



Università degli Studi di Firenze

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica

L'effetto dell'anione sulla cinetica di iodurazione dell'acetone.

Anion effect on the kinetics of iodization of acetone.

Tesi sperimentale di Laurea Triennale in Chimica

di Maria G. Folliero

Relatore: Prof. Pierandrea Lo Nostro

Anno Accademico 2011-2012

Indice

1 Riassunto	2
2 Introduzione	3
2.1 Effetto di Hofmeister	
2.2 Parametri chimico fisici	
2.2.1 Polarizzabilità	
2.2.2 ΔG di idratazione	
2.2.3 Volume molare parziale	
2.2.4 Incremento molare della tensione superficiale	
2.3 L'equazione di Arrhenius	
2.4 La iodurazione dell'acetone	
2.5 Metodo delle velocità iniziali	
3 Materiali e Metodi	10
3.1 Spettrofotometria UV-vis	
4 Risultati e Discussione	12
5 Conclusione	70
6 Bibliografia	71

Riassunto

Lo scopo di questa tesi è lo studio della cinetica di una reazione di alogenazione di un chetone in presenza di alcuni anioni, in particolare la reazione di iodurazione dell'acetone con catalisi acida.

Al fine di confrontare i parametri cinetici nei diversi casi, si sono utilizzati acido cloridrico, bromidrico, fluoridrico, fosforico, perclorico e solforico, a parità di concentrazione. Lo ione I_3^- , e l'acetone sono stati mantenuti alla stessa concentrazione in tutti gli esperimenti.

Il metodo usato per lo studio della cinetica di reazione è quello della velocità iniziale. La cinetica del processo è stata studiata in funzione della temperatura in modo da ricavare il valore dell'energia di attivazione, in presenza dei diversi anioni, tramite l'equazione di Arrhenius.

Introduzione

Effetto di Hofmeister

L'influenza che ioni diversi hanno sulle sue proprietà chimico fisiche di una soluzione, è un'evidenza accertata in diversi ambiti, dalla Chimica Inorganica alla Biochimica. Si parla di Effetto dello Ione Specifico, che Hofmeister definì con la serie omonima. Lo scienziato pubblicò i suoi studi sulla precipitazione di una proteina, l'albumina, e descrisse come la presenza di sali diversi modifichi la sua solubilità in acqua.

Per i sali sodici egli dedusse la serie liotropica:



ovvero in una soluzione di diidrogeno fosfato la precipitazione è massima e decresce fino ad un minimo per il tiocianato. Il fenomeno non è semplicemente interpretabile con considerazioni di tipo elettrostatico.

Diversi studi hanno confermato che la serie fosse ritrovata anche in molti altri sistemi e fenomeni quali attività dell'acqua,¹ il pH,² la viscosità,³ l'indice di rifrazione,⁴ ecc...

Negli studi sull'effetto specifico gli ioni vengono distinti in cosmotropi e caotropi, definizioni derivanti dall'effetto che questi avrebbero sulla struttura del network di legami a idrogeno dell'acqua, costruttivo o distruttivo, in base a misure reologiche. Nonostante la struttura dell'acqua sia un argomento controverso nel campo scientifico, per facilità concettuale si continua ad utilizzare questa terminologia.

Uno ione cosmotropo, dal greco κόσμος (kósmos) ordine e τρόπος (trópos) direzione, è una specie con caratteristiche "hard", dunque con alta densità di carica, poco polarizzabile ed elevata idratazione. Al contrario uno ione caotropo, dal greco χάος (caos) disordine, è una specie "soft" con bassa densità di carica, molto polarizzabile e bassa idratazione.

Vi sono alcuni fenomeni che seguono un andamento opposto a quello previsto dalla serie o dove alcuni ioni della serie sono invertiti. In alcuni casi si osserva un andamento a V,⁵ ovvero con un massimo o un minimo.

Parametri chimico-fisici

Tramite la correlazione di osservabili misurate con parametri chimico fisici si possono ottenere informazioni sulle interazioni molecolari in atto e quindi prevedere il comportamento di altre specie non esaminate. In questo caso sono stati scelti quattro parametri in particolare: polarizzabilità, il ΔG di idratazione, il volume molare parziale e l'incremento molare della tensione superficiale.

- Polarizzabilità

La polarizzabilità si riferisce alla distorsione che la nuvola elettronica di una specie subisce in presenza di un campo elettrico.

In presenza di un campo elettrico di forza E , si genererà nella molecola un momento dipolare indotto pari a:

$$\mu = \alpha E$$

che andrà a sommarsi con l'eventuale momento dipolare permanente della molecola.

Il valore di α dipende dalla forza con cui gli elettroni degli shell più esterni sono attratti dal nucleo, quindi dal numero atomico Z e dalle dimensioni della specie. Quanto minore è il numero atomico e maggiori le dimensioni, tanto maggiore sarà l'influenza di un campo elettrico esterno sugli elettroni.

Questo parametro risulta direttamente coinvolto nelle forze di dispersione e quindi evidenzia bene il differente carattere cosmo/caotropico di uno ione.

- ΔG di idratazione

Per idratazione si intende il processo di trasferimento di uno ione dalla fase gassosa al suo stato standard in soluzione acquosa.

Il ΔG di idratazione viene definito come il lavoro elettrico associato al trasferimento di uno ione gassoso dal vuoto ad un solvente che viene assimilato ad un dielettrico continuo di permittività relativa ϵ_r , che nel caso dell'acqua è pari a 78,5.

- Volume molare parziale

Il volume molare parziale di una sostanza A in una miscela è pari alla variazione del volume della soluzione per mole di A aggiunta ad un grande volume della stessa miscela.

Per una sostanza j si definisce formalmente il volume molare parziale v_j

$$v_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p,t,n'}$$

dove il pedice n' indica che la quantità di tutte le altre sostanze è costante.

Il volume molare parziale dei componenti di una miscela varia con la composizione poiché da essa dipende il contesto molecolare in cui ciascuna molecola si trova, quindi dalle forze agenti fra le molecole.

Questo parametro può assumere un valore negativo. Si può infatti avere una contrazione del volume dovuta al fatto che, mentre gli ioni si idratano, il sale frantuma la struttura aperta dell'acqua che collassa un poco.

Si può misurare sperimentalmente il volume molare parziale sfruttando le relazioni:

$$v_s = \frac{\partial(mV_m)}{\partial m}$$

dove V_m è il volume molare apparente definito da

$$V_m = \frac{M}{\rho} - \frac{10^3(\rho - \rho_0)}{m\rho\rho_0}$$

con:

M peso molecolare del soluto

ρ densità della soluzione

ρ_0 densità dell'acqua pura

m concentrazione molale.

Ioni cosmotropi hanno valori di v_s molto bassi al contrario dei caotropi.

- Incremento molare della tensione superficiale

All'interfase aria-acqua vi sono interazioni a corto raggio di tipo attrattivo tra le molecole d'acqua in superficie e le molecole in fase bulk. Per minimizzare l'energia libera associata all'interfase se ne minimizza la superficie, motivo per cui gocce e bolle appaiono di forma sferica, la forma geometrica con minimo rapporto superficie/volume.

Si definisce l'energia libera di superficie per unità di area come la minima quantità di lavoro dw necessaria per creare una nuova unità di area dA all'interfase.

$$dw = \gamma dA$$

La costante di proporzionalità γ è la tensione superficiale, espressa in mN/m o in J/m^2 .

Da evidenze sperimentali si nota che la tensione superficiale di una soluzione cambia rispetto a quella del solvente puro al variare della concentrazione di un soluto. Si definisce incremento molare della tensione superficiale:

$$\sigma = \frac{\partial(\Delta\gamma)}{\partial c}$$

dove $\Delta\gamma$ è la differenza tra la tensione superficiale della soluzione e dell'acqua pura alla stessa temperatura all'interfase aria-liquido.

Gli ioni hard hanno valori alti di σ poiché sono maggiormente favorite le interazioni con l'acqua nella fase bulk. La tendenza è opposta per gli ioni soft che prediligono l'interfase dove le interazioni con l'acqua sono minimizzate.

L'equazione di Arrhenius

Una delle equazioni che mettono in relazione la costante cinetica di una reazione con la temperatura alla quale essa è condotta, è l'equazione di Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

dove:

k è la costante cinetica;

E_a l'energia di attivazione;

A fattore pre-esponenziale;

R costante universale dei gas;

T temperatura espressa in Kelvin.

Per piccoli intervalli di temperatura, come nel presente studio, si assume che l'energia di attivazione e il fattore pre-esponenziale restino costanti.

Riportando l'equazione in forma logaritmica:

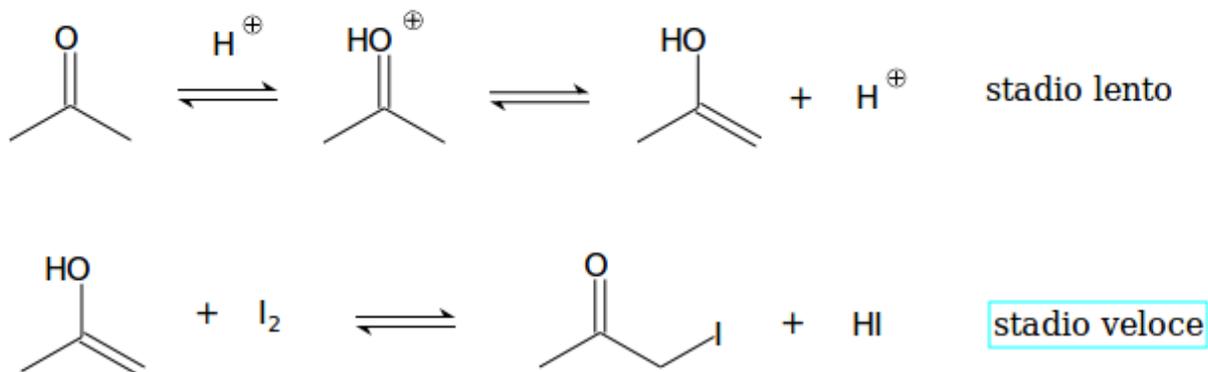
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

riportando in grafico il logaritmo naturale della costante di velocità in funzione della temperatura alla quale è stata calcolata, si possono ottenere informazioni sull'energia di attivazione della reazione direttamente dalla pendenza della retta che si ottiene.

La iodurazione dell'acetone

L'alogenazione in posizione α di un chetone enolizzabile, ad esempio l'acetone, può essere effettuata tramite catalisi acida o basica.

La reazione, acido catalizzata, ha il seguente meccanismo d'azione:



Il primo step è l'enolizzazione del chetone catalizzata dalla presenza dell'acido, seguita dall'attacco dell'alogeno I_2 che funge da elettrofilo. Un chetone non simmetrico, pur potendo dare due tautomerie cheto-enoliche, reagisce dando il prodotto derivante dalla formazione della forma enolica con il doppio legame maggiormente sostituito poiché maggiormente stabilizzato. La reazione acido catalizzata è molto selettiva e non si verificano alogenazioni ulteriori sul prodotto di monoalogenazione a meno che la concentrazione di alogeno non superi quella stechiometrica. Ciò è dovuto al meccanismo stesso della reazione. Una alogenazione successiva richiederebbe un nuovo equilibrio cheto-enolico con la formazione del doppio legame più stabile con il carbonio alogenato. In questa condizione la presenza dell'alogenazione precedente rende meno nucleofilo e ingombrato stereochimicamente il carbonio in α , per cui risulta molto più reattivo il chetone rispetto al prodotto della monoalogenazione.

La velocità di reazione è di ordine zero rispetto all'alogeno, ovvero è indipendente dalla sua concentrazione, invece risulta di ordine uno rispetto alla concentrazione di ioni H^+ . Se ne deduce che la reazione con l'alogeno della forma enolica del chetone è molto più veloce rispetto alla protonazione del chetone e alla successiva tautomeria, che rappresentano lo stadio lento. Si può dunque approssimare che nella iodurazione dell'acetone la velocità $-\frac{d[I_2]}{dt}$, ovvero la diminuzione di I_2 nell'ambiente di reazione, sia la velocità con cui il chetone passa alla forma enolica.

Metodo delle velocità iniziali

Uno dei metodi per lo studio della cinetica di una reazione generica è quello delle velocità iniziali. Esso consiste nel determinare la velocità all'inizio della reazione tramite la misura della variazione di concentrazione di una delle sostanze tra reagenti o prodotti. La velocità di una reazione generica



è $v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt}$, dove a è il coefficiente stechiometrico e il segno è positivo se A è tra i prodotti di reazione, negativo se è tra i reagenti. In un piccolo intervallo di tempo dall'inizio della reazione la concentrazione varia di poco per cui si può approssimare che sia uguale a quella iniziale. La velocità di reazione può quindi essere espressa come:

$$v_{iniz} = k[A]_0^m [B]_0^n$$

Variando solo la concentrazione di A viene ripetuto l'esperimento. Questo ci permette di ricavare un'espressione analoga a quella precedente con la diversa concentrazione iniziale. Si può ottenere così un grafico del logaritmo delle velocità iniziali in funzione del logaritmo della concentrazione della sostanza A. Da questo si ottengono informazioni sia sull'ordine di reazione m rispetto alla sostanza A sia sulla costante cinetica k della reazione.

Nel caso della iodurazione dell'acetone:

$$\ln(v_{iniz}) = a \ln[acetone] + \ln(k_1 K) + \ln \gamma [H^+]$$

dove a è l'ordine di reazione rispetto all'acetone e $k_1 K$ è la costante mista e γ è il coefficiente di attività per H^+ dell'acido utilizzato.

Materiali e Metodi

Per ottenere le soluzioni volute sono stati utilizzati, senza ulteriori purificazioni i seguenti composti chimici:

HCl, HBr, HF, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄, KI, I₂

Sono state preparate soluzioni 0,5M di H₂SO₄, 1M di HCl, HBr, HClO₄, H₃PO₄ e KI in acqua milliQ. La soluzione di iodio è stata realizzata nella soluzione 1M di KI al fine di migliorare la solubilità dell'alogeno in ambiente acquoso e poiché in tali condizioni si viene a formare in soluzione una specie che assorbe nel campo dell'UV-vis, l'anione I₃⁻. L'acido debole HF non è stato diluito preliminarmente. Per lo studio della cinetica è stata adoperata una beuta da cinetica per disporvi i reagenti in modo che la soluzione di acetone fosse separata dalle altre sostanze inizialmente e che la miscelazione segnasse l'inizio della reazione. Per tenere conto del tempo necessario per mescolare i reagenti e far iniziare l'analisi allo spettrofotometro, si cronometrano i tempi morti.

