare separatamente i valori di K_0 (con una soluzione di NaOH di pari concentrazione di quella usata nella cinetica) e di K_∞ (con la stessa soluzione usata nella cinetica).

N.B. Si ricorda di mantenere ben chiuse le soluzioni madre di acetato di etile e di NaOH, per evitare rispettivamente perdite dell'estere per evaporazione e carbonatazione della NaOH.

IDROLISI ACIDA DEGLI ESTERI DI ACIDI ORGANICI

CINETICA E MECCANISMO DELLA REAZIONE

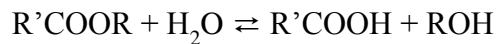
L'idrolisi degli esteri in soluzione di acidi forti mostra un comportamento molto vario in funzione di un numero piuttosto alto di diversi fattori. Tuttavia, in soluzioni non eccessivamente concentrate di acidi forti, la maggior parte degli esteri è idrolizzata secondo il seguente meccanismo di tipo $A_{AC}2$:



f → stadio veloce

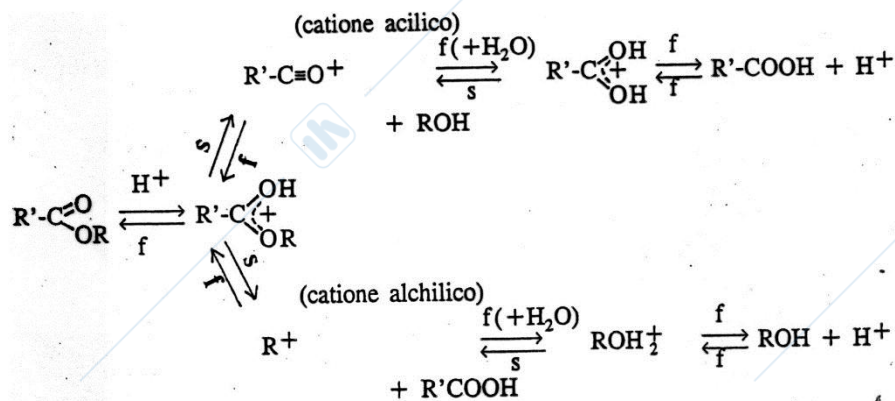
s → stadio lento

per una reazione globale del tipo:



In alternativa a questo meccanismo, possono essere considerati i due meccanismi unimolecolari $A_{AC}1$ e $A_{AL}1$. Tali meccanismi, operanti solo in condizioni molto particolari, possono essere così schematizzati:

Meccanismo ($A_{AC}1$)



Meccanismo ($A_{AL}1$)

Concentrando l'attenzione solo sul meccanismo $A_{AC}2$ che, come già detto, vale per la maggior parte dei casi, la velocità iniziale di scomparsa dell'estere E in una soluzione che contenga solo i reagenti può essere così scritta (essendo $C_{EH^+} \ll C_E$):

$$-dC_E/dt \cong -[d(C_E + C_{EH^+})]/dt = k_2 C_{EH^+} C_{H_2O}^2 - k_{-2} C_1 C_{H_3O^+}$$

Se si applica l'ipotesi dello stato intermedio stazionario all'intermedio tetraedrico I, si ha:

$$dC_I/dt = k_2 C_{EH^+} C_{H_2O}^2 - (k_{-2} + k_3) C_1 C_{H_3O^+} \cong 0$$

da cui:

$$C_1 = \frac{k_2 C_{EH^+} C_{H_2O}^2}{(k_{-2} + k_3) C_{H_3O^+}}$$

e quindi:

$$-\frac{dC_E}{dt} = k_2 C_{EH^+} C_{H_2O}^2 [1 - k_{-2}/(k_{-2} + k_3)] = k' C_{EH^+} C_{H_2O}^2$$

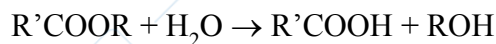
Considerando sempre instaurato il rapido equilibrio tra E ed EH^+ in presenza di un acido forte, ed indicando con K la costante di tale equilibrio:

$$K = \frac{C_{EH^+} C_{H_2O}}{C_E C_{H_3O^+}}$$

si ha che:

$$-\frac{dC_E}{dt} = \frac{k' K C_E C_{H_3O^+} C_{H_2O}^2}{C_{H_2O}} = k'' C_E C_{H_3O^+} C_{H_2O}$$

Quando l'idrolisi è condotta in soluzione acquosa, cioè quando l'acqua è presente in forte eccesso, il processo inverso non avviene e la reazione da considerare è la seguente:



con $C_{H_2O} \cong C_{H_2O}^0$. Considerando poi che l'acido che catalizza l'idrolisi non viene consumato durante la reazione e che la sua concentrazione è generalmente molto maggiore di quella dell'acido organico derivante dal processo, si ha $C_{H_3O^+} \cong C_{H_3O^+}^0$. L'espressione della velocità di reazione risulta allora corrispondere ad una cinetica di pseudo primo-ordine.

$$-\frac{dC_E}{dt} = k'' C_E C_{H_2O}^0 C_{H_3O^+}^0 = k_{oss} C_E$$

PARTE SPERIMENTALE

OBIETTIVI DELL'ESPERIENZA

Le cinetiche che vengono condotte in laboratorio consentono di:

- confermare la validità del meccanismo di reazione proposto verificando lo pseudo-primo ordine di reazione;
- determinare i valori della costante di velocità di idrolisi a varie concentrazioni di acido forte;
- determinare il valore della costante catalitica della reazione ad una certa temperatura.

Le proprietà termodinamiche degli ioni in soluzione dipendono dai loro potenziali chimici. Se gli ioni formano una soluzione diluita ideale, i loro potenziali chimici sono legati alla loro molalità (moli di soluto per kg di solvente). Il potenziale chimico di una soluzione a comportamento reale vede relazionati i potenziali chimici alle attività (a):

$$a_i = \gamma_i m_i / m^\ominus$$

dove γ è il coefficiente di attività, m la molalità e m^\ominus la molalità unitaria, stato standard di riferimento.

Per elettroliti uni-univalenti in soluzione acquosa i coefficienti di attività possono essere calcolati con l'equazione di Debye-Hückel troncata al secondo o terzo o quarto termine a seconda del grado di accuratezza desiderato. Per elettroliti uni-univalenti in soluzione acquosa si ha:

$$\log \gamma (\pm) = - \frac{A |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + a_0 B \sqrt{I}} + bI + cI^2 + dI^3 + \dots$$

dove z_+ e z_- sono le valenze ioniche degli ioni e I è la forza ionica. Per ioni uni-univalenti si può dimostrare che la forza ionica coincide con la molalità.

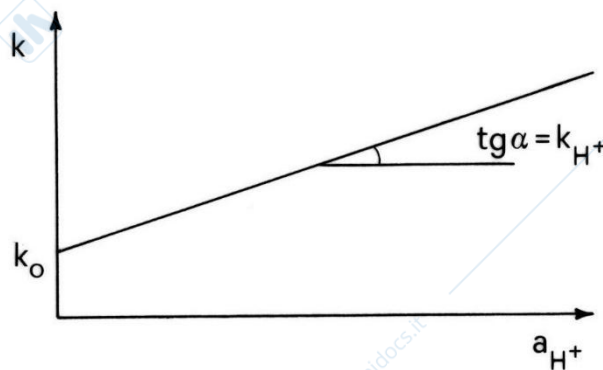
MODALITÀ OPERATIVE DELLE PROVE CINETICHE

Conducendo più prove cinetiche in soluzione acquosa, alla stessa temperatura ma con concentrazioni di acido diverse, è possibile determinare la dipendenza della costante di velocità del primo ordine dalla concentrazione dell'acido impiegato come catalizzatore:

$$k_{\text{oss}} = k_0 + k_{\text{H}^+} a_{\text{H}^+}$$

dove k_0 è la costante in assenza di catalizzatori, k_{H^+} è la costante catalitica e a_{H^+} è l'attività dello ione H^+ .

Per la determinazione del valore della costante catalitica ad una certa temperatura occorre determinare a tale temperatura i valori di k a varie concentrazioni di acido (a varie attività). Con questi dati è possibile costruire il grafico di k contro l'attività dell'acido:



Nei limiti di validità della formula, si ottiene una retta il cui coefficiente angolare rappresenta il valore della costante catalitica.

I valori dell'attività dell'acido possono essere ottenuti dalla relazione $a_{H^+} = \gamma_{\pm} C_{H^+}$ dove γ_{\pm} è il coefficiente di attività e C_{H^+} è la concentrazione dell'acido cloridrico, espressa in molalità.

L'idrolisi, per esempio dell'acetato di etile in presenza di acido cloridrico, può essere seguita determinando, in funzione del tempo, la concentrazione dell'acido organico (acido acetico) che si forma nel corso della reazione. Si prelevano, a tempi prefissati, campioni a volume noto della miscela di reazione (soluzione acquosa di acetato di etile, acido acetico e acido cloridrico), nei quali l'idrolisi viene bloccata per rapida diluizione con acqua e idrossido di sodio in quantità sufficiente a neutralizzare il 90-95% dell'acido cloridrico. Il campione viene poi titolato con un titolatore automatico, ottenendo curve che presentano due flessi, l'uno relativo all'acido cloridrico residuo, l'altro all'acido acetico prodotto dalla reazione. Dal confronto tra la concentrazione iniziale dell'acetato di etile e la concentrazione dell'acido acetico ad un determinato tempo, si può determinare il grado di avanzamento della reazione.

Operatività (I.A.)