Spettrofotometria UV-vis

Lo spettrofotometro utilizzato, schematizzato in figura, è uno strumento a doppio raggio Varian Cary 100 Bio con lampada a deuterio per le lunghezze d'onda nell'UV e lampada a tungsteno per il campo del visibile, dotato di termostato. Le cuvette usate sono in PVC con un volume di circa 4,5mL. Le misure di bianco sono state fatte su una cuvetta con acqua milliQ. Dalla scansione di tutte le lunghezze d'onda con uno spettrofotometro UV-vis sulla sola soluzione di iodio in KI si registra un massimo d'assorbimento corrispondentemente alla lunghezza d'onda di 353nm. Impostato lo spettrofotometro su questa lunghezza, vengono selezionati i tempi di campionamento dell'assorbanza e la temperatura a cui si vogliono mantenere le celle.

Posti nella beuta da cinetica i volumi di reagenti necessari ad ottenere le concentrazioni desiderate su un totale di 20mL, nel settore interno la soluzione d'acetone e esternamente la soluzione di acido e di iodio in KI, si cronometra per ciascuna soluzione il tempo trascorso dall'inizio del mescolamento all'inizio della spettrofotometria.

Per le misure con l'acido fluoridrico sono state usate micropipette con puntali in plastica e contenitori in plastica a causa della sua reattività con il vetro.

Durante le misure a temperatura diversa da quella ambiente di 25°C è stata utilizzata una piastra con bagno d'acqua e termoregolatore a regolazione ON-OFF con sonda. Nel bagno d'acqua è stata posta la beuta da cinetica contenente le soluzioni per un tempo ritenuto necessario al fine di raggiungere il riscaldamento voluto. Il sistema di controllo della temperatura dello spettrofotometro contribuisce a minimizzare quanto più possibile gli errori sulla temperatura dei campioni.

Risultati e Discussione

Le misure sono state effettuate sulle soluzioni con le composizioni seguenti:

- concentrazione di acetone 0,005M 0,01M 0,015M 0,02M 0,025M 0,3M per tutti gli acidi alle diverse temperature;
- concentrazione degli acidi monoprotici HCl, HBr, HClO₄ e di H₃PO₄ 0,3M; concentrazione di H₂SO₄ 0,15M; concentrazione di HF 10,8M;
- una concentrazione di I₃⁻ dell'ordine 10⁻⁵M, molto inferiore a quella stechiometrica.

Per l'acido debole HF la concentrazione è stata scelta in modo che le soluzioni avessero un'acidità simile a quelle degli acidi forti. Per l'acido fosforico non è stato possibile utilizzare alte concentrazioni poiché la reazione tende a non avvenire, probabilmente a causa dell'alta percentuale di acido fosforico, spesso alcune molecole sono condensate in acidi polifosforici in quantità dipendente dalla temperatura.

Dal grafico con i valori di assorbanza in ordinata e il tempo in ascissa, tramite la regressione lineare del tipo:

$$A=A_0+ct,$$

si ottiene il valore di assorbanza iniziale A_0 per ciascuna soluzione. Contenendo la stessa concentrazione di iodio, tutte le soluzioni dovrebbero avere la stessa assorbanza iniziale. Per gli errori associati inevitabilmente ai risultati derivati da prove scientifiche, si utilizza la media aritmetica dei valori ottenuti per calcolare il coefficiente di estinzione molare della specie I₃⁻.

Le pendenze delle stesse rette, essendo pari alla derivata dell'assorbanza rispetto al tempo $c = -\frac{dA}{dt}$, sono usate per calcolare la velocità iniziale, grazie alla legge di Lambert Beer, $A=\epsilon bc$, dove ϵ è il coefficiente di estinzione molare, b il cammino ottico percorso dal raggio nel campione e c è la concentrazione della specie.

Il valore di k_1K e l'ordine di reazione rispetto alla concentrazione dell'acetone si ottengono riportando in grafico $\ln v_{in}$ contro $\ln[\text{acetone}]_0$. Dall'intercetta della retta ottenuta si ricava il valore $\ln[H^+]+\ln k_1K$ e dalla pendenza l'ordine di reazione dell'acetone.

Sono qui riportati di seguito i grafici dell'assorbanza in funzione del tempo relativi alle diverse temperature a cui è stata condotta la reazione con l'uso dei diversi acidi come acido catalizzatore. Inoltre sono riportati i grafici $\ln v_{in}$ contro $\ln[\text{acetone}]_0$ da cui derivano le informazioni sulla cinetica.

Soluzioni con HBr

- 25°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $8 \times 10^{-5} \text{M}$.

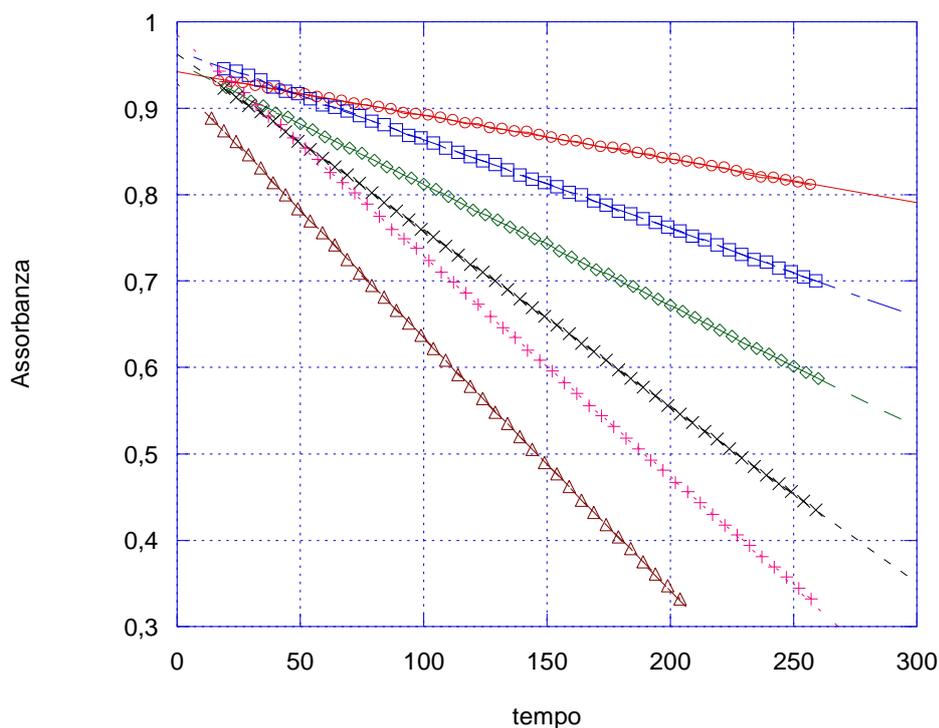


Figura 1: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HBr a 25°C

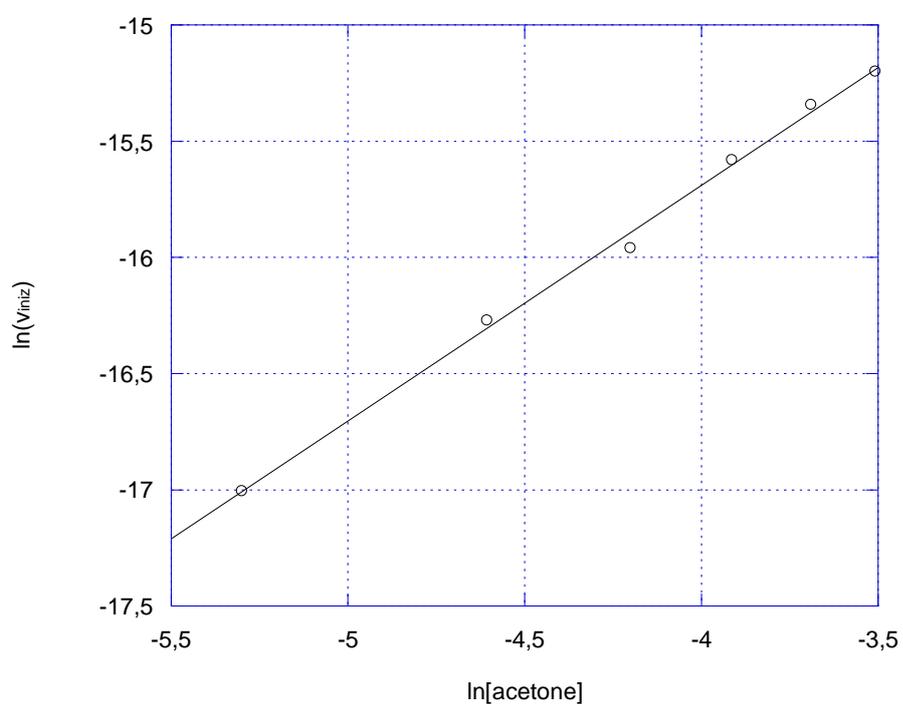
I valori di assorbanza iniziale e il coefficiente di estinzione molare sono:

$$\bar{A}_0 = 0,9559$$

$$\epsilon_0 = 11948,42 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Da questi dati si ricava:

[acetone]	0,005M	0,01M	0,015M	0,02M	0,03M	0,03M
V_{in}	4,11E-008	8,57E-008	1,17E-007	1,71E-007	2,17E-007	2,50E-007



Il logaritmo naturale di $[H^+]$ è stato calcolato utilizzando il valore del coefficiente di attività medio, pari a 0,777 per una soluzione di HBr 0,3M,⁶ per cui si ottiene:

$$k_1K=3,79 \times 10^{-5}$$

$$a=1,0137$$

- 30°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $6,6 \times 10^{-5} M$.

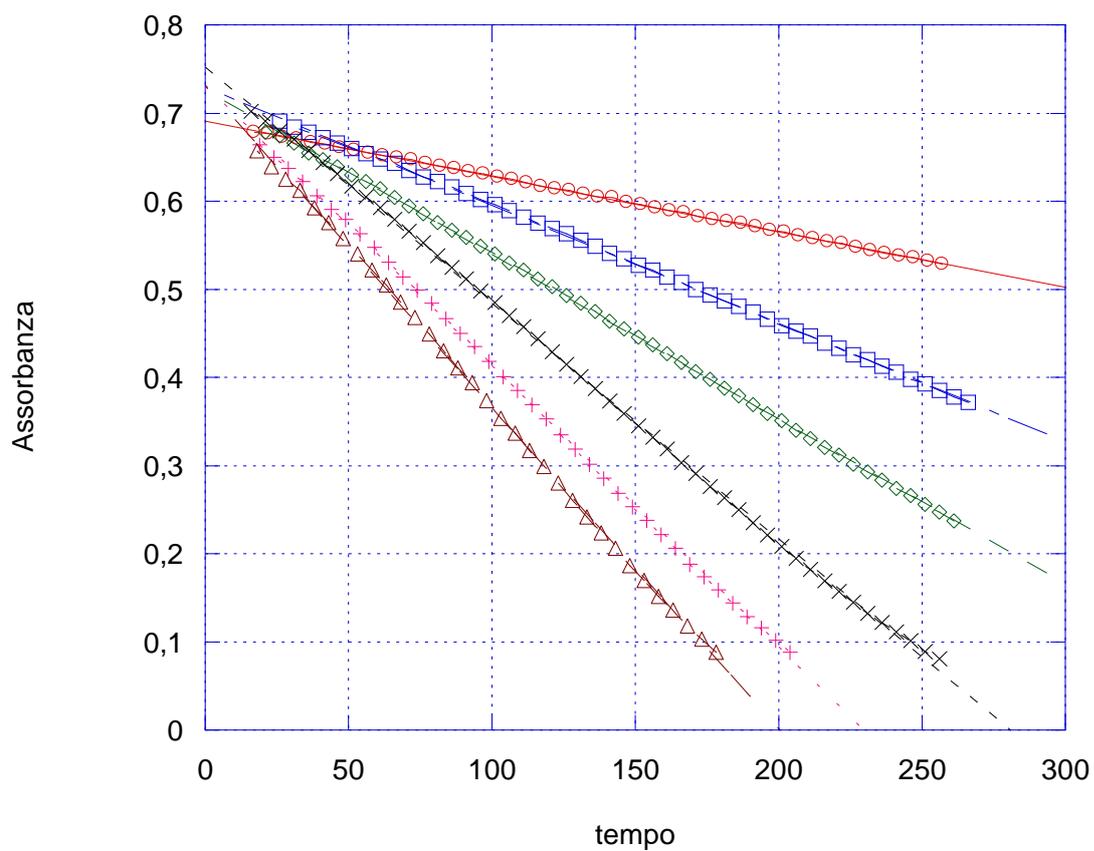


Figura 2: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HBr 30°C

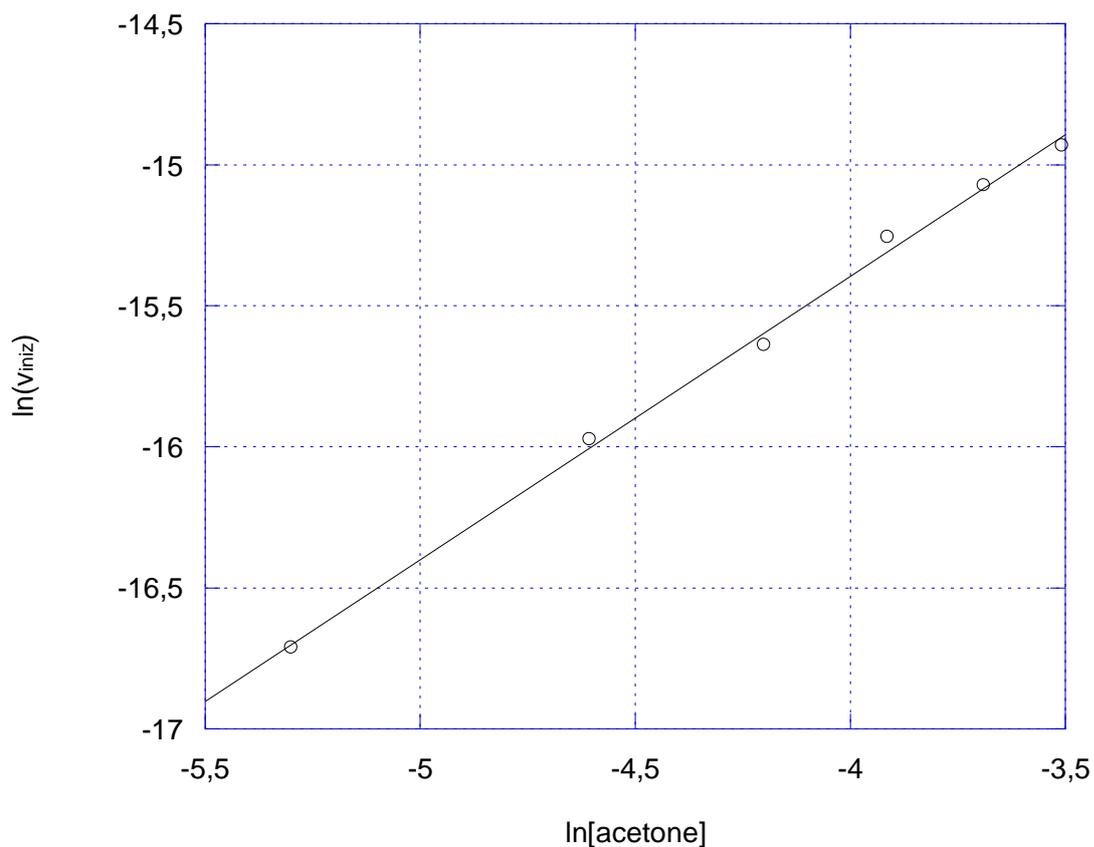
I valori di assorbanza iniziale e il coefficiente di estinzione molare sono:

$$\bar{A}_0 = 0,7212$$

$$\epsilon_0 = 10926,57 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

da cui si ricavano le velocità iniziali:

[acetone]	0,005M	0,01M	0,015M	0,02M	0,025M	0,03M
v_{in}	5,51E-08	1,15E-07	1,61E-07	2,37E-07	2,84E-07	3,27E-07



Il coefficiente di attività usato è lo stesso usato per il calcolo dei parametri cinetici a 25°C a causa della mancanza di informazioni a riguardo in letteratura. Si pensa comunque che essendo piccolo l'intervallo di temperatura considerato questa approssimazione non introduca grossi errori sul calcolo della costante mista k_1K .

Si ottiene:

$$k_1K=4,57 \times 10^{-5}$$

$$a=0,9963$$

- 35°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $6,6 \times 10^{-5} M$.

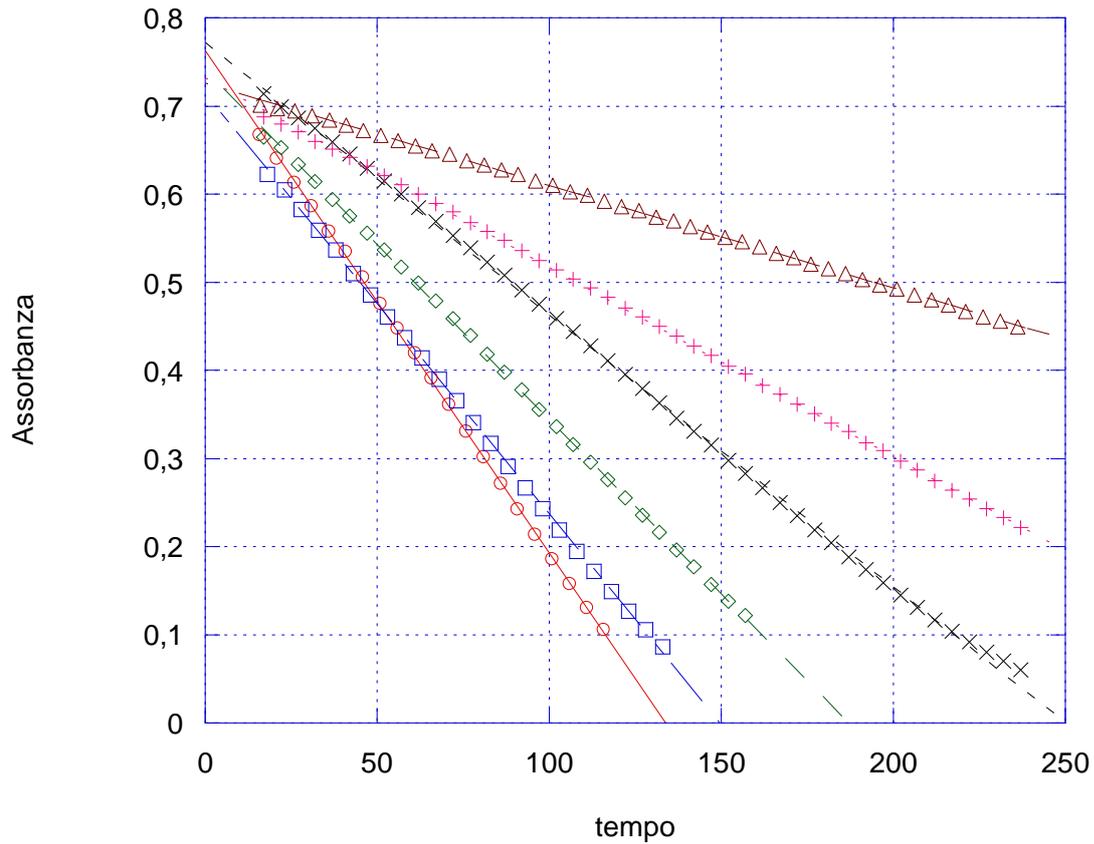


Figura 3: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HBr a 35°C

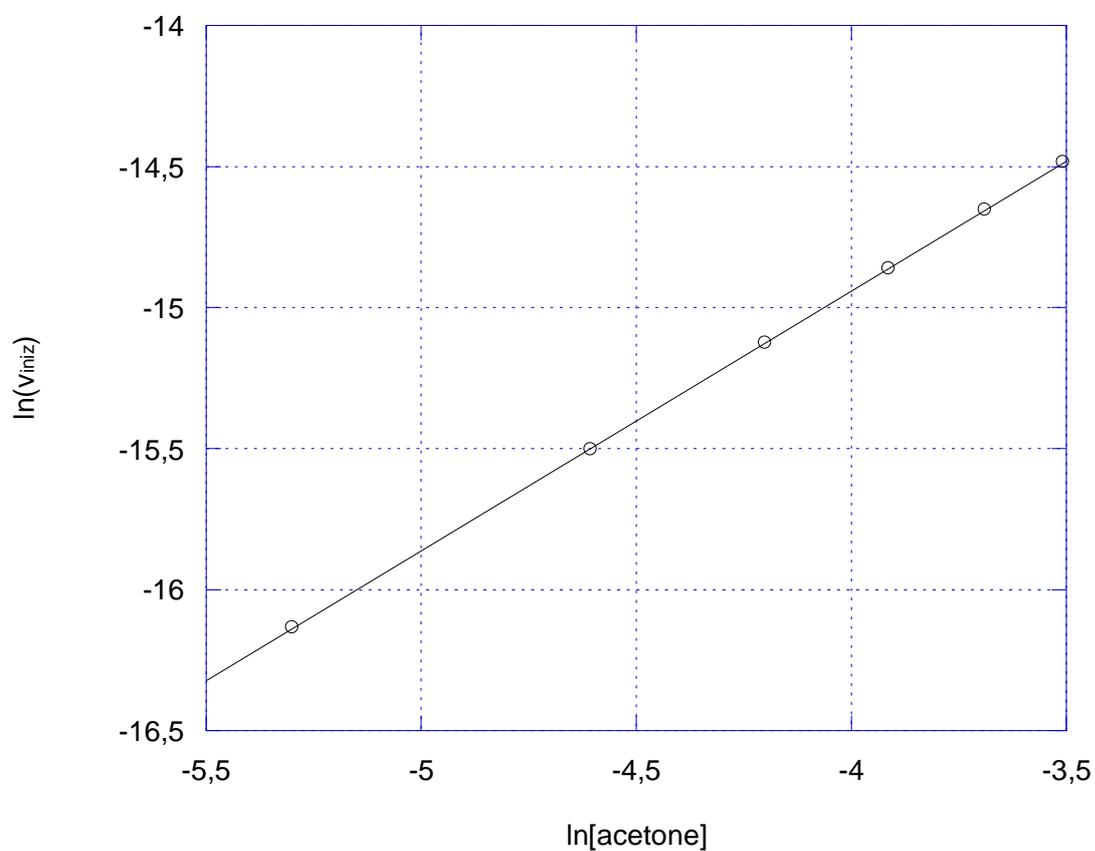
Dai dati ottenuti:

$$\bar{A}_0 = 0,7358$$

$$\epsilon_0 = 11148,85 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

si calcolano le velocità iniziali:

[acetone]	0,005M	0,01M	0,015M	0,02M	0,025M	0,03M
v_{in}	9,84E-08	1,85E-07	2,70E-07	3,51E-07	4,32E-07	5,11E-07



si ottiene:

$$k_1K=5,51 \times 10^{-5}$$

$$a=0,9202$$

- 40°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $1,1 \times 10^{-4} M$.

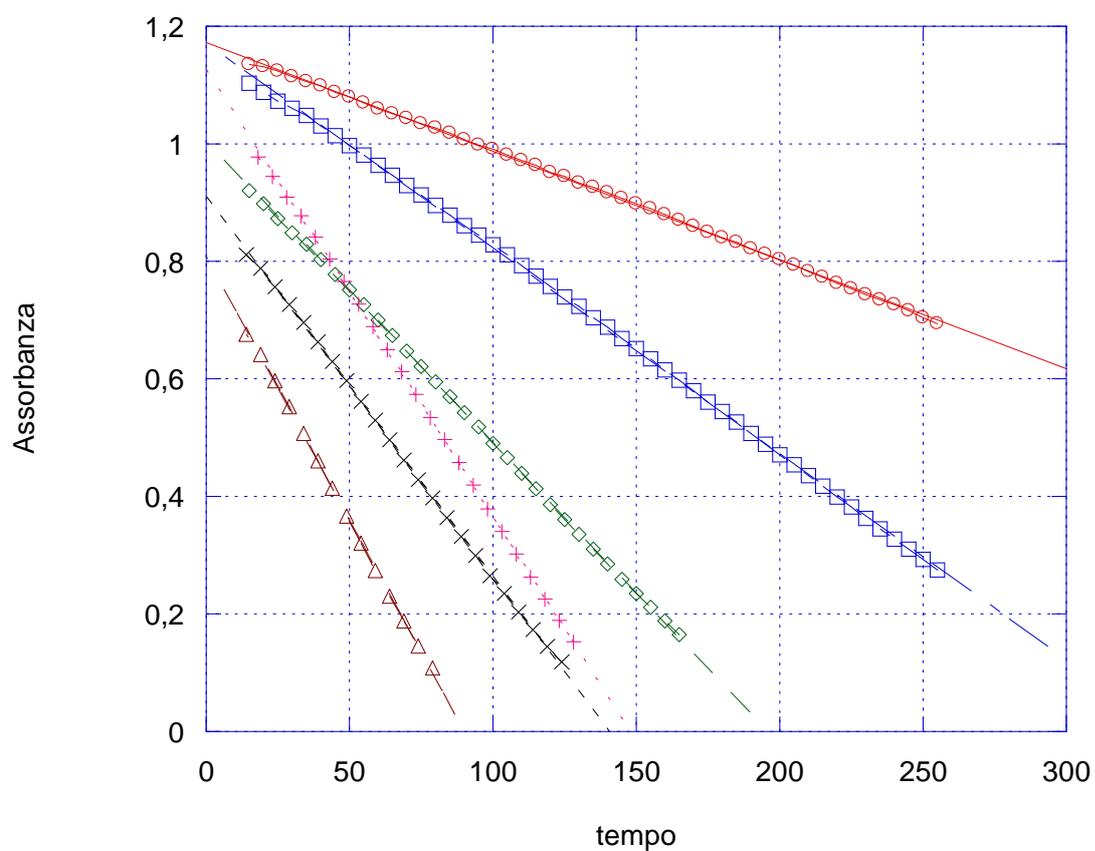


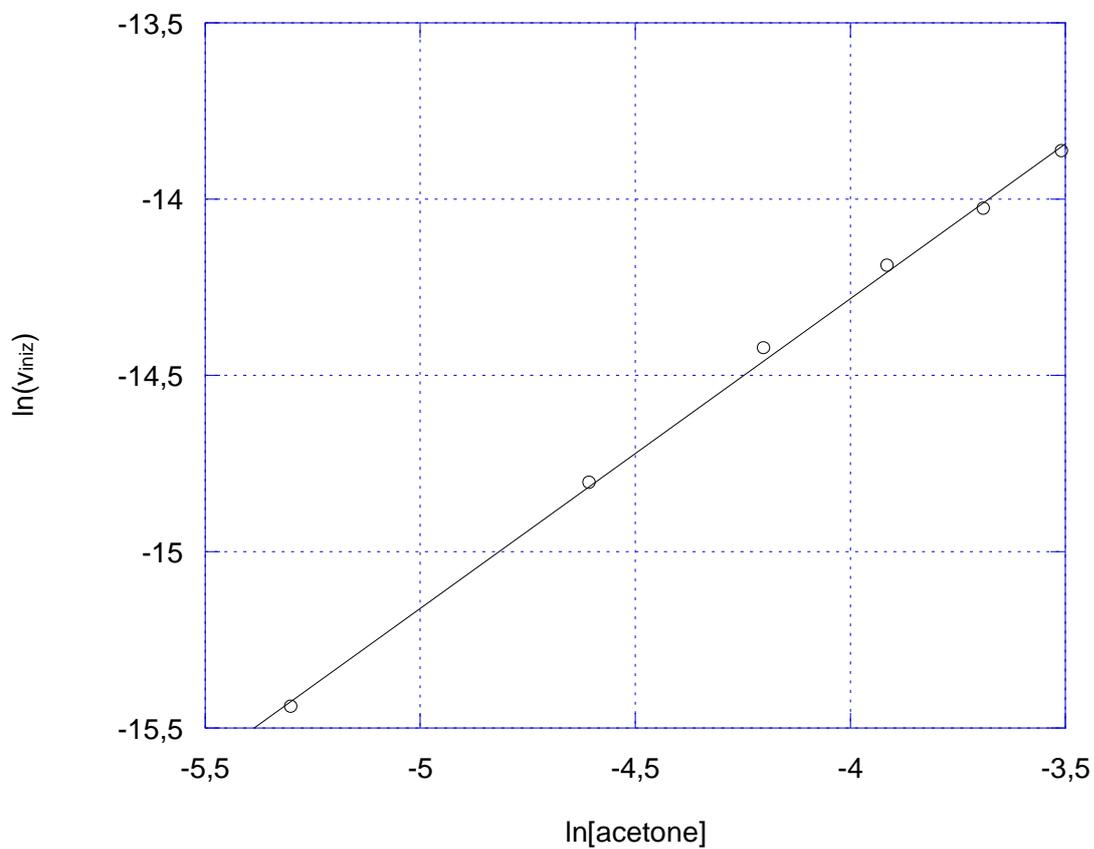
Figura 4: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HBr 40°C

$$\bar{A}_0 = 1,0361$$

$$\epsilon_0 = 9418,91 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Da questi dati si ricava:

[acetone]	0,005M	0,01M	0,015M	0,02M	0,025M	0,03M
V_{in}	1,97E-07	3,71E-07	5,44E-07	6,87E-07	8,08E-07	9,52E-07



Per cui si ottiene:

$$k_1K=9,034 \times 10^{-5}$$

$$a=0,8784$$

Soluzioni con HCl

- 25°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $1,1 \times 10^{-4} M$.

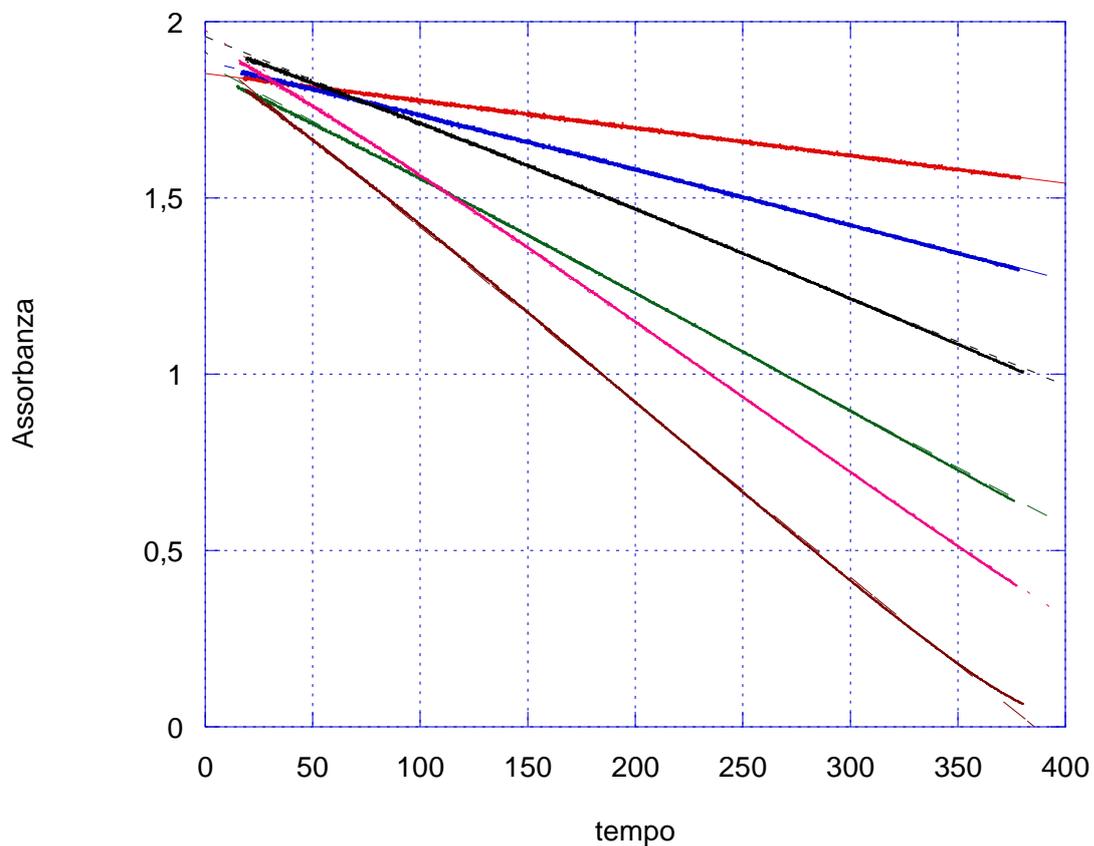


Figura 5: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HCl a 25°C

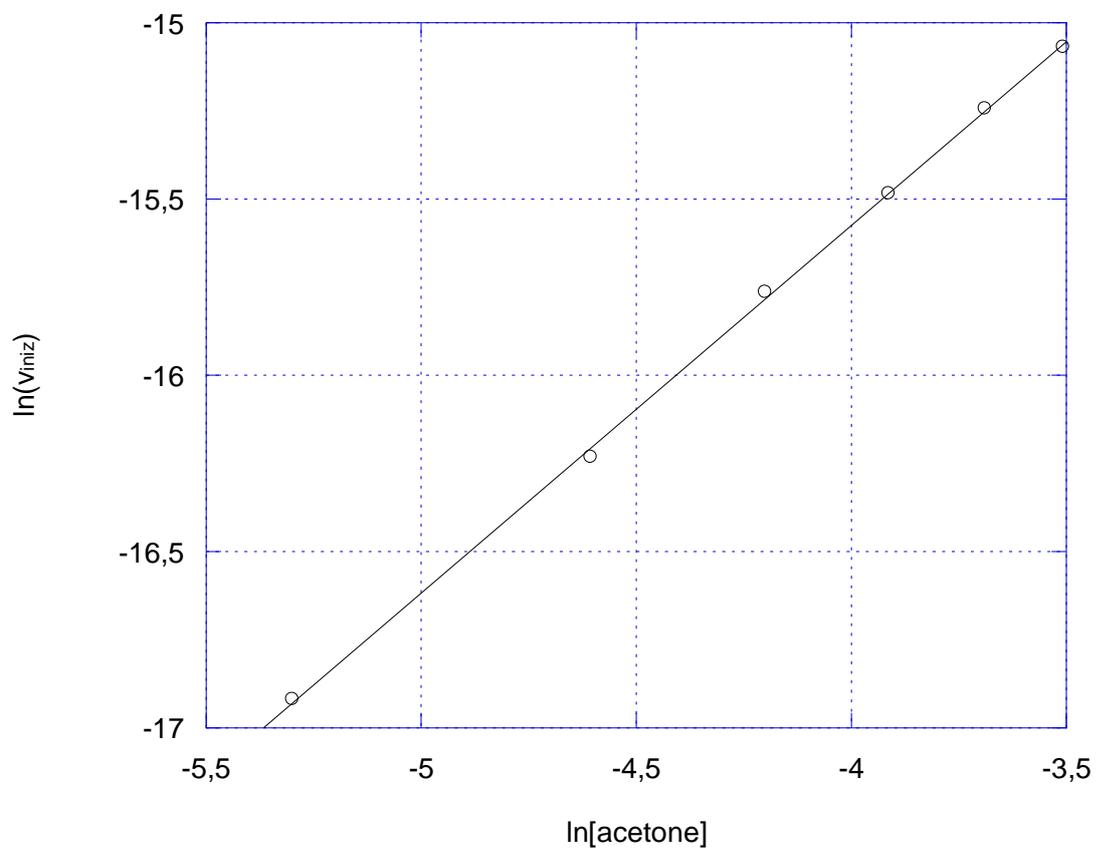
Da questi si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,9122$$

$$\epsilon_0 = 17383,64 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

ottenendo le velocità iniziali pari a:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	4,86E-008	8,93E-008	1,42E-007	1,88E-007	2,40E-007	2,86E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=4,897 \cdot 10^{-5}$$

$$a=1,0418$$

Per il calcolo dell'attività di H^+ in soluzione, si è utilizzato il valore del coefficiente di attività medio pari a 0,756 per una concentrazione di HCl 0,3M.⁶

- 30°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $9,9 \times 10^{-5} M$.

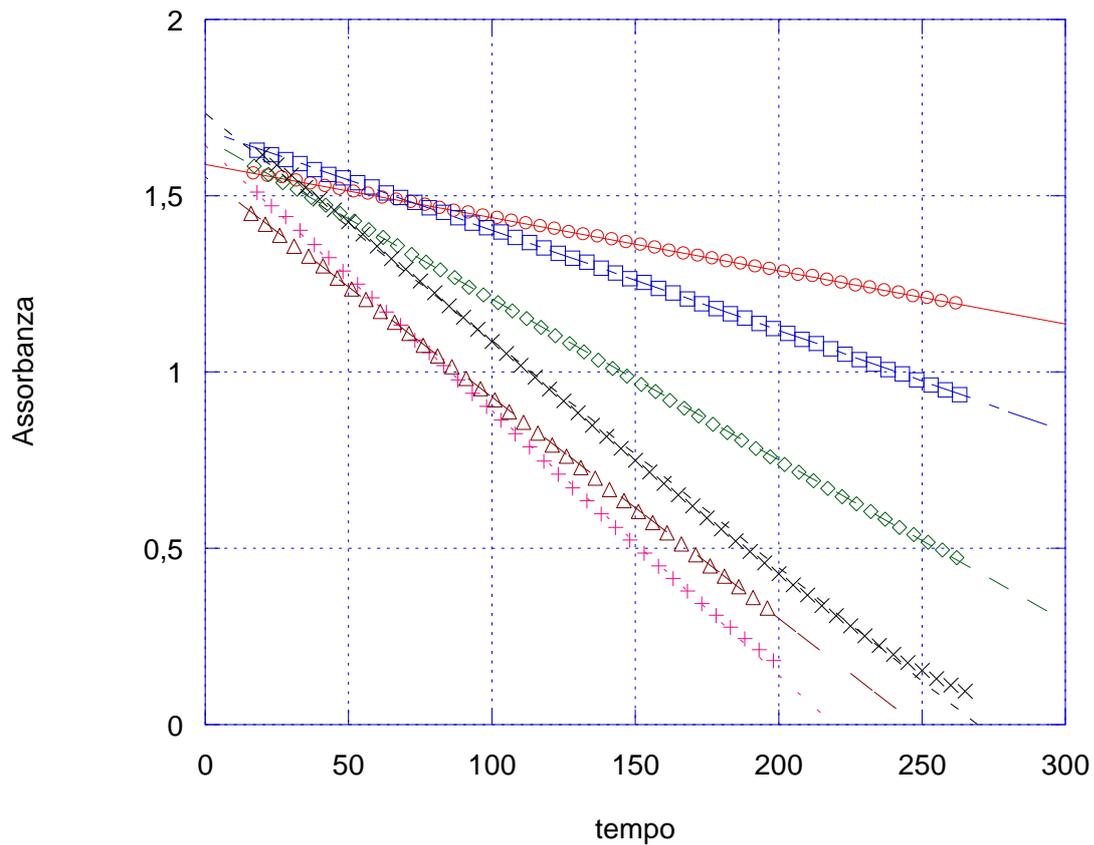


Figura 6: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HCl a 30°C

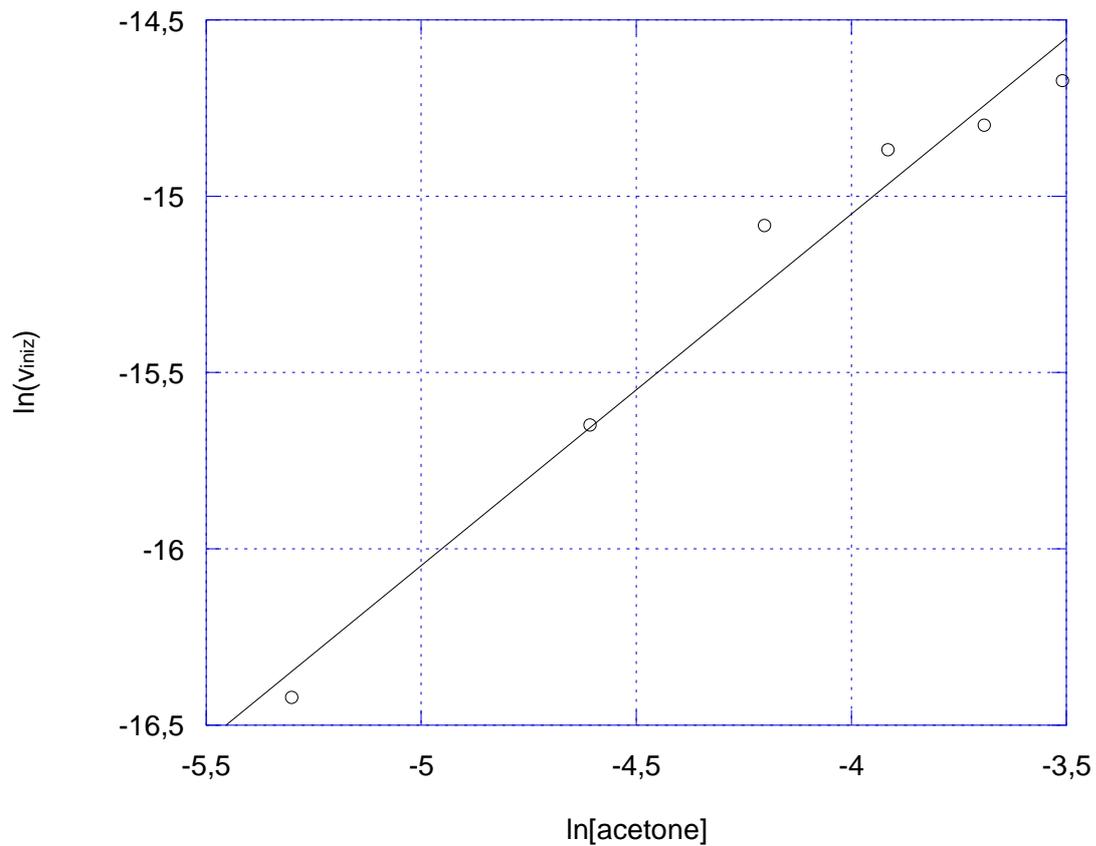
Da questi si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,6451$$

$$\epsilon_0 = 16616,89 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

ottenendo le velocità iniziali pari a:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	7,37E-008	1,59E-007	2,81E-007	3,48E-007	3,73E-007	4,24E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=5,596 \times 10^{-5}$$

$$a=0,9345$$

Per il calcolo dell'attività di H^+ in soluzione, si è utilizzato il valore del coefficiente di attività medio pari a 0,756 per una concentrazione di HCl 0,3M.⁶

- 35°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $6,6 \times 10^{-5} M$.