1. Preparare per pesata una soluzione di acetato di etile di concentrazione doppia rispetto a quella indicata per la prova cinetica (vedi foglio allegato) in un matraccio da 500 ml (soluzione madre).
2. Preparare per pesata le soluzioni madre (250 ml) di HCl in concentrazione doppia rispetto a quella indicata per la prova cinetica (vedi foglio allegato) dalla soluzione di HCl al 37% in peso fornita (SOTTO CAPP, OCCHIALI, GUANTI).
3. Titolare le soluzioni madre (10-20 ml per volta) con la soluzione di NaOH 1 M fornita usando come indicatore fenolftaleina.

4. Porre un matraccio contenente 50 ml di soluzione madre di acetato di etile nel bagno termostatico posto alla temperatura indicata (vedi foglio allegato).
5. Versare 50 ml di una delle soluzioni di HCl nel reattore termostato alla temperatura indicata (vedi foglio allegato).
6. Predisporre una buretta da 50 ml contenente la soluzione di NaOH 0.1 M fornita, da utilizzare nel punto 8 per bloccare l'eccesso di acido presente nella soluzione (operazione di quenching).
7. A termostatazione raggiunta, versare tutta la soluzione di acetato di etile nel reattore e far partire il cronometro (tempo zero).
8. A tempi prefissati (vedi schema) prelevare con la siringa circa 3 ml di soluzione e versarli in un becher. Prelevare velocemente, con una pipetta a due tacche, 2 ml precisi di tale soluzione e versarli in un becher contenente una quantità di NaOH 0.1 M in difetto di 2 ml rispetto alla quantità necessaria per neutralizzare tutto l'acido (quenching). Portare a circa 60 ml con acqua deionizzata.
9. Eseguire le titolazioni dell'acido residuo con il titolatore automatico (titolazione potenziometrica).

Schema indicativo dei tempi di reazione a cui effettuare i prelievi

prima prova: 10 min, 20 min, 40 min, 60 min, 90 min

seconda prova: 10 min, 20 min, 40 min, 60 min, 80 min

terza prova: 10 min, 20 min, 35 min, 50 min, 65 min

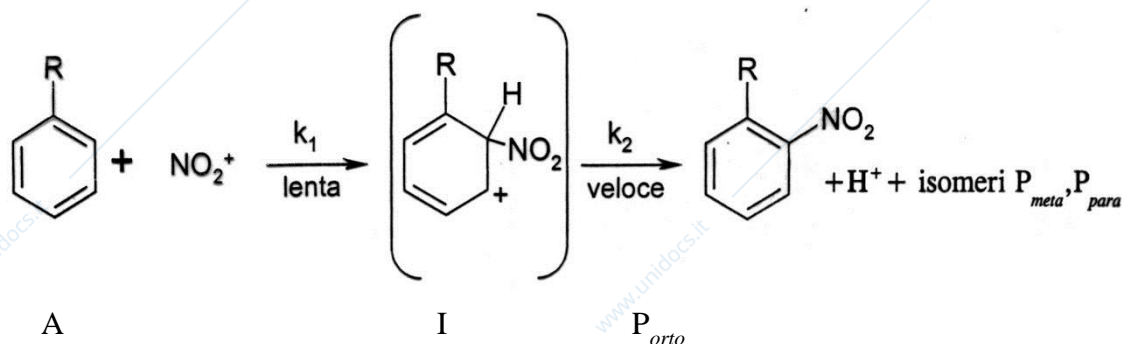
quarta prova: 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 45 min

N.B. Dopo l'uso, lavare accuratamente la siringa.

NITRAZIONE DI COMPOSTI AROMATICI

CINETICA E MECCANISMO DELLA REAZIONE

La reazione di nitratura di composti aromatici è una sostituzione elettrofila che può essere descritta con il seguente schema:



Lo ione nitronio (NO_2^+) si deve formare *in situ* per reazione con l'anidride acetica, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} - \text{Ac}_2\text{O}$: $\text{HNO}_3 + \text{Ac}_2\text{O} = \text{NO}_2^+ \text{AcO}^- + \text{AcOH}$. La specie NO_2^+ costituisce l'agente elettrofilo che opera la nitratura in determinate posizioni dell'anello aromatico portando a più prodotti finali tra loro isomeri: P_{orto} , P_{meta} , P_{para} -nitro derivati.

La velocità di reazione risulta dipendere in maniera direttamente proporzionale dalla concentrazione del substrato organico e dell'agente nitrante. Poiché $k_1 \ll k_2$, lo stadio limitante l'intera cinetica è il primo e la costante cinetica coincide con k_1 . La reazione obbedisce dunque al secondo ordine globale:

$$r = -dC_A/dt = k_1 C_A C_{\text{NO}_2^+}$$

Operando in largo eccesso del substrato A, l'espressione cinetica si semplifica ulteriormente e diventa di pseudo primo ordine rispetto alla specie NO_2^+ (agente elettrofilo):

$$r = -dC_A/dt = k'_1 C_{\text{NO}_2^+}$$

$$\text{con } k'_1 = k_1 C_A^0.$$

La formazione dei vari isomeri (P_{orto} , P_{meta} , P_{para} -nitro derivati) avviene con una serie di reazioni parallele o simultanee. Se vale la condizione iniziale in cui le concentrazioni iniziali dei vari prodotti sono pari a: $C_{\text{P}_{orto}}^0 = 0$, $C_{\text{P}_{meta}}^0 = 0$, $C_{\text{P}_{para}}^0 = 0$ (cioè assenza di prodotti) deve valere per qualsiasi tempo di reazione che il rapporto delle concentrazioni dei prodotti coincide con il rapporto delle relative costanti cinetiche da cui gli stessi prodotti derivano.

Inoltre, occorre tener presente che sarà statisticamente più favorita la formazione di quei prodotti che provengono da reazione su siti identici presenti in numero maggiore: si hanno due posizioni che danno l'*orto*-nitro derivato, due posizioni che danno il *meta*-nitro derivato ed una sola posizione che dà il *para*-nitro derivato.

$$C_{P_{orto}} / C_{P_{meta}} = k'_{1,orto} / k'_{1,meta}$$

Il rapporto delle concentrazioni dei prodotti, e quindi il rapporto di reattività, sui singoli siti di reazione sarà allora dato da:

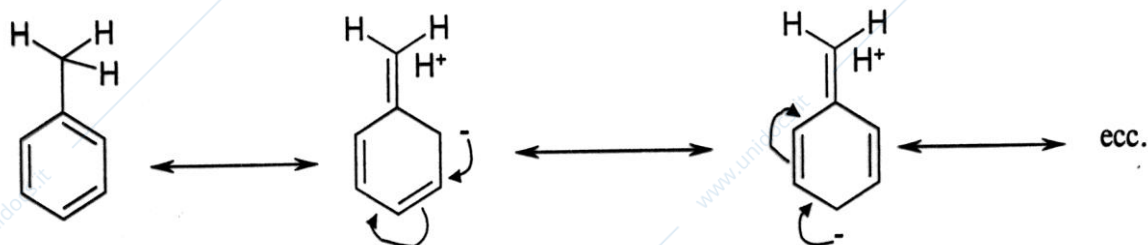
$$(C_{P_{orto}} / 2) / C_{P_{para}} = k'_{1,orto} / k'_{1,para}$$

$$(C_{P_{meta}} / 2) / C_{P_{para}} = k'_{1,meta} / k'_{1,para}$$

e l'espressione della velocità di reazione diventa allora:

$$-dC_A/dt = \begin{cases} 2 k'_{1,orto} C_{NO_2^+} \\ 2 k'_{1,meta} C_{NO_2^+} \\ k'_{1,para} C_{NO_2^+} \end{cases}$$

Quando il substrato aromatico è il toluene, occorre considerare l'effetto del sostituente sulla reattività. Poiché il gruppo metile è moderatamente elettron-donatore, il suo effetto sarà quello di aumentare la reattività elettrofila sulle posizioni *orto* e *para* mentre la posizione *meta* sarà disattivata elettronicamente; per cui le posizioni *orto* e *para* saranno più reattive della posizione *meta*.



Per la posizione *orto* si deve però anche tener presente l'impedimento sterico del gruppo metile. Quindi i rapporti di concentrazione (e di reattività) dei tre isomeri formati, *orto*-nitro, *meta*-nitro e *para*-nitro toluene risentiranno sia dell'attivazione elettronica del sostituente sull'anello aromatico che dell'ingombro sterico del sostituente.

PARTE SPERIMENTALE

OBIETTIVI DELL'ESPERIENZA

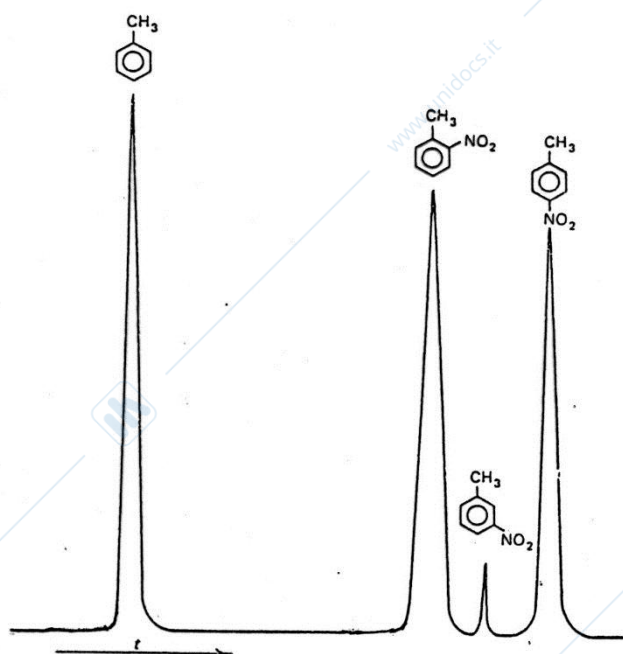
La reazione condotta in laboratorio consentirà di:

- determinare i rapporti di reattività tra i diversi siti del composto aromatico valutandoli a due diverse temperature;
- valutare la differenza tra le energie di attivazione della reazione di nitratura del composto aromatico sui vari siti.