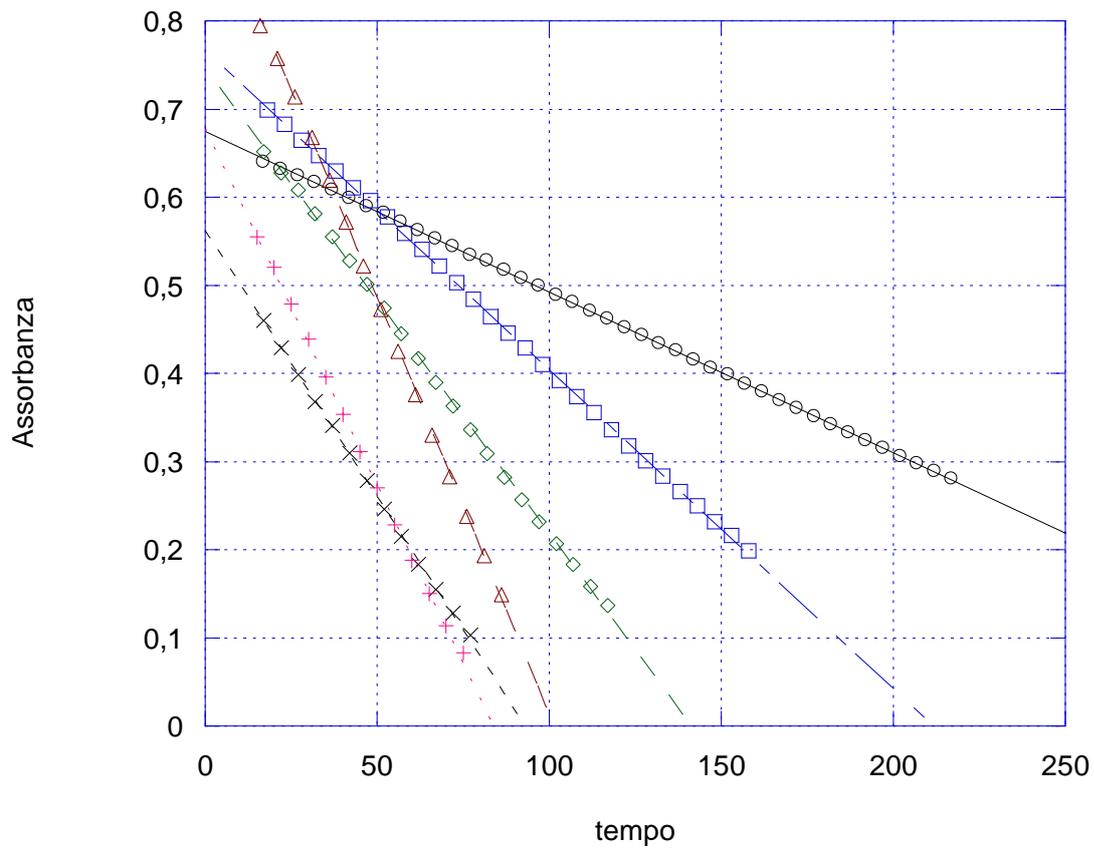


Figura 7: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HCl 35°C

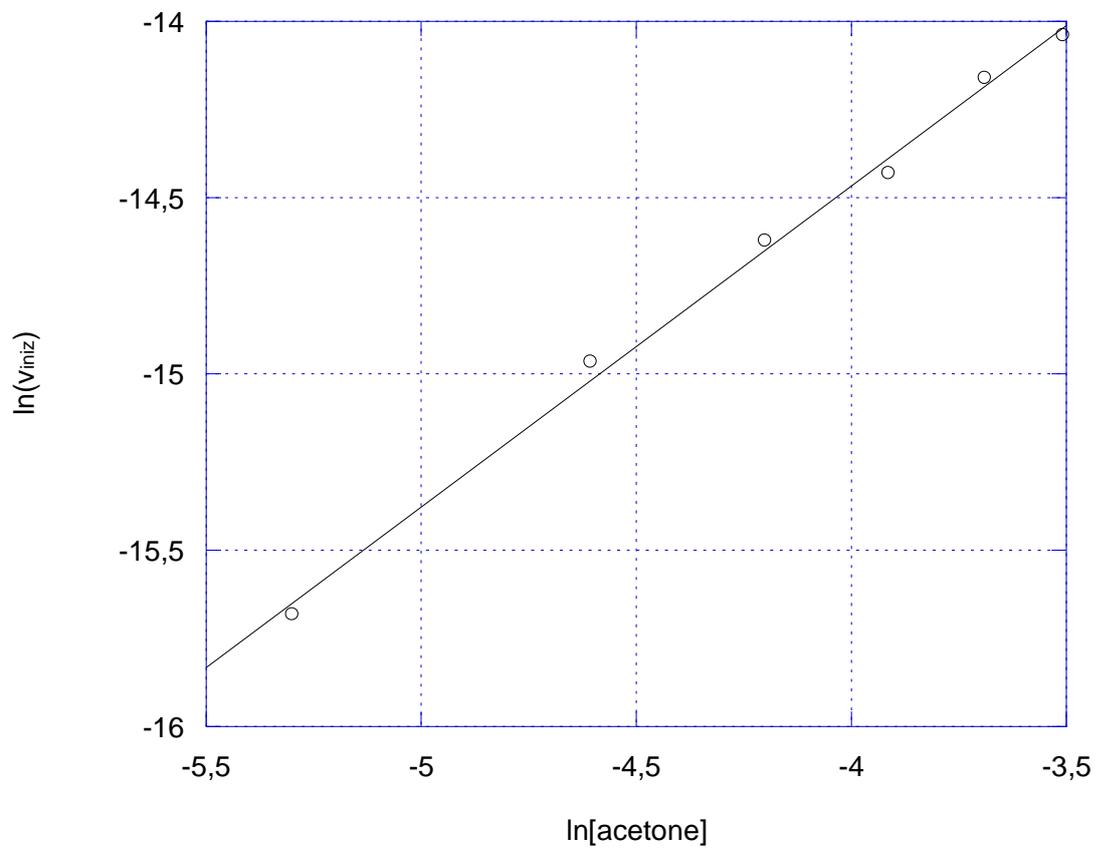
Da questi si trova:

$$\bar{A}_0 = 0,7405$$

$$\epsilon_0 = 11219,36 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

ottenendo le velocità iniziali pari a:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	1,54E-007	3,17E-007	4,46E-007	5,41E-007	7,08E-007	7,99E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=8,798 \times 10^{-5}$$

$$a=0,9112$$

- 40°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $1,1 \times 10^{-4} M$.

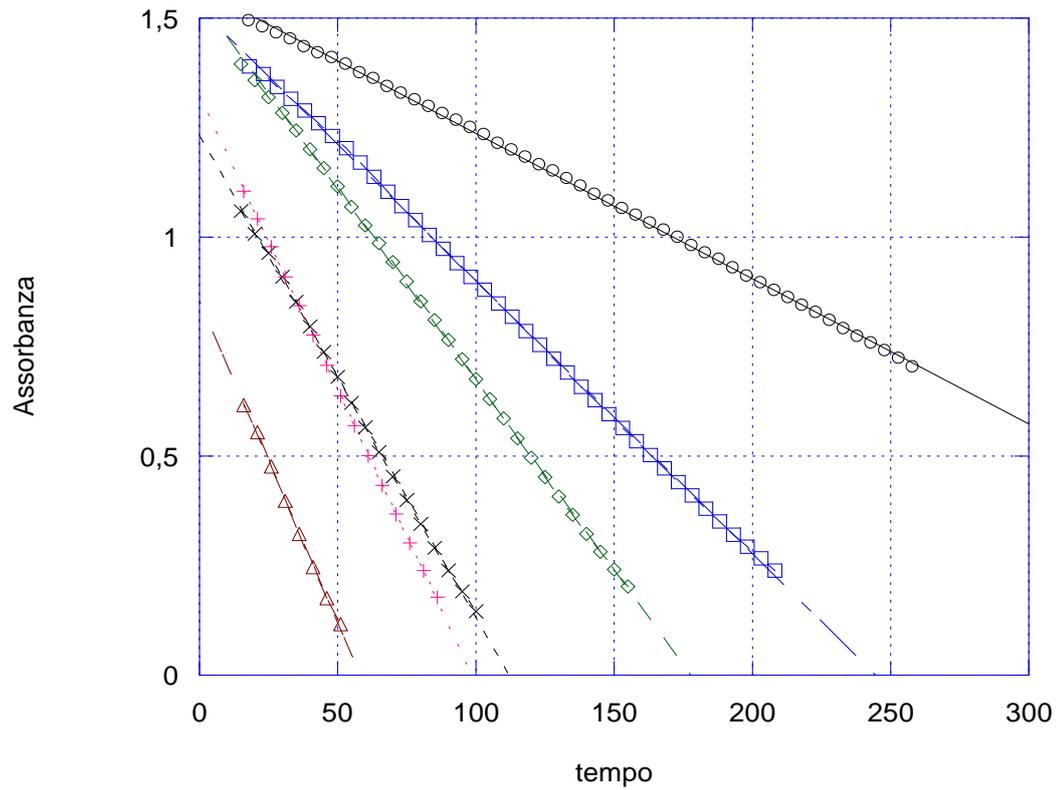


Figura 8: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HCl a 40°C

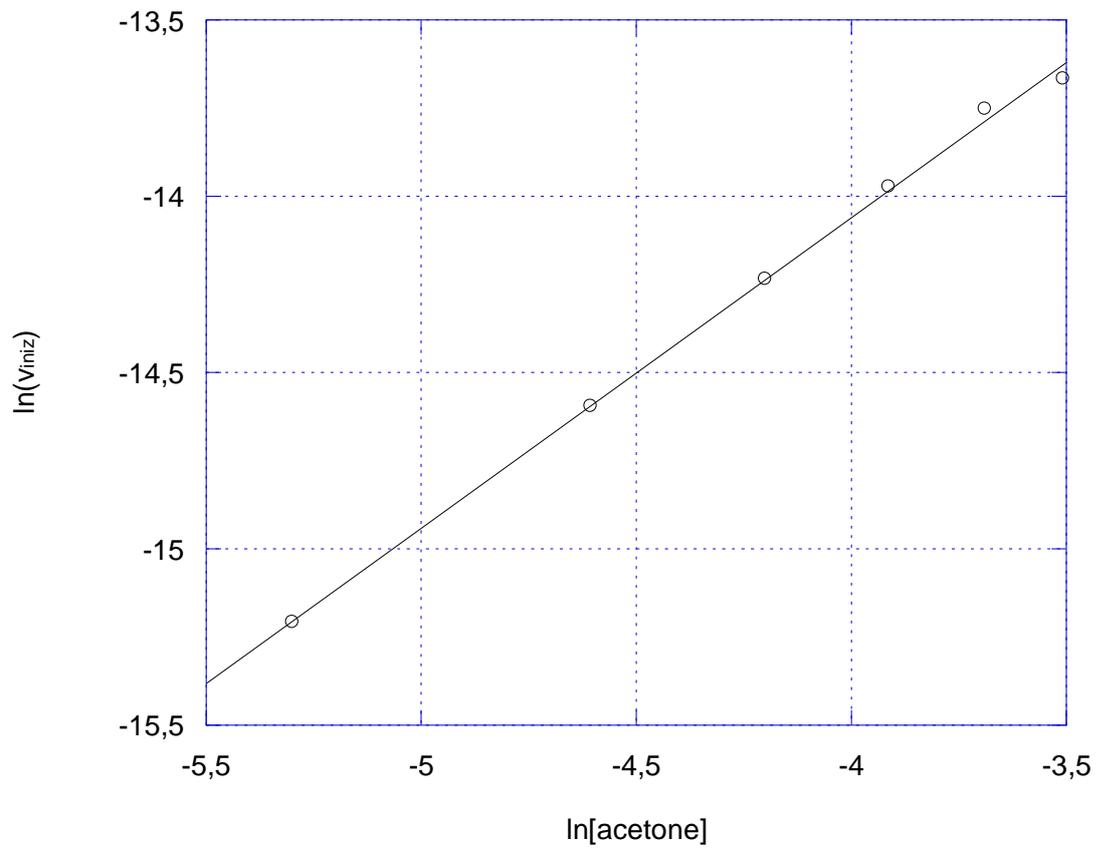
Da questi si trova:

$$\bar{A}_0 = 0,7405$$

$$\epsilon_0 = 11219,36 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	1,54E-007	3,17E-007	4,46E-007	5,41E-007	7,08E-007	7,99E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=1,202 \times 10^{-4}$$

$$a=0,8874$$

Soluzioni con HF

- 25°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $1,1 \times 10^{-4} M$.

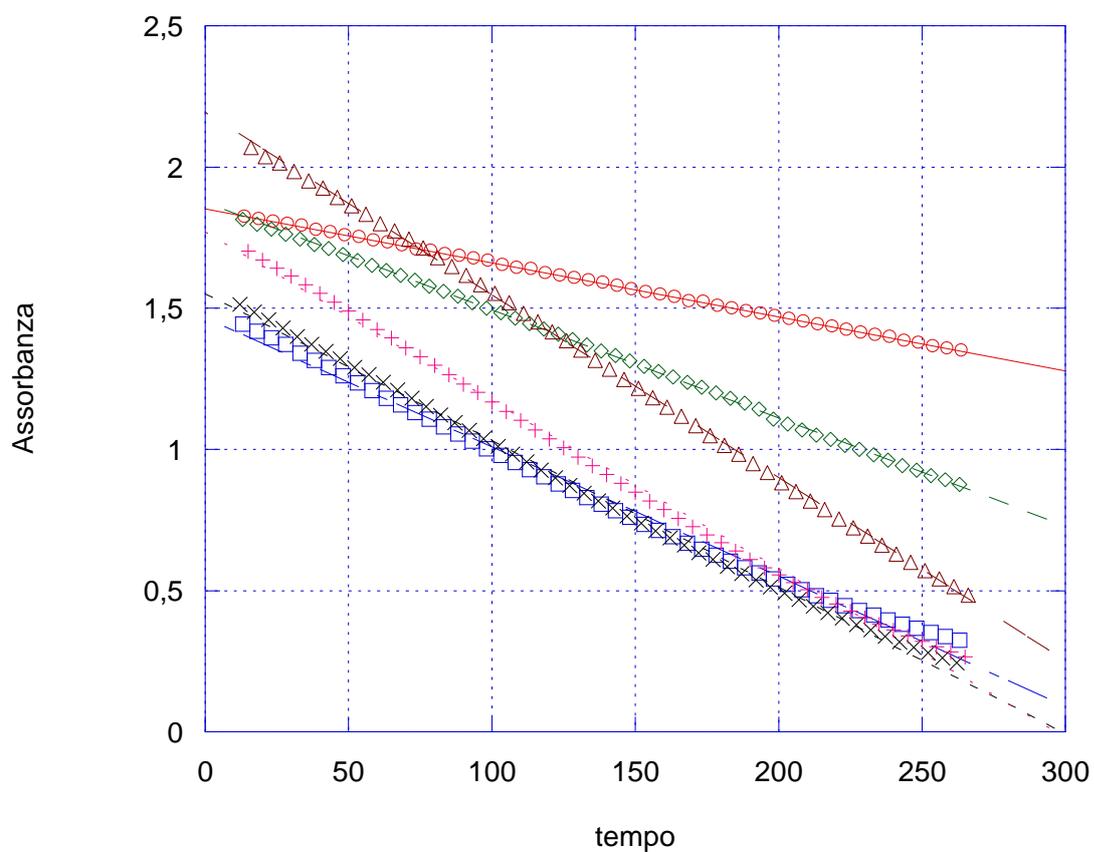


Figura 9: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HF a 25°C

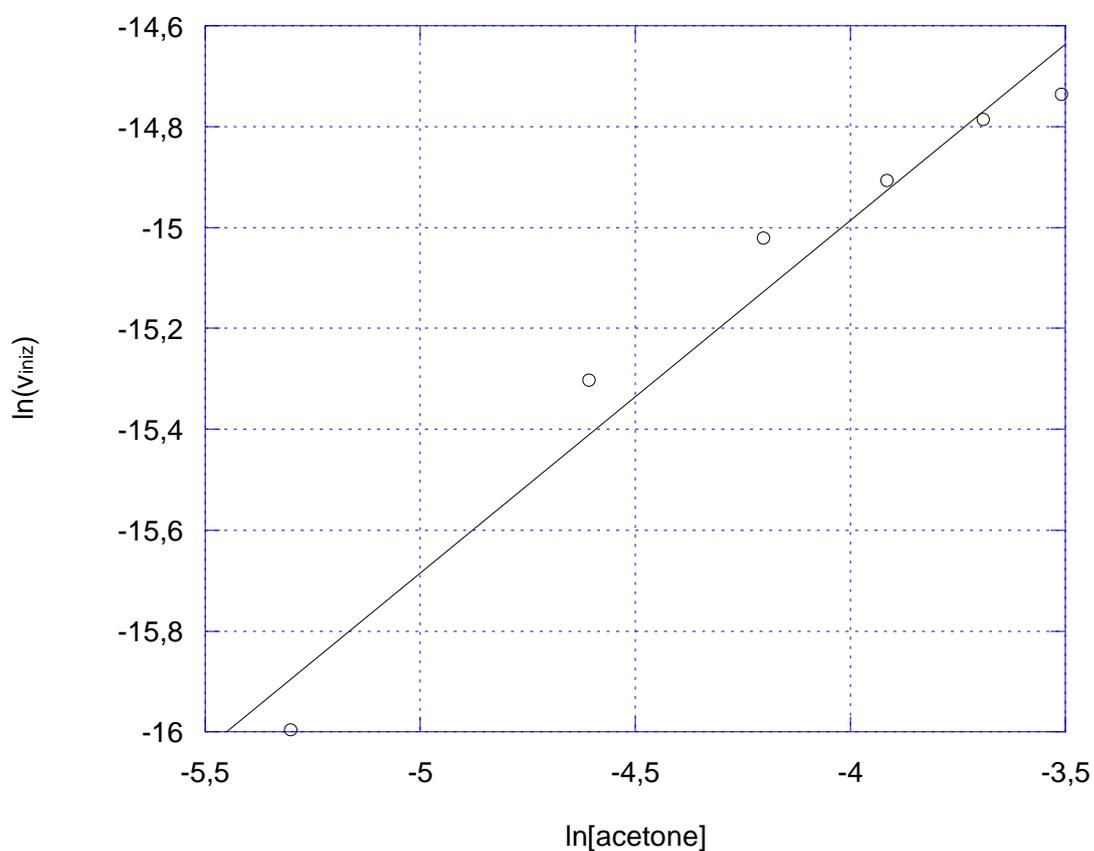
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,7913$$

$$\epsilon_0 = 16284,64 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	1,13E-007	2,25E-007	2,99E-007	3,35E-007	3,78E-007	3,98E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=5,299 \times 10^{-5}$$

$$a=0,6995$$

Nel caso dell'acido fluoridrico non è stato possibile inserire l'attività del H^+ a causa della scarsità di informazioni sui coefficienti di attività alla concentrazione utilizzata. Tuttavia il mancato uso del coefficiente influisce pressochè allo stesso modo sulle costanti calcolate alle diverse temperature.

- 30°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $1,1 \times 10^{-4} M$.

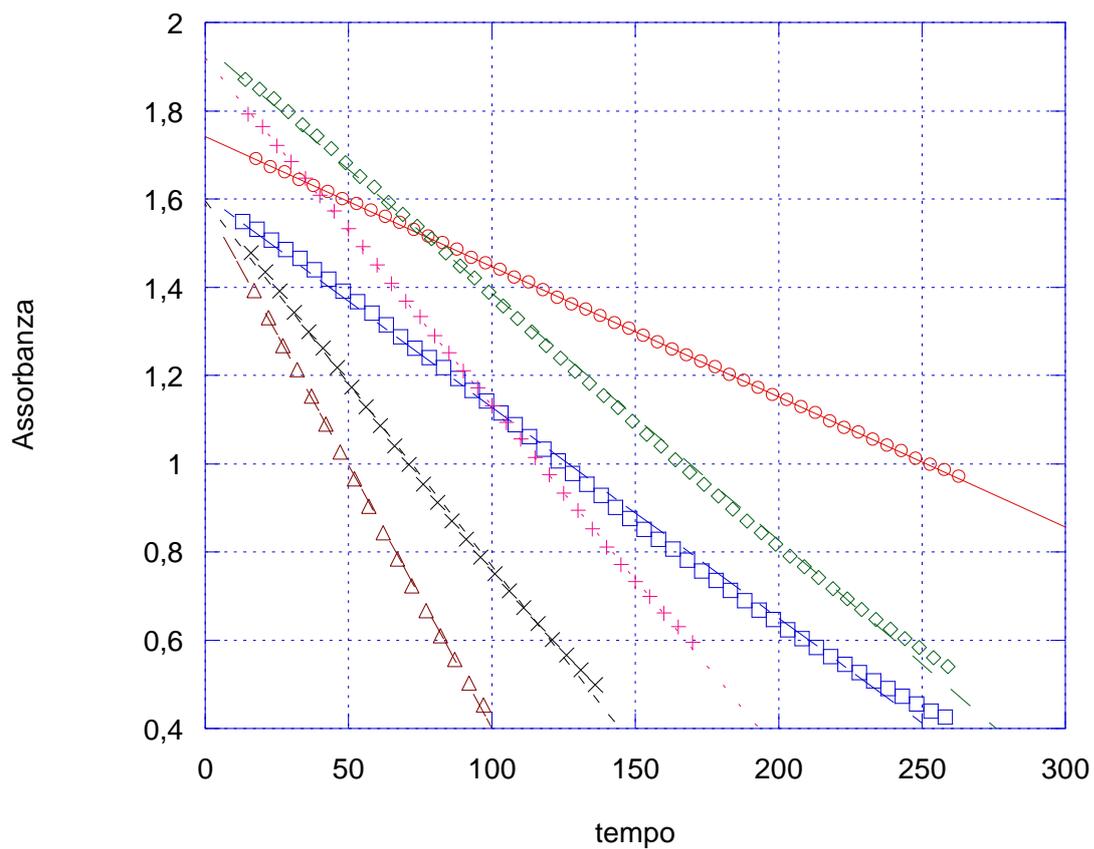


Figura 10: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HF a 30°C

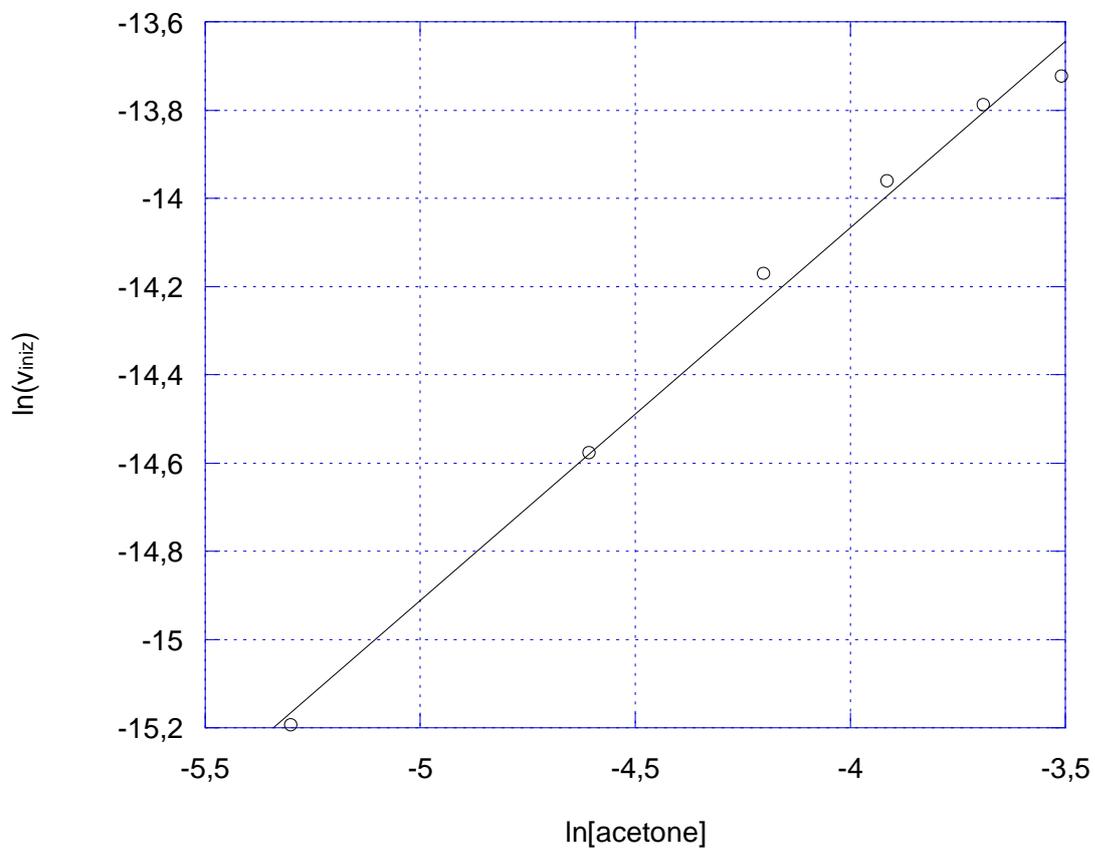
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,7374$$

$$\epsilon_0 = 15794,44 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	1,87E-007	2,93E-007	3,30E-007	4,56E-007	4,83E-007	7,52E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=9,862 \times 10^{-5}$$

$$a=0,6981$$

- 35°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $9,9 \times 10^{-5} M$.