MODALITÀ OPERATIVE DELLE PROVE CINETICHE

La reazione viene seguita effettuando analisi gas-cromatografiche che permettono la determinazione qualitativa e quantitativa dei prodotti di reazione.

Il reagente ed i prodotti di reazione vengono iniettati mediante una micro-siringa nell'iniettore gas-cromatografico che li vaporizza istantaneamente e li convoglia nella colonna cromatografica (30 m di colonna a base silionica). Qui essi vengono separati in base alla loro polarità ed escono differenziati. Parallele analisi in cui le singole specie venivano iniettate separatamente permettevano di assegnare ad ogni specie un tempo di uscita caratteristico, che viene chiamato tempo di ritenzione (t.r.). Ulteriori parallele analisi in cui venivano iniettate miscele delle differenti specie in gioco, ognuna presente in quantità nota, permettevano la determinazione dei Fattori Cromatografici (F.C.) attraverso cui venivano quantificate le specie prodotte dalla reazione.



Esempio di tracciato gas-cromatografico per le specie in gioco.

La reazione di nitrizzazione del toluene dà luogo a tre differenti isomeri (*orto*-, *meta*- e *para*-nitro toluene) in accordo con uno schema di reazioni parallele; i rapporti di concentrazione dei vari isomeri, corretti per il numero di siti identici che potevano dar luogo a quella determinata specie, coincidono quindi con i rapporti delle relative costanti cinetiche (vedi sopra: *cinetica e meccanismo della reazione*).

La reazione viene svolta a due diverse temperature lasciandola ogni volta decorrere alla completezza. L'analisi gas-cromatografica della miscela di reazione permette di ottenere i rapporti di concentrazione tra i 3 isomeri che coincidono con i rapporti delle relative costanti cinetiche, di pseudo primo ordine: k_{orto}/k_{meta} , k_{orto}/k_{para} e k_{meta}/k_{para} . Poiché la determinazione viene eseguita a 2 temperature, si può allora determinare la differenza di energia di attivazione per la reazione di nitrizzazione nelle posizioni *orto*-, *meta*- e *para*- ($E_{a,orto} - E_{a,meta} : \Delta E_{a,orto-meta}$; $E_{a,orto} - E_{a,para} : \Delta E_{a,orto-para}$ e $E_{a,meta} - E_{a,para} : \Delta E_{a,meta-para}$) applicando l'equazione di Arrhenius.

$$\ln k_{orto/meta/para} = \ln A_{orto/meta/para} - (E_{a,orto/meta/para})/RT$$

Dapprima si scrive l'equazione di Arrhenius considerando i rapporti delle costanti cinetiche alle due temperature studiate. Ad esempio, per i prodotti *orto*- e *para*-nitrotoluene si avrà:

$$\ln \left(\frac{k_{orto}}{k_{meta}} \right)_{T_1} = - \left(\frac{E_{a,orto} - E_{a,meta}}{RT_1} \right) + \ln \frac{A_{orto}}{A_{meta}}$$

$$\ln \left(\frac{k_{orto}}{k_{meta}} \right)_{T_2} = - \left(\frac{E_{a,orto} - E_{a,meta}}{RT_2} \right) + \ln \frac{A_{orto}}{A_{meta}}$$

e successivamente si fa la differenza tra le due equazioni scritte per le due temperature T_1 e T_2 ; con l'assunzione che nell'intervallo tra T_1 e T_2 , E_a non varia:

$$\ln \left(\frac{k_{orto}}{k_{meta}} \right)_{T_1} - \ln \left(\frac{k_{orto}}{k_{meta}} \right)_{T_2} = - \frac{E_{a,orto} - E_{a,meta}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

quest'ultima equazione si risolve facilmente poiché l'unica incognita è rappresentata da $\Delta E_{a,orto-meta}$. Con analoghe operazioni, si valuta $\Delta E_{a,orto-para}$ e $\Delta E_{a,meta-para}$.

La determinazione delle grandezze $\Delta E_{a,orto-meta}$, $\Delta E_{a,orto-para}$ e $\Delta E_{a,meta-para}$ permette di valutare quanto la reazione sul sito *orto* è attivata in più (o in meno) rispetto a quella sul sito *meta* (o *para*), ecc.

Operatività (N.T.)

Esecuzione della reazione (1° giorno) e preparazione degli Standards Cromatografici

1. Pesare 0.5 moli di toluene e porli nel reattore incamiciato munito di ancoretta magnetica e mantenuto a temperatura costante. La reazione verrà svolta alla temperatura indicata dal termostato (la temperatura viene misurata nella caldaietta del termostato con la sonda termometrica in dotazione).
2. Introdurre nel reattore **separatamente** 1.5 ml di HNO₃ (> 90%) e successivamente 1.5 ml di anidride acetica (entrambi misurati volumetricamente con la pipetta graduata) e chiudere il reattore con il tappo provvisto di valvola a cloruro di calcio (CaCl₂).
3. Lasciare completare la reazione (30 minuti sono sufficienti).
La miscela ottenuta non può essere analizzata al gas-cromatografo (GC) tal quale, occorre prima neutralizzarne l'acidità.
4. Preparare, a parte, 50 ml di una soluzione 2 M di carbonato di sodio, pesando circa 10 g di Na₂CO₃.
5. Il contenuto del reattore viene versato in un becker (250 ml) contenente 50 ml di H₂O distillata.
6. La miscela versata nel becker viene introdotta in un imbuto separatore (500 ml), si agita e si separa la fase acquosa (più pesante) scaricandola.
Alla fase organica rimasta si aggiunge una porzione di soluzione di carbonato di sodio preparata al punto 4 (ca. 25 ml). Dopo aver lasciato sviluppare la CO₂ agitando dolcemente con **l'imbuto senza tappo**, si agita l'imbuto separatore **sfiatando sempre accuratamente** e si separa la fase organica da quella acquosa scaricando la fase acquosa più pesante (l'operazione si ripete 2 volte, aggiungendo la quantità totale di Na₂CO₃ preparata al punto 4).
La fase organica viene quindi raccolta in una beuta con tappo.
7. Si aggiunge una buona quantità (ca. due spatolate) di essiccante (Na₂SO₄) e si lascia a riposare per un'intera notte.

Determinazione dei fattori cromatografici ($F_{o\text{-nitro}}$, $F_{m\text{-nitro}}$, e $F_{p\text{-nitro}}$) mediante preparazione e analisi di **standards cromatografici**.

1. Preparare 3 soluzioni di *o*-nitro toluene, *m*-nitro toluene, *p*-nitro toluene in toluene, **pesando con precisione** circa 0.2 g di ognuno dei 3 composti e portando a volume con toluene in matracci tarati da 25 ml (tappare con cura i matracci).
2. Iniettare nel GC separatamente i 3 standards per valutare i tempi di ritenzione dei 3 composti (iniezione di 0.2-0.5 µl).
3. Unire in un matraccio da 25 ml volumi **esatti** (compresi tra 2 e 5 ml) delle soluzioni di *o*-nitro toluene, *m*-nitro toluene e *p*-nitro toluene (tappare con cura il matraccio) e portarle a 25 ml con toluene.
4. Iniettare la miscela preparata al punto 3 nel GC (iniezione di 0.2-0.5 µl) valutando la riproducibilità dei rapporti delle aree cromatografiche ottenute.

Per il calcolo dei Fattori Cromatografici ($F_{o\text{-nitro}}$, $F_{m\text{-nitro}}$ e $F_{p\text{-nitro}}$), assegnando al composto *p*-nitro toluene un fattore unitario ($F_{p\text{-nitro}} = 1$), procedere nel modo seguente per calcolare $F_{o\text{-nitro}}$ e $F_{m\text{-nitro}}$:

$$(A_{o\text{-nitro}} * F_{o\text{-nitro}}) / (A_{p\text{-nitro}} * 1) = C_{o\text{-nitro}} / C_{p\text{-nitro}}$$

$$(A_{m\text{-nitro}} * F_{m\text{-nitro}}) / (A_{p\text{-nitro}} * 1) = C_{m\text{-nitro}} / C_{p\text{-nitro}}$$

dove $A_{o\text{-nitro}}$, $A_{m\text{-nitro}}$ e $A_{p\text{-nitro}}$ sono le aree cromatografiche ottenute e $C_{o\text{-nitro}}$, $C_{m\text{-nitro}}$ e $C_{p\text{-nitro}}$ sono le concentrazioni dei 3 composti nel matraccio da 25 ml (vedi punto 4) note a partire dalle soluzioni preparate.

Determinazioni analitiche via gas-cromatografica GC (2° giorno)

1. Filtrare su carta da filtro le soluzioni ottenute nel punto 7., separando Na_2SO_4 dalla fase organica. Agitare per assicurarsi l'omogeneità.
2. Analizzare al gas-cromatografo la miscela dei prodotti formati: *o*-nitro, *m*-nitro e *p*-nitro toluene in toluene (effettuare almeno 3 iniezioni per controllare la riproducibilità del risultato in termini di rapporti delle aree cromatografiche dei vari prodotti ottenuti).
3. Elaborare i dati sperimentali per ricavare i **rapporti di reattività tra i prodotti** (ovvero i rapporti delle costanti cinetiche) e le **differenze delle energie di attivazione**.

DEGRADAZIONE TERMICA DI UN POLIMERO SINTETICO

CINETICA E MECCANISMO DELLA REAZIONE

È ben noto che le proprietà particolari dei polimeri che ne hanno permesso l'eccezionale diffusione negli ultimi decenni, sono dovute alla loro struttura chimica caratterizzata da lunghe sequenze di unità strutturali legate tra loro a formare catene macromolecolari.

La maggior parte dei polimeri di più ampio interesse applicativo sono composti di natura organica che possono facilmente subire delle modificazioni chimiche provocate dal riscaldamento (ΔT) durante le fasi della fabbricazione degli articoli finiti o durante il loro impiego, se questo avviene a temperature relativamente elevate.

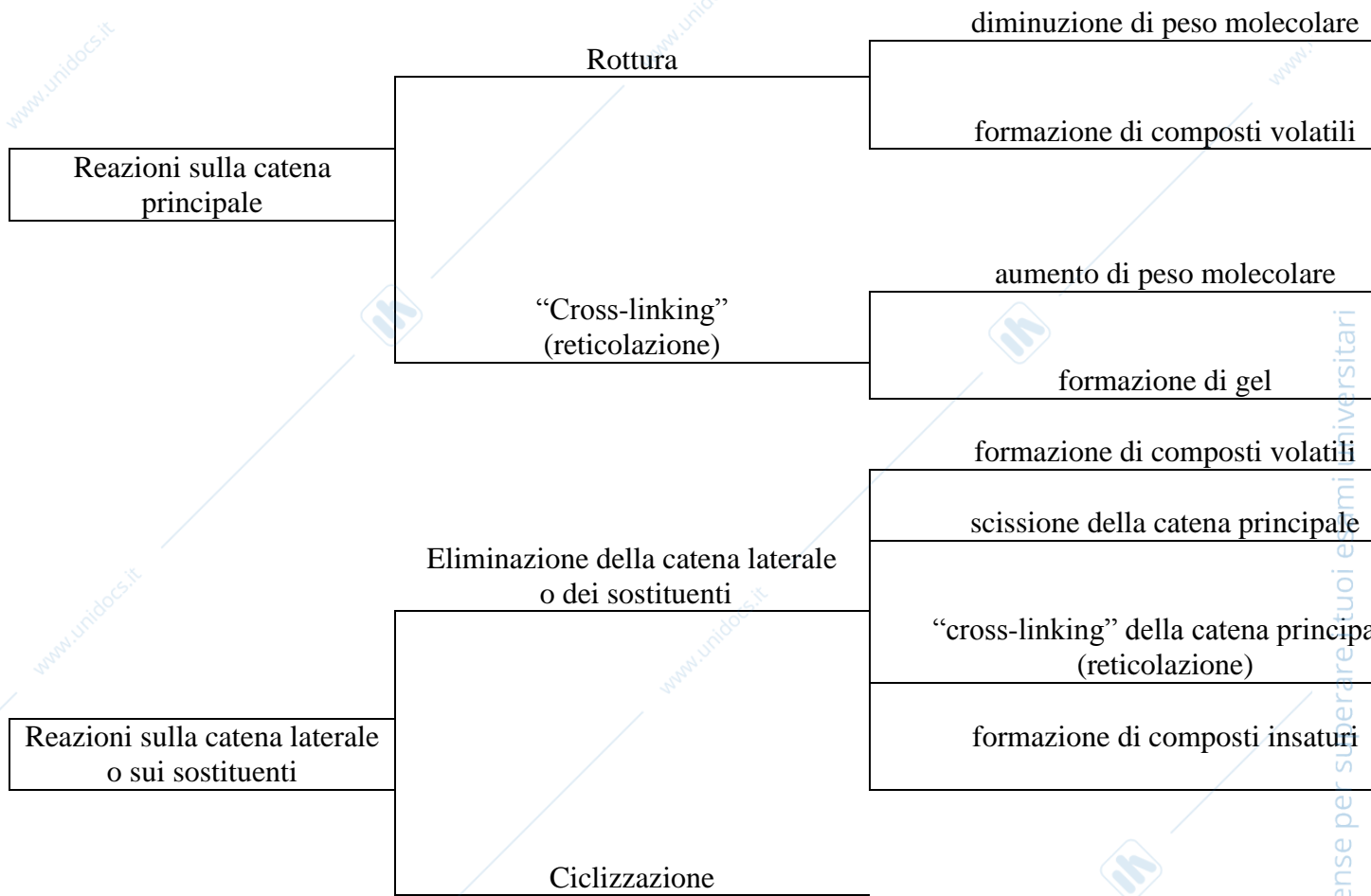
A seconda della struttura chimica del polimero, il riscaldamento può provocare reazioni di ciclizzazione, reticolazione, eliminazione e di scissione progressiva delle catene con formazione di spezzoni molecolari a più basso peso molecolare¹.

Inoltre i polimeri possono subire una demolizione più o meno completa a prodotti volatili (C_6 - C_{24}) quando sono riscaldati a temperature elevate (300-600°C). In questo caso, si può sfruttare questa loro caratteristica per provvedere ad un adeguato smaltimento di svariati materiali polimerici dopo il loro uso. Basti pensare all'enorme volume di polimeri usati per l'imballaggio ed al problema connesso del loro smaltimento. Sarebbe inoltre auspicabile non perdere o disperdere completamente il potenziale energetico in essi racchiuso. A tale scopo è importante sapere dirigere la degradazione termica dei polimeri per recuperare parte del loro potenziale energetico. Bruciare i polimeri (CO_2 , H_2O ed altri prodotti di eliminazione completa, HCl , NO_2 , ecc.) è la soluzione meno vantaggiosa perché si distrugge completamente il potenziale chimico ed energetico contenuto nei polimeri.

La pirolisi (degradazione termica in atmosfera inerte) permette di ridurre di almeno 2/3 il volume dei polimeri recuperando nel contempo i prodotti volatili che si liberano. Opportuni trattamenti dei fumi (ad es. catalitici) permettono di ottenere "tagli" di prodotti utili come carburanti o prodotti primi per l'industria chimica. Questo tipo di intervento rende possibile un recupero del potenziale chimico contenuto nei polimeri con ricaduta vantaggiosa sia dal punto di vista economico che ecologico.

¹C.H. Bamford, C.F.H. Tipper, Degradation of Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1975.

Diagramma semplificato della degradazione termica dei polimeri

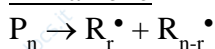


La degradazione termica dei polimeri non è l'unica tecnologia applicabile per la decomposizione dei polimeri, anche se di gran lunga la più importante e diffusa. Tra gli altri metodi si ricordano la degradazione con uso di energia radiante (raggi x , γ e elettroni), la fotodegradazione dei polimeri ($h\nu$), e la degradazione termica ossidativa.

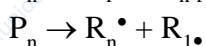
CINETICA E MECCANISMO DELLA REAZIONE

La degradazione di un numero P_n di molecole di polimero di grado di polimerizzazione n può essere descritta da una combinazione di alcuni stadi elementari coinvolgenti radicali:

Iniziazione

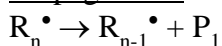


scissione omolitica

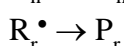
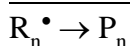


scissione omolitica del gruppo finale

Propagazione



Terminazione



dove si è indicato con P_n il numero di molecole polimeriche con grado di polimerizzazione n ; R_n il numero di radicali polimerici con grado di polimerizzazione n .

Le reazioni di iniziazione corrispondono a rotture omolitiche di legami con formazione di radicali (R_r^\bullet o R_1^\bullet), la reazione di propagazione corrisponde a reazioni che portano a diminuzione della lunghezza della catena del polimero mantenendo inalterato il numero di radicali e le reazioni di terminazione portano a spegnimento del numero di radicali.

La reazione di degradazione termica di poliolefine quali polietilene, polipropilene, che parte con reazioni di scissione radicalica, porta alla formazione di svariati prodotti a basso peso molecolare come risultato di reazioni intra e intermolecolari di trasferimento di radicali.

Il monomero viene ottenuto con bassa resa ad indicare che il processo di depolimerizzazione della catena è di scarso peso. La distribuzione dei prodotti ottenuti durante la degradazione è funzione della modalità con cui essa viene condotta (atmosfera inerte, ossidante, vuoto, intervallo di temperatura).