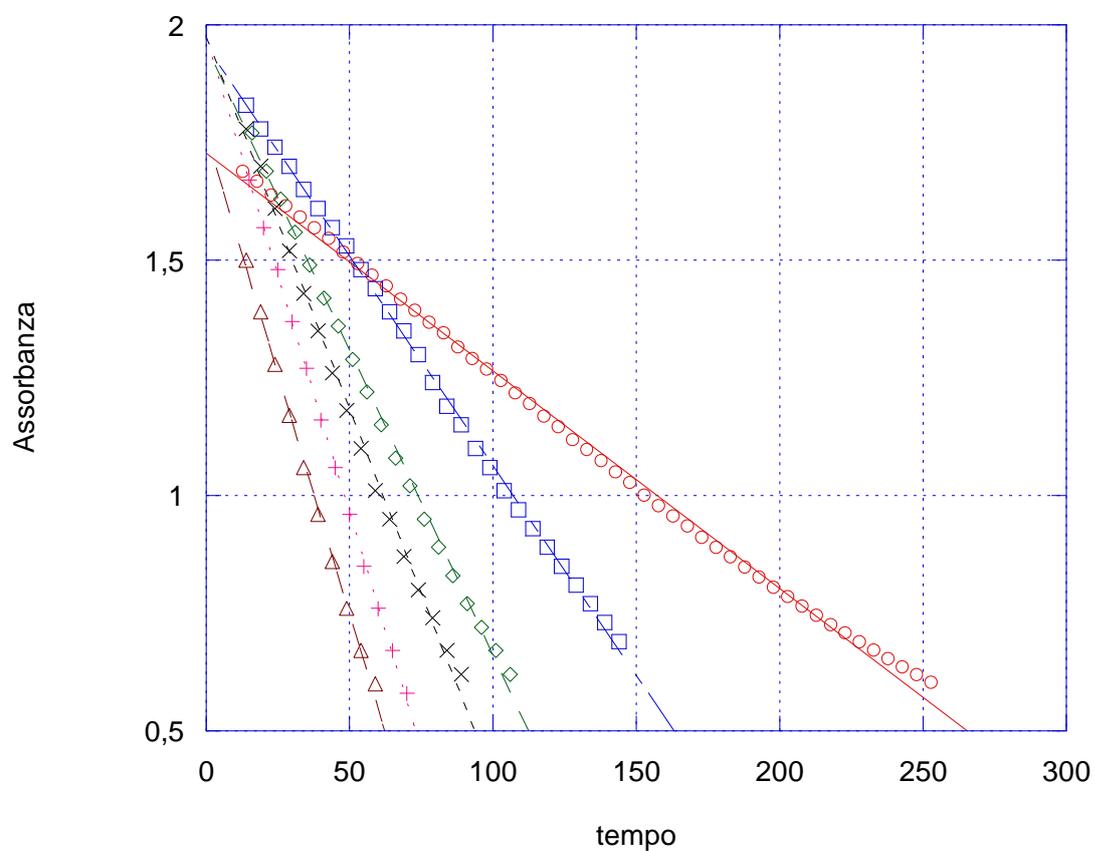


Figura 11: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HF a 35°C

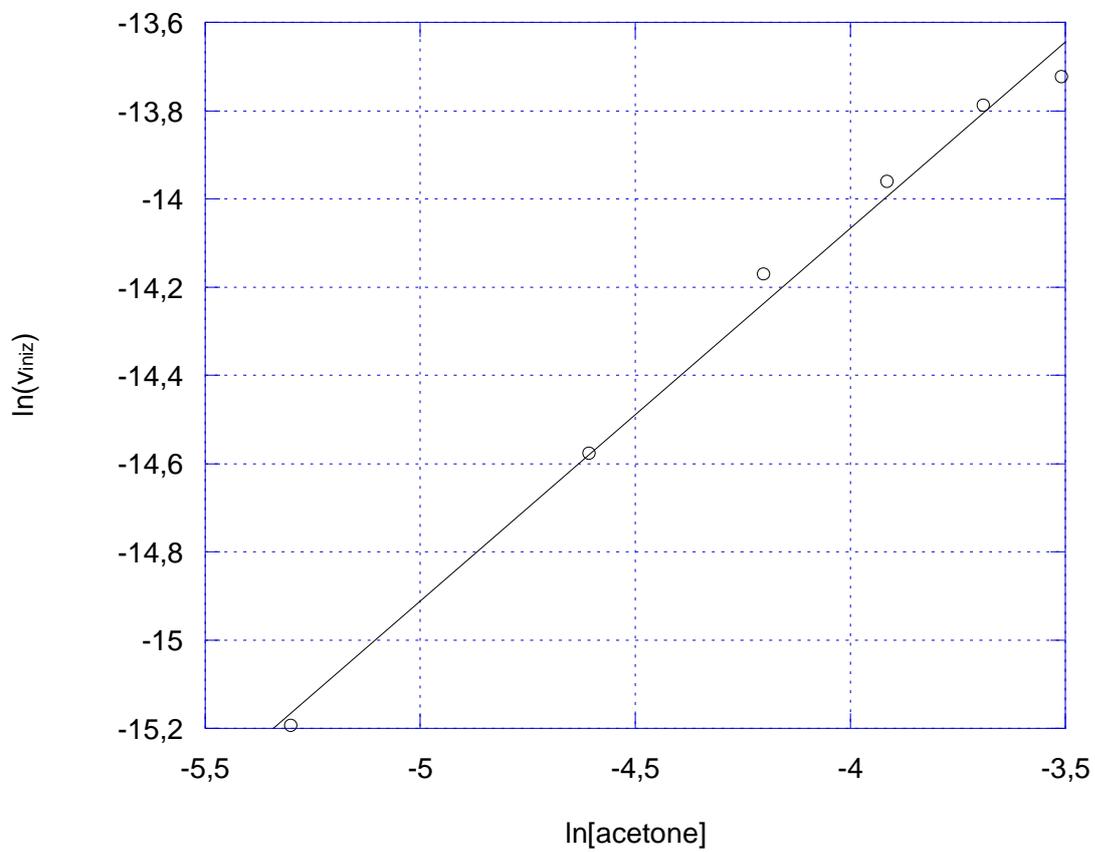
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,9145$$

$$\epsilon_0 = 19339,16 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si calcolano le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	2,52E-007	4,66E-007	6,99E-007	8,63E-007	1,03E-006	1,09E-006



si calcolano i valori

$$k_1K=2,791 \times 10^{-4}$$

$$a=0,8444$$

- 40°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $9,9 \times 10^{-5} M$.

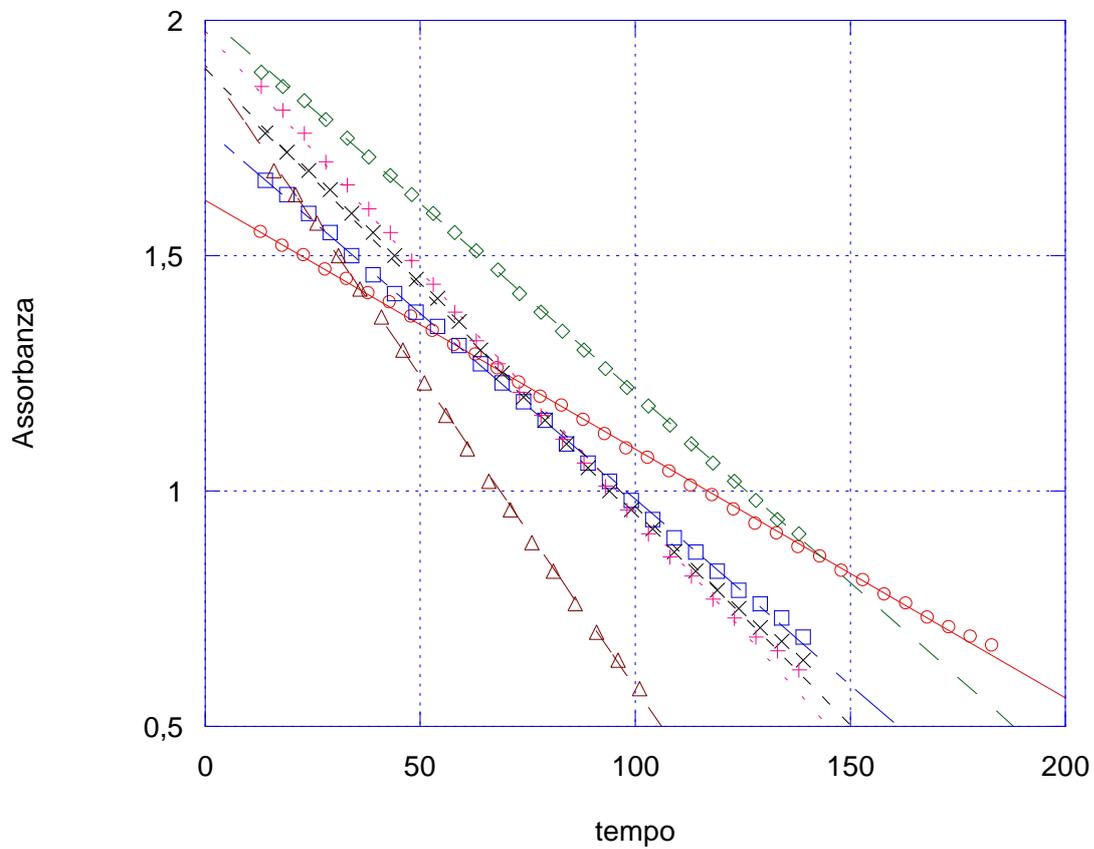


Figura 1 2: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con HF a 40°C

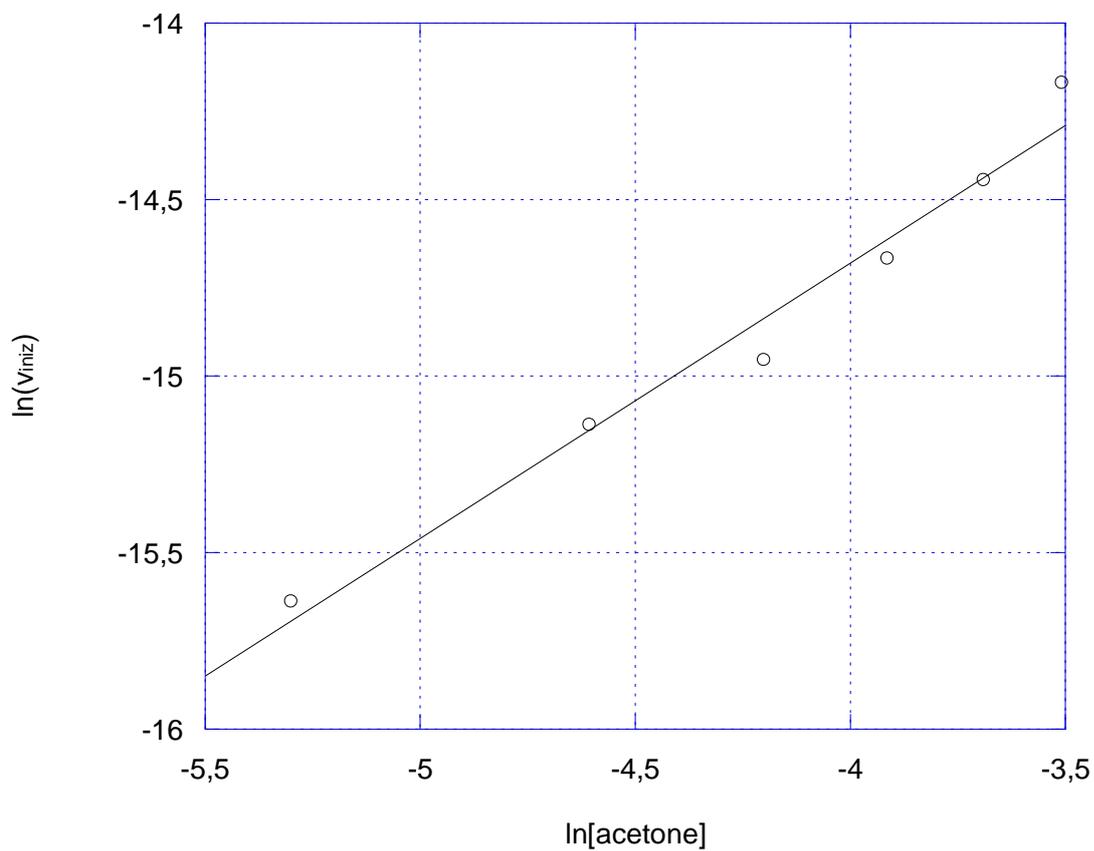
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,859$$

$$\epsilon_0 = 18780,08 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	1,61E-007	2,66E-007	3,19E-007	4,26E-007	5,32E-007	7,01E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=3,916 \times 10^{-4}$$

$$a=0,7805$$

Soluzioni con $HClO_4$

- 25°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $8,0 \times 10^{-5} M$.

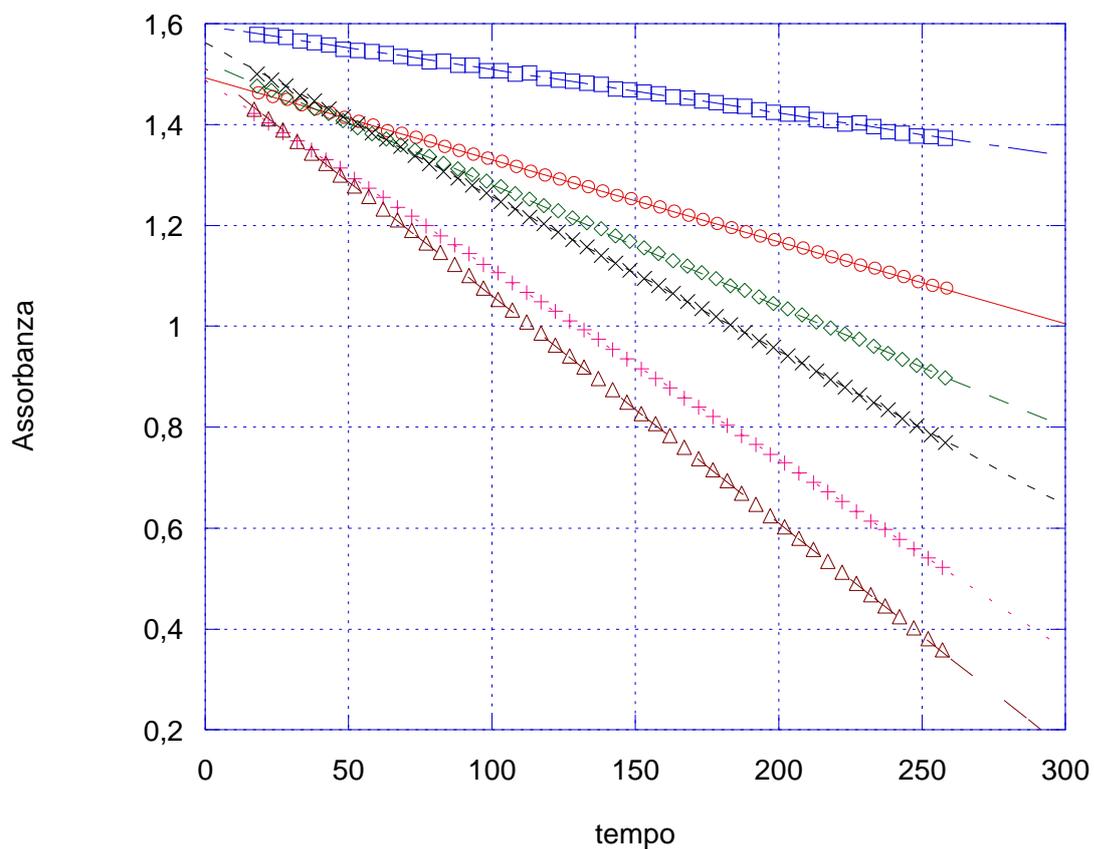


Figura 1 3:Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con $HClO_4$ a 25°C