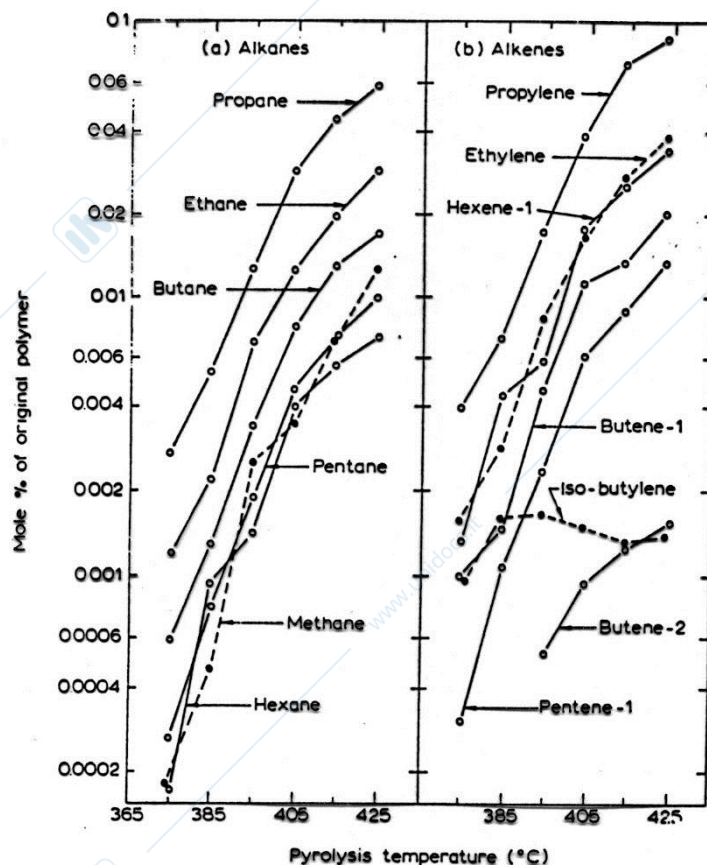
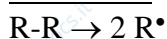


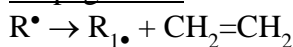
Figura 1 - Esempio della distribuzione dei prodotti di degradazione del polietilene.

La Fig. 1 riporta un esempio di distribuzione di prodotti ottenuta per la degradazione di polietilene nell'intervallo di temperatura 365-425°C¹, la cui formazione è giustificata dal seguente meccanismo:

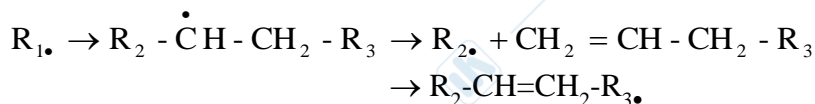
Iniziazione



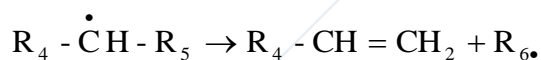
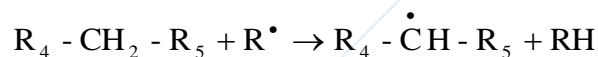
Propagazione



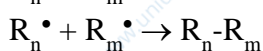
(trasferimenti intramolecolari seguiti da reazioni di decomposizione)



(trasferimenti intermolecolari seguiti da reazioni di decomposizione)



Terminazione



PARTE SPERIMENTALE

OBIETTIVI DELL'ESPERIENZA

L'analisi termogravimetrica (TGA) costituisce una semplice ed efficace tecnica per seguire la reazione di degradazione dei polimeri. Quando l'analisi TG è condotta con scansione programmata della temperatura si realizza una reazione in condizioni non isoterme. I risultati ottenuti forniscono anche indicazione della stabilità dei polimeri in studio e del loro comportamento complessivo nel processo di degradazione a prodotti volatili.

La bilancia costituisce il cuore dello strumento termoanalitico e permette la continua misura della massa del campione mentre temperatura e/o tempo variano. Il campione può essere raffreddato o riscaldato a velocità selezionata (β °C/min) o può essere mantenuto a temperatura fissa, isoterma.

Obiettivo di questa esperienza è la valutazione delle temperature significative del processo degradativo dei polimeri: T_{on} (temperatura di onset, inizio vigoroso del fenomeno), T_{max} (temperatura di massima velocità di reazione), T_{end} (temperatura finale della reazione) e la valutazione dei parametri di attivazione della reazione di degradazione: E_a (energia di attivazione) e A (fattore preesponenziale).

MODALITÀ OPERATIVE DELLE PROVE CINETICHE

Poliolfine su cui si opera la degradazione catalitica:

polipropilene PP (Montepolimeri, Moplen FLF20)
 polistirene PS (Montepolimeri, Edistir 1380)

I dati sperimentali raccolti forniscono:

1. Massa assoluta (mg) o massa percentuale (%) vs. temperatura (curva TG)
2. Velocità di variazione di massa (mg/min) vs. temperatura (curva DTG).

A partire dai tracciati sperimentali, si determinano le seguenti temperature:

- T_{on} , temperatura di inizio vigoroso di variazione di massa
- T_{max} , temperatura di massima velocità di variazione di massa
- T_{end} , temperatura di fine variazione di massa.

A tali temperature si calcolano le relative conversioni (%):

$$C_i (\%) = \left(\frac{m_0 - m_i}{m_0} \right) \cdot 100$$

$$v_i = - \left(\frac{m_{(i+1)} - m_{(i-1)}}{t_{(i+1)} - t_{(i-1)}} \right)$$

A partire dai dati sperimentali massa vs. tempo/temperatura si calcolano le velocità di reazione (v_i) per una conversione compresa nell'intervallo 10-40%:

(per piccoli intervalli Δt si ottiene v_i alla temperatura media T_i)

in cui:

m_0 è la massa iniziale del polimero

m_i è la massa del polimero all' i -esimo punto.

Si possono allora costruire i seguenti grafici:

3. Conversione (%) del polimero vs. temperatura
4. Velocità di degradazione (mg/min) vs. temperatura.

La velocità di reazione (degradazione del polimero), v , può essere espressa come prodotto di una costante di velocità, che è funzione della temperatura, $k(T)$, e della massa attuale che ancora può degradarsi.

$$v = -dm/dt = km^n = Am^n \exp(-E_a/RT)$$

$$v/m^n = k = A \exp(-E_a/RT)$$

Nel caso presente, malgrado la complessità della reazione in studio, l'ordine n di reazione può essere assunto uguale ad uno, come suggerito da uno studio approfondito in letteratura [J.H. Chan, S.T. Balke, *Polym. Degrad. Stabil.* 57 (1997) 135].

Il rapporto v/m calcolato può essere guardato come un coefficiente di velocità (k). Riportando v/m in funzione della temperatura si osservano andamenti crescenti (fino a conversione $\leq 40\%$), come atteso considerando l'andamento di Arrhenius:

$$v/m = k = A \exp(-E_a/RT)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Riportando quindi $\ln k$ vs. $1/T$ si ottiene il valore di E_a e A rispettivamente dalla pendenza e intercetta delle rette ottenute.

Operatività (D.T.)

1. Introdurre circa 5 mg di polvere (PP o PS) sul crogiolo.
2. Chiudere la fornace e pesare in atmosfera di azoto.
3. Impostare il seguente programma termico:

step 1) 20' a 50°C in azoto

step 2) scansione termica da 50°C a 700°C con β compreso tra 5 e 30°C/min in azoto

step 3) 10' a 700°C in aria (per bruciare completamente gli eventuali residui carbonacei)

step 4) da 700°C a 50°C in aria

con i seguenti flussi di gas:

azoto (bilancia in testa) = 60 ml/min

azoto (fornace) = 40 ml/min

aria (pneumatica) = 30 ml/min

aria (bilancia) = 30 ml/min

con raccolta di 1 punto ogni 6 secondi (10 punti/min).

4. Far partire l'analisi.
5. Raccogliere i dati sperimentali ed elaborarli per ricavare le temperature significative del processo (T_{on} , T_{max} e T_{end}) e i parametri di attivazione (E_a e A).

Appendice A: Calcolo del numero di cifre significative

È buona regola fornire il valore di una grandezza misurata con un numero di cifre tali che solo l'ultima sia imprecisa di una o più unità. Se la lunghezza di un tavolo è indicata con 324 cm, si intende comunicare che delle prime due cifre, 3 e 2, si è completamente certi, mentre alla terza cifra è probabilmente associata un'incertezza di ± 1 , o leggermente maggiore. La lunghezza del tavolo è quindi compresa tra 323 e 325 cm. Nell'ipotesi che si abbia certezza anche del valore della terza cifra, sarebbe opportuno scrivere 324.0. Il lettore avrebbe inteso che l'incertezza è di ± 1 mm.

Nello svolgere esercizi numerici è importante non esprimere il risultato con un numero eccessivo di cifre. Questo è un errore molto diffuso tra gli studenti, in conseguenza dell'ampia diffusione di ausili elettronici per lo svolgimento di operazioni numeriche.

Di seguito è riportata una banale regola da seguire per il calcolo delle cifre significative: il numero di cifre significative è pari al numero di tutte le cifre, inclusi gli zeri; non sono da conteggiare solo gli zeri che in un numero decimale precedono una cifra diversa da zero.

Esempio:

435	tre cifre significative,
456080	sei cifre significative,
0.00104	tre cifre significative.

PROPAGAZIONE DELLE CIFRE SIGNIFICATIVE IN OPERAZIONI MATEMATICHE

In questo paragrafo esamineremo il modo per determinare le cifre significative del risultato di un'operazione matematica, note le cifre significative delle grandezze coinvolte nell'operazione. Ad esempio, supponiamo di dover calcolare la pressione esercitata da un gas in un contenitore mediante la relazione $p = nRT/V$, sapendo che $n = 2.0$ moli, $V = 2.534$ m³, $T = 300$ K e $R = 8.31$ J mol⁻¹ K⁻¹. Effettuando le operazioni con una normale calcolatrice otterremo $p = 1967.64$ Pa. Il numero delle cifre significative è un'indicazione dell'incertezza associata alla grandezza. Se indico che la pressione è 1.34 bar, trasmetto l'indicazione che alla mia misura è associata un'incertezza di circa ± 0.01 bar, o leggermente superiore. Su questa base, la propagazione delle cifre significative è da considerarsi un caso particolare della propagazione degli errori.

È noto, dalla *Teoria della propagazione degli errori*, che data una grandezza u , funzione di varie variabili indipendenti, x, y, z, \dots , $u = f(x, y, z, \dots)$, l'incertezza massima sulla grandezza u è data dalla relazione:

$$|\Delta u| = |(\delta u / \delta x)_{y,z,\dots} \Delta x| + |(\delta u / \delta y)_{x,z,\dots} \Delta y| + |(\delta u / \delta z)_{x,y,\dots} \Delta z| + \dots$$

Il simbolo $||$ indica valore assoluto, $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \dots$ indicano le incertezze di misura di ogni variabile indipendente.

Ritorniamo al calcolo della pressione mediante la relazione $p = nRT/V$; se le variabili indipendenti sono state riportate con il giusto numero di cifre significative, dobbiamo supporre che abbiano un'incertezza pari a ± 1 sull'ultima cifra.

Pertanto, è da intendere:

$$n = (2.0 \pm 0.1) \text{ mol},$$

$$V = (2.34 \pm 0.001) \text{ m}^3,$$

$$T = (300 \pm 1) \text{ K},$$

$$R = (8.1 \pm 0.01) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Applicando l'equazione riportata innanzi avremo:

$$|\Delta p| = |(\delta p / \delta n)_{V,T,R} \Delta n| + |(\delta p / \delta V)_{n,T,R} \Delta V| + |(\delta p / \delta T)_{V,n,R} \Delta T| + |(\delta p / \delta R)_{V,T,n} \Delta R|$$

Effettuando le derivate parziali, si ha:

$$|\Delta p| = |(RT/V) \Delta n| + |(-nRT/V^2) \Delta V| + |(nR/V) \Delta T| + |(nT/V) \Delta R|$$

Sostituendo i valori numerici:

$$|\Delta p| = (8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} / 2.534 \text{ m}^3) \cdot 0.1 \text{ mol}^{-1} + (2.0 \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} / 2.534^2 \text{ m}^6) \cdot 0.001 \text{ m}^3 + (2.0 \text{ mol} \cdot 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} / 2.534 \text{ m}^3) \cdot 1 \text{ K} + (2.0 \text{ mol} \cdot 300 \text{ K} / 2.534 \text{ m}^3) \cdot 0.01 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$|\Delta p| = 98.4 \text{ Pa} + 0.776 \text{ Pa} + 6.56 \text{ Pa} + 2.37 \text{ Pa}$$

$$|\Delta p| = 108.1 \text{ Pa}$$

Considerando i valori della pressione (1967.64 Pa) e l'incertezza (108.1 Pa), è corretto scrivere:

$$\text{Pressione} = (1950 \pm 100) \text{ Pa}$$

L'incertezza è sulla seconda cifre del valore della pressione.

Il valore della pressione, usando la convenzione delle cifre significative, può essere scritto come:

$$\text{Pressione} = 2.0 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

L'espressione

$$|\Delta u| = |(\delta u / \delta x)_{y,z,\dots} \Delta x| + |(\delta u / \delta y)_{x,z,\dots} \Delta y| + |(\delta u / \delta z)_{x,y,\dots} \Delta z| + \dots$$

per semplici operazioni matematiche, quali addizione e sottrazione, moltiplicazione e divisione, acquista forme relativamente semplici che consentono una sua facile applicazione.

SOMMA E SOTTRAZIONE

Consideriamo la relazione

$$u = x \pm y$$

applicando ad essa l'espressione riportata innanzi, avremo:

$$|\Delta u| = |\Delta x| + |\Delta y|$$

Pertanto possiamo affermare che nell'operazione somma o sottrazione l'incertezza è pari alla somma delle incertezze associate ad ogni singolo termine.

Come regola pratica possiamo indicare:

Effettuare l'operazione richiesta, utilizzando tutte le cifre, ed esprimere il risultato con un numero di cifre significative pari a quelle dell'addendo con incertezza maggiore.

Nell'eliminare le cifre in eccesso, rispettare le comuni regole dell'arrotondamento.

Esempi:

$$3.2 + 3.19 + 3.17 = ?$$

$$3.2+3.19+3.17 = 9.56$$

Risultato: 9.6.

$$3.21+0.000014+0.376521 = ?$$

$$3.21+0.000014+0.376521 = 3.586535$$

Risultato: 3.59.

MOLTIPLICAZIONE E DIVISIONE

Consideriamo la relazione

$$u = x^{\pm n} y^{\pm m}$$

Da essa, procedendo come illustrato innanzi, è possibile mostrare la seguente relazione:

$$|\Delta u/u| = n|\Delta x/x| + m|\Delta y/y|$$

$$P = 3.1 \text{ atm}$$

$$L = 5.01 \text{ m}$$

$$K = 389.830 \text{ atm m}^3$$

In base alla norma sul corretto uso delle cifre significative possiamo ritenere che i valori di p ed L con l'indicazione degli errori siano:

$$p = (3.1 \pm 0.1) \text{ atm}$$

$$L = (5.01 \pm 0.01) \text{ m}$$

Applicando la relazione:

$$|\Delta K/K| = |\Delta p/p| + 3|\Delta L/L|$$

$$|\Delta K:389.830 \text{ atm m}^3| = (0.1:3.1) + 3 \cdot (0.01:5.01)$$

$$|\Delta K:389.830 \text{ (atm m}^3)| = 0.038$$

otteniamo:

$$|\Delta K| = 0.038 \cdot 389.830 \text{ atm m}^3 = 14.8 \text{ atm m}^3$$

$$K = 389.830 \pm 14.8 \text{ atm m}^3$$

più correttamente:

$$K = 390 \pm 15 \text{ atm m}^3$$

Da cui, utilizzando il corretto numero di cifre significative, possiamo scrivere:

$$K = 3.9 \cdot 10^2 \text{ atm m}^3$$

Appendice B: Richiami di matematica

Questa appendice riassume brevemente alcune equazioni e formule fondamentali utili in chimica fisica.

- **Esponenti e potenze**

Molti numeri sono più convenientemente espressi come potenze di 10. Per esempio,

$$1 = 10^0$$

$$0.1 = 10^{-1}$$

$$0.00023 = 2.3 \times 10^{-4}$$

$$100 = 10^2$$

$$100000 = 10^5$$

$$3.1623 = 10^{0.5}$$

In generale, si scrive a^n , dove a è detta *base* e n *esponente*. Questa espressione si legge “ a elevato n ”. Le seguenti relazioni sono utili:

Operazione	Esempio
$a^m \times a^n = a^{m+n}$	$10^{0.2} \times 10^3 = 10^{3.2}$
$(a^m)^n = a^{m \times n}$	$(10^4)^2 = 10^8$
$a^m / a^n = a^{m-n}$	$10^3 / 10^7 = 10^{-4}$

Si noti che a^0 (a elevato a zero) è uguale all'unità per tutti i valori di a ad eccezione di $a=0$, cioè $0^n = 0$ (per tutti i valori di n). inoltre, si ha $1^n = 1$ per tutti i valori di n .

Logaritmo

Il concetto di logaritmo è un'estensione naturale degli esponenti. Il logaritmo in base a di un numero x è uguale all'esponente y a cui bisogna elevare la base a per avere $x = a^y$. Così, se

$$x = a^y$$

allora

$$y = \log_a x$$

Per esempio, poiché $3^4 = 81$, si ha

$$4 = \log_3 81$$

Allo stesso modo, per il logaritmo in base 10, si scrive

Logaritmo	Esponente
$\log_{10} 1 = 0$	$10^0 = 1$
$\log_{10} 2 = 0.3010$	$10^{0.301} = 2$
$\log_{10} 10 = 1$	$10^1 = 10$
$\log_{10} 100 = 2$	$10^2 = 100$
$\log_{10} 0.1 = -1$	$10^{-1} = 0.1$

Il logaritmo in base 10 è detto *logaritmo comune*. Per convenzione, si usa la notazione $\log a$ invece che $\log_{10} a$ per indicare il logaritmo comune di a .

Poiché i logaritmi dei numeri sono esponenti, essi hanno le stesse proprietà degli esponenti. Per semplicità, si esprimono le seguenti relazioni in termini di logaritmi comuni:

Logaritmo	Esponente
$\log AB = \log A + \log B$	$10^A \times 10^B = 10^{A+B}$
$\log A/B = \log A - \log B$	$10^A/10^B = 10^{A-B}$
$\log A^n = n \log A$	

I logaritmi di base e sono noti come *logaritmi naturali*. La quantità e è un numero dato da

$$e = 1 + 1/1! + 1/2! + 1/3! + \dots$$

$$= 2.71828182845\dots$$

circa uguale a 2.7183

In chimica fisica, è di grande importanza la funzione esponenziale $y = e^x$. Prendendo il logaritmo naturale di ambedue i lati, si ha

$$\ln y = x \ln e = x$$

dove “ln” rappresenta \log_e . La relazione tra logaritmo naturale e logaritmo comune è quella che segue. Partendo dall’equazione

$$y = e^x$$

e prendendo il logaritmo comune di ambedue i lati, si ottiene

$$\log y = x \log e = \ln y \log e$$

in quanto $x = \ln y$. Ora $\log e = \log 2,7183 = 0.4343$, e allora

$$\log y = 0.4343 \ln y$$

oppure

$$2.303 \log y = \ln y$$

- **Equazioni semplici**

Equazioni lineari

Un’equazione lineare è rappresentata da

$$y = mx + b$$

Riportando in grafico y in funzione di x si ottiene una linea retta con pendenza m e intercetta b (sull’asse y , a $x = 0$).

Equazione quadratica

Un'equazione quadratica ha la forma

$$y = ax^2 + bx + c$$

dove a , b e c sono costanti e a è diverso da zero. Un grafico di y in funzione di x dà una parabola. Consideriamo una particolare equazione quadratica

$$y = 3x^2 - 5x + 2$$

La Figura A.1 riporta il grafico di y in funzione di x . La curva taglia l'asse x ($y = 0$) due volte, a $x = 1$ e $x = 0,67$. In alternativa, si può risolvere l'equazione ponendola uguale a zero (cioè $y = 0$). Si ottiene allora

$$3x^2 - 5x + 2 = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{5 \pm \sqrt{25 - 4 \cdot 3 \cdot 2}}{2 \cdot 3} \\ &= 1.00 \text{ o } 0.67 \end{aligned}$$

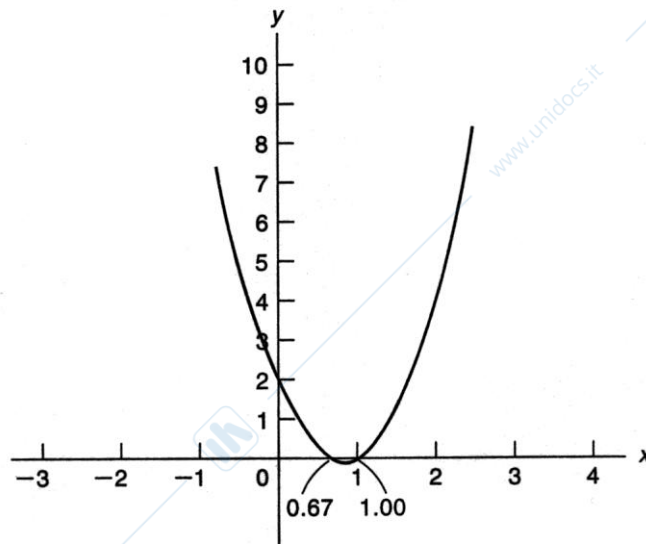


Figura A.1

- Valori medi

Se si ripete una misura di un esperimento, spesso si ottiene un valore che è differente dalla lettura precedente e il risultato va espresso come media di questi due numeri. Il valore medio più comune è la *media aritmetica*. Per due lettere a e b , la media aritmetica è data da $(a+b)/2$. Vi sono situazioni in cui le letture non variano a caso; si può provare allora la *media geometrica*. La media geometrica di due numeri a e b è data da \sqrt{ab} .

- **Serie ed espansioni**

Serie aritmetica

$$1, 2, 3, 4, \dots$$

oppure

$$a, 2a, 3a, 4a, \dots$$

Serie geometrica

$$1, 2, 4, 8, \dots$$

oppure

$$a, 2a, 4a, 8a, \dots$$

Espansione binomiale

$$(1+x)^n = 1 + nx + \frac{n(n-1)}{2!}x^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^3 + \dots$$

Espansione esponenziale

$$e^{\pm x} = 1 \pm \frac{x}{1!} \pm \frac{x^2}{2!} \pm \frac{x^3}{3!} \pm \dots$$

$$e^{\pm ax} = 1 \pm \frac{ax}{1!} \pm \frac{(ax)^2}{2!} \pm \frac{(ax)^3}{3!} \pm \dots$$

Espansioni trigonometriche

$$\sin x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots$$

Espansione logaritmica

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

- **Angoli e radianti**

La comune unità di misura degli angoli è il *grado*, definito come 1/360 di un cerchio completo. Spesso è più conveniente usare un'altra unità, detta *radiante* (rad). Si può capire la relazione tra grado e radiante da quanto segue. Si consideri una determinata porzione della circonferenza di un cerchio di raggio r . La lunghezza dell'arco (s) è proporzionale all'angolo θ e al raggio r , in modo che

$$s = r \theta$$

dove θ è misurato in radianti. Quindi, 1 radiante è definito come l'angolo sotteso quando la lunghezza dell'arco, s , è esattamente uguale al raggio.

Se si considera come arco l'intera circonferenza, allora

$$s = 2 \pi r = r \theta$$

oppure

$$2 \pi = \theta$$

Ciò significa che $\theta = 2 \pi$ radianti corrisponde a $\theta = 360^\circ$. Allora,

$$1 \text{ rad} = \frac{360^\circ}{2\pi} \cong \frac{360^\circ}{2 \times 3.1416} = 57.3^\circ$$

D'altra parte,

$$1^\circ = \frac{2\pi}{360^\circ} \cong \frac{2 \times 3.1416}{360^\circ} = 0.0175 \text{ rad}$$

È da tener presente che il radiante, sebbene sia un'unità di misura angolare, non ha dimensioni fisiche. Per esempio, la circonferenza di un cerchio di raggio 5 cm è data da 2π (rad) \times 5 cm = 31,42 cm.

- **Aree e volumi**

Triangolo

Consideriamo un triangolo di lati a , b e c e altezza h (con il lato a come base). Il semiperimetro s è dato da

$$s = \frac{(a + b + c)}{2}$$

L'area (A) del triangolo è

$$A = \frac{1}{2} ah = \sqrt{s(s-a)(s-b)(s-c)}$$

$$= \frac{1}{2} a b \sin C$$

dove l'angolo C è quello opposto al lato c . Se a , b e c sono i lati di un triangolo rettangolo, con c come ipotenusa, allora

$$c^2 = a^2 + b^2$$

per il teorema di Pitagora.

Rettangolo

L'area di un rettangolo di lati a e b è ab .

Parallelogramma

L'area di un parallelogramma di lati a e b è ah dove h è la distanza tra i due lati di lunghezza a .

Cerchio

La circonferenza di un cerchio è $2\pi r$ e l'area del cerchio è πr^2 , dove r è il raggio.

Sfera

L'area della superficie di una sfera di raggio r è $4\pi r^2$, il volume della sfera è $4/3\pi r^3$.

Cilindro

L'area della superficie curva di un cilindro di raggio r e lunghezza h è $2\pi rh$, il volume del cilindro è $\pi r^2 h$.

Cono

L'area della superficie curva di un cono è πrl , dove r è il raggio della base e l è l'apotema. Il volume del cono è $1/3\pi r^2 h$, dove h è l'altezza (dal vertice alla base).

Operatori

Un operatore è un simbolo matematico che specifica quale operazione compiere su un numero o su una funzione. Si riportano alcuni esempi di operatori:

Operatore	Funzione o numero	Forma finale
log	24.1	$\log 24.1 = 1.382$
$\sqrt{\quad}$	974.2	$\sqrt{974.2} = 31.21$
sen	61.9°	$\text{sen } 61.9^\circ = 0.882$
cos	x	$\cos x$
d/dx	e^{kx}	$de^{kx}/dx = ke^{kx}$

- **Calcolo differenziale e integrale**

Funzioni di una variabile

Si riportano di seguito le derivate di alcune funzioni comuni.

$y = f(x)$	dy/dx
x^n	nx^{n-1}
e^x	e^x
e^{kx}	ke^{kx}
sen x	cos x
sen($ax+b$)	$a \cos(ax+b)$
cos x	-sen x
cos($ax+b$)	$-a \text{sen}(ax+b)$

$$\ln x$$

$$\ln(ax+b)$$

$$1/x$$

$$\frac{a}{ax+b}$$

Alcuni integrali utili

$$\int x^n dx = \frac{1}{n+1} x^{n+1} + C$$

$$\int dx/x = \ln x + C$$

$$\int \frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a} \ln(ax+b) + C$$

$$\int \sin x dx = -\cos x + C$$

$$\int \cos x dx = \sin x + C$$

$$\int \ln x dx = x \ln x - x + C$$

$$\int e^x dx = e^x + C$$

$$\int e^{kx} dx = \frac{e^{kx}}{k} + C$$

Poichè tutti questi integrali sono indefiniti, bisogna aggiungere ai risultati un termine costante C .

Appendice C: Regressione lineare con Excel

Si suppone che esista una relazione lineare del tipo $y = a + bx$ tra due grandezze fisiche x e y , di cui si dispongono i set di misure x_i e y_i .

Lo scopo della regressione lineare è determinare quei valori dei parametri a e b per cui la relazione tra x e y dia la migliore interpolazione possibile delle n determinazioni sperimentali (x_i, y_i) .

La procedura prevede di determinare quei coefficienti a e b per cui è minima la somma dei quadrati degli scarti $\delta y_i = y_i - (a + bx_i)$.

Questo è quanto fa pure Excel con la funzione statistica REGR.LIN.

Ad esempio, si supponga di avere il sottostante insieme di misure per x e y e di voler determinare la retta interpolante, cioè i coefficienti a e b .

x	y
1	3.1
2	5.05
3	7,12
4	9,17
5	11.01
6	13,1
7	15,11
8	17.12
9	19.1
10	21.14

Tabella 1

Per mettere i punti sul grafico utilizzare Tipo di grafico: Dispers. (XY), quindi su Serie inserire sui valori x l'intervallo di dati per le ascisse e su y quelli per le ordinate.

Selezionare una matrice di sei celle sul foglio di lavoro (3 righe e 2 colonne).

1	2
3	4
5	6

Tabella 2

Sul menu selezionare Inserisci e poi Funzione, quindi scegliere Statistiche dal menu a tendina e REGR.LIN.

A questo punto inserire nella mascherina i seguenti intervalli:

Y_nota: l'intervallo delle misure y , cioè la colonna y di Tabella 1

X_nota: l'intervallo delle misure x , cioè la colonna x di Tabella 1

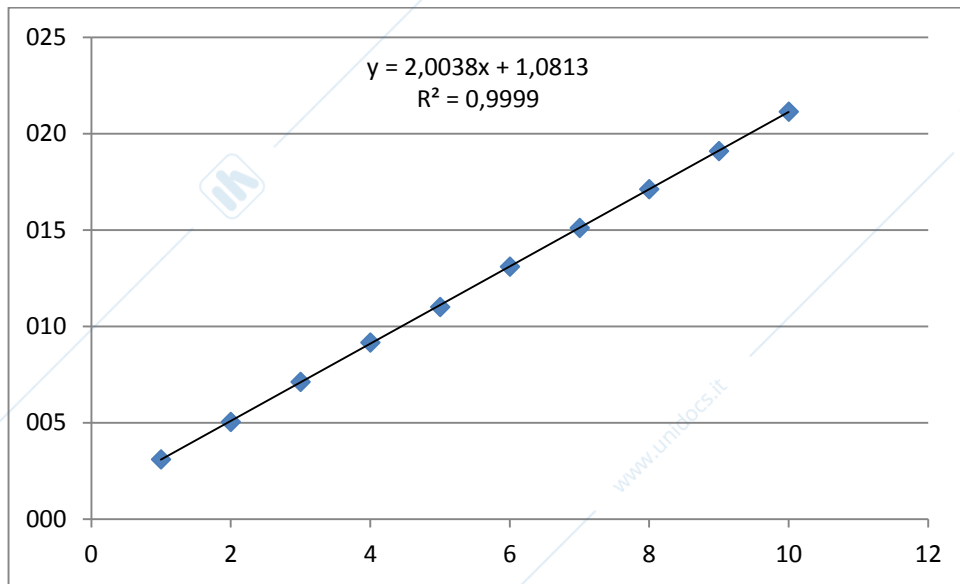
Cost: vero
Stat: vero

Premere ok. Comparare un solo valore nella cella 1 di Tabella 2. Selezionare le celle dalla 1 alla 6 partendo dalla 1. Cliccare con il mouse sulla barra delle funzioni e quindi premere contemporaneamente i tasti CTRL+MAIUSC+INVIO. Compaiono in tutto sei valori come mostrato in Tabella 3.

Coeff. angolare	2.003758	1.081333	Intercetta
Errore su coeff. ang.	0.005045	0.0313	Errore su intercetta
R ²	0.999949	0.045819	Err. y a posteriori

Tabella 3

È possibile visualizzare la retta interpolante ed averne pure l'equazione semplicemente selezionando la serie di dati con il mouse, quindi premere il tasto destro e selezionare Aggiungi linea di tendenza. Su Tipo selezionare lineare, su Opzioni selezionare Visualizza l'equazione sul grafico e Visualizza il valore R al quadrato sul grafico.



È possibile imporre alla funzione lineare calcolata di passare per un punto definito. Classicamente si può imporre il punto con coordinate (0,0) che semplifica la funzione lineare: $y = ax$.

x	y
0	0
1	3.1
2	5.05
3	7.12
4	9.17
5	11.01
6	13.1
7	15.11

8	17.12
9	19.1
10	21.14

Tabella 4

Per mettere i punti sul grafico utilizzare Tipo di grafico: Dispers. (XY), quindi su Serie inserire sui valori x l'intervallo di dati per le ascisse e su y quelli per le ordinate.

Selezionare una matrice di sei celle sul foglio di lavoro (3 righe e 2 colonne).

1	2
3	4
5	6

Tabella 5

Sul menu selezionare Inserisci e poi Funzione, quindi scegliere Statistiche dal menu a tendina e REGR.LIN.

A questo punto inserire nella mascherina i seguenti intervalli:

Y_nota: l'intervallo delle misure y, cioè la colonna y di Tabella 4

X_nota: l'intervallo delle misure x, cioè la colonna x di Tabella 4

Cost: falso

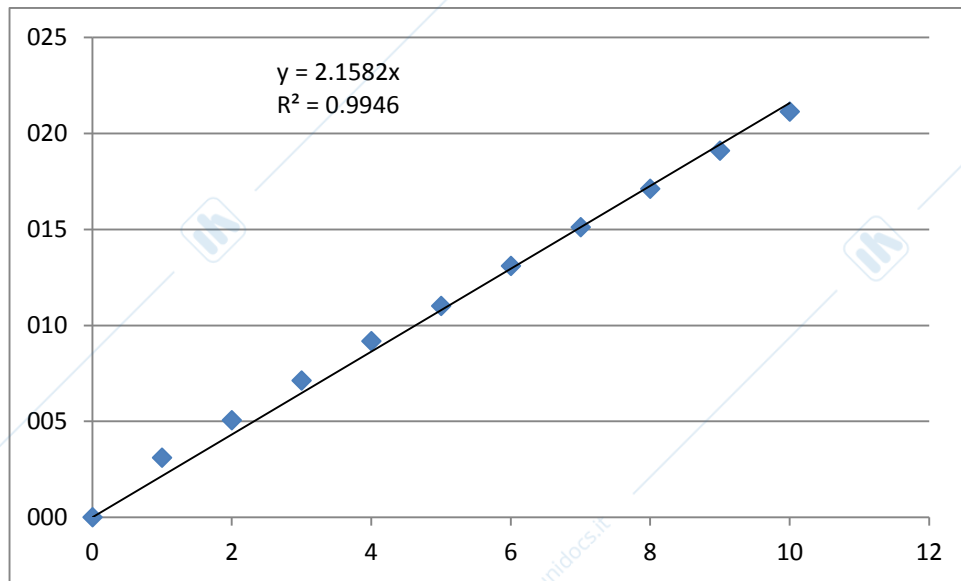
Stat: vero

Premere ok. Compare un solo valore nella cella 1 di Tabella 5. Selezionare le celle dalla 1 alla 6 partendo dalla 1. Cliccare con il mouse sulla barra delle funzioni e quindi premere contemporaneamente i tasti CTRL+MAIUSC+INVIO. Compaiono in tutto sei valori come mostrato in Tabella 6.

Coeff. angolare	2.158234	0	Intercetta
Errore su coeff. ang.	0.025596	#N/D	Errore su intercetta
R ²	0.998595	0.502235	Err. y a posteriori

Tabella 6

È possibile visualizzare la retta interpolante ed averne pure l'equazione semplicemente selezionando la serie di dati con il mouse, quindi premere il tasto destro e selezionare Aggiungi linea di tendenza. Su Tipo selezionare lineare, su Opzioni selezionare Imposta intercetta uguale a zero, Visualizza l'equazione sul grafico e Visualizza il valore R al quadrato sul grafico.



Appendice D:

DIMOSTRAZIONE CHE "K" (conduttanza della soluzione) VARIA CON L'AVANZAMENTO DELLA REZIONE (g) AL VARIARE DELLA CONCENTRAZIONE DI IDROSSIDO (IONE OH⁻)

La conducibilità specifica di una soluzione è data da :

$$\chi = \sum_i v_i C_i \lambda_i = [\text{cm}^{-1} \text{ ohm}^{-1}]$$

dove

v_i = numero di cariche dell'i-esimo ione

C_i = concentrazione dello ione [moli/cm³]

λ_i = conducibilità equivalente a diluizione infinita [cm²/ohm mole]

Nel caso dell'idrolisi dell'acetato di etile il contributo di χ può essere espresso solo per gli ioni che cambiano di concentrazione.

$$\chi = \chi' + C_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{OH}^-} + C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

dove χ' rappresenta il contributo degli ioni che non variano di concentrazione.

Tenendo presente che:

$$C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C^{\circ}_{\text{OH}^-} - C_{\text{OH}^-}$$

cioè gli ioni carbossilici si formano a spese degli ioni idrossido:

$$\chi = \chi' + C^{\circ}_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + (\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) C_{\text{OH}^-}$$

Ricordando che non misuriamo la conducibilità ma la conduttanza (K):

$$K = \chi \frac{S}{L}$$

dove $\frac{S}{L}$ è la costante di cella

$$K = (\chi' + C^{\circ}_{\text{OH}^-} \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \frac{S}{L} + (\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) \frac{S}{L} C_{\text{OH}^-}$$

che è un'espressione lineare del tipo:

$$K = a + b C_{\text{OH}^-}$$

cioè la conduttanza K varia con una relazione lineare al variare della concentrazione di ioni idrossido.

$$t = 0 \quad \begin{aligned} K_0 &= a + b C^{\circ}_{\text{OH}^-} \\ K_t &= a + b C_{\text{OH}^-} \end{aligned}$$

$$K_{\infty} = a + b C_{OH^{-}, \infty} = a$$

da cui si ottiene:

$$C^{\circ}_{OH^{-}} = (K_0 - K_{\infty})/b$$

$$C_{OH^{-}} = (K_t - K_{\infty})/b$$

$$C^{\circ}_{OH^{-}} - C_{OH^{-}} = (K_0 - K_{\infty} - K_t + K_{\infty})/b$$

$$C^{\circ}_{OH^{-}} - C_{OH^{-}} = (K_0 - K_t)/b$$

Ricordando la definizione di grado di avanzamento g, si ha:

$$g = \frac{C^{\circ}_{OH^{-}} - C_{OH^{-}}}{C^{\circ}_{OH^{-}}} = \frac{(K_0 - K_t)/b}{(K_0 - K_{\infty})/b}$$

$$g = \frac{K_0 - K_t}{K_0 - K_{\infty}}$$

Ricordando l'espressione dell'equazione cinetica integrata scritta in termini di g:

$$\frac{g}{1-g} = k t$$

e sostituendovi l'espressione trovata prima per g:

$$\frac{K_0 - K_t}{K_t - K_{\infty}} = k t C^{\circ}_{OH^{-}}$$

dove k è la costante di velocità di reazione di secondo ordine.