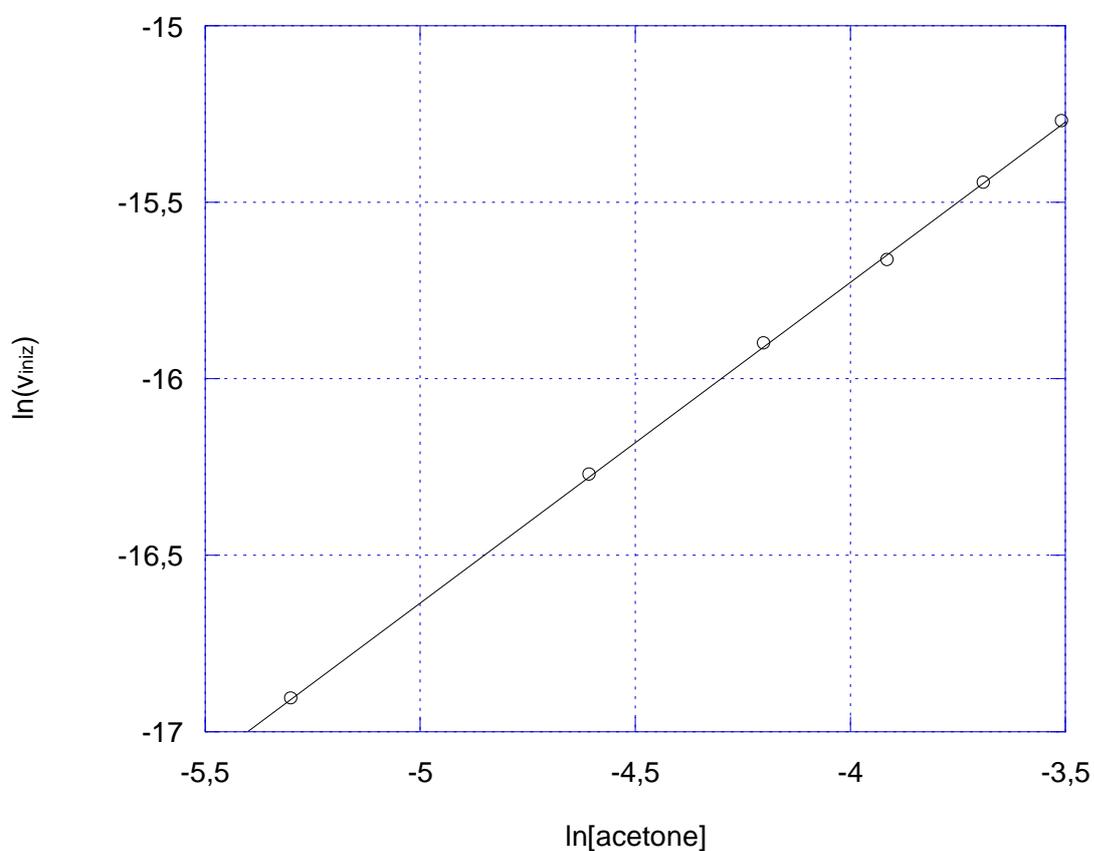
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,526$$

$$\epsilon_0 = 19075,14 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	4,54E-008	8,56E-008	1,24E-007	1,57E-007	1,96E-007	2,33E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=2,426 \times 10^{-5}$$

$$a=0,9081$$

Il coefficiente di attività medio per una soluzione 0,3M di acido perclorico utilizzato è pari a 0,768.⁶ Come per gli altri acidi esaminati, in letteratura vi è carenza di informazioni su temperature diverse da quella ambiente quindi è stato utilizzato il medesimo valore per il coefficiente di attività anche per le altre temperature.

- 30°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $6,6 \times 10^{-5} M$.

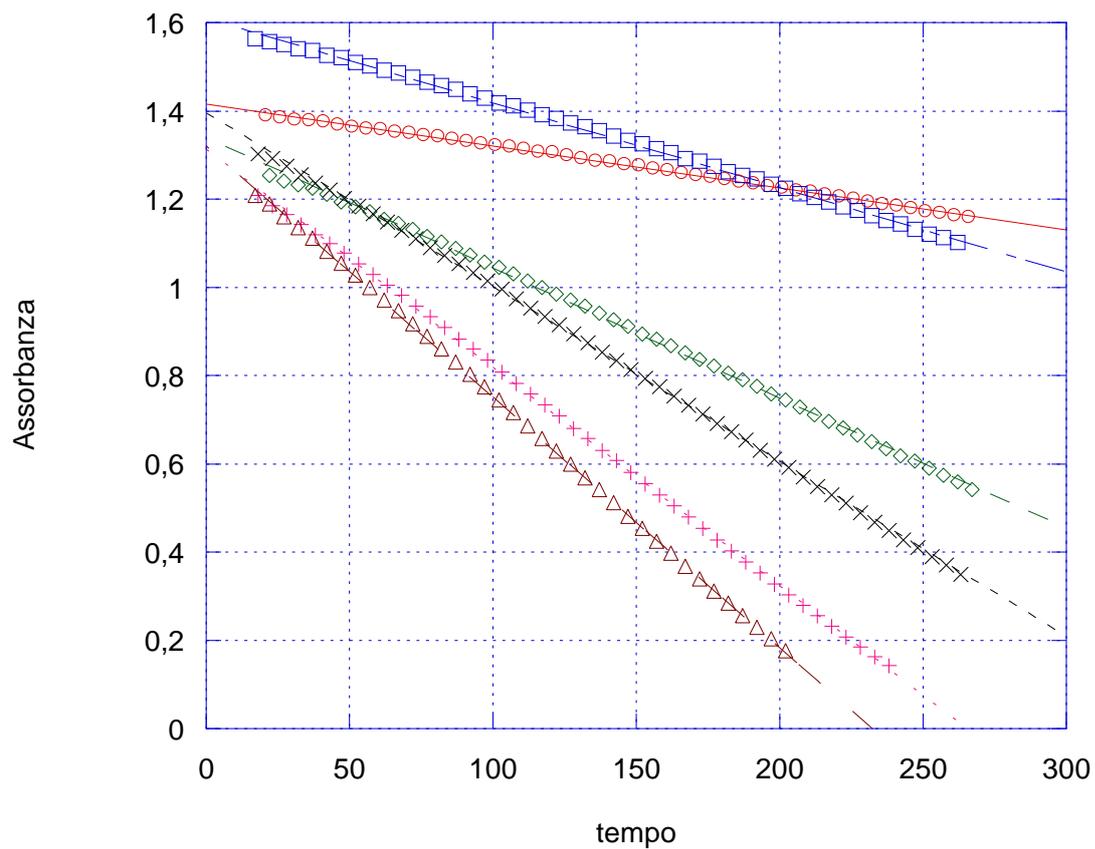


Figura1 4: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con $HClO_4$ a 30°C

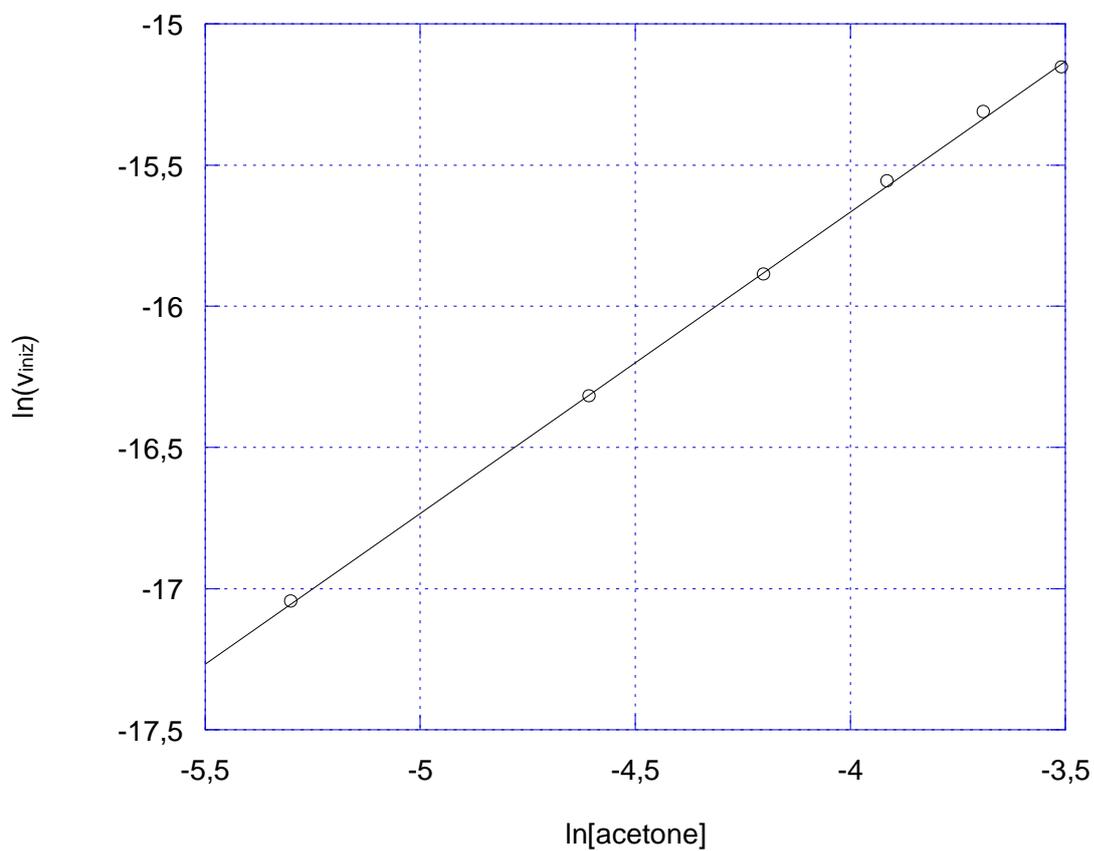
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,385$$

$$\epsilon_0 = 20985,86 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	3,95E-008	8,16E-008	1,26E-007	1,75E-007	2,24E-007	2,62E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=4,891 \times 10^{-5}$$

$$a=1,068$$

- 35°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $1,1 \times 10^{-4} M$.

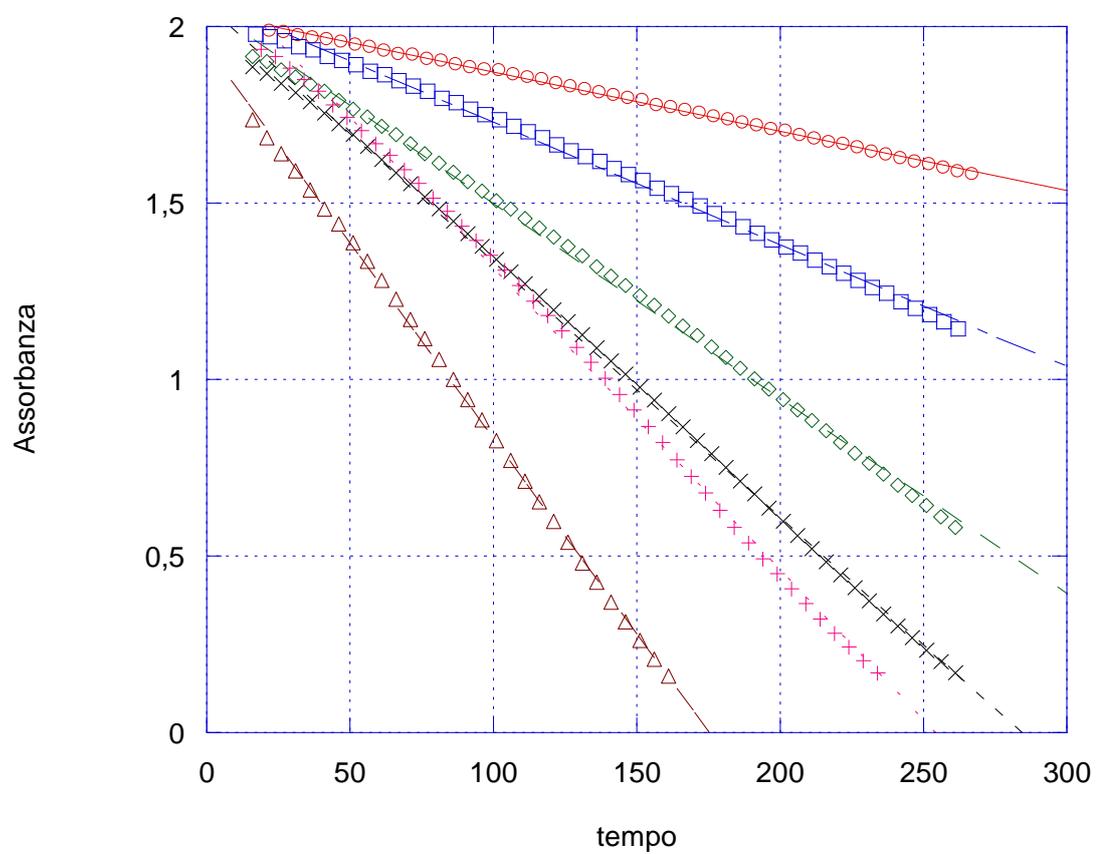


Figura 5: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con $HClO_4$ a 35°C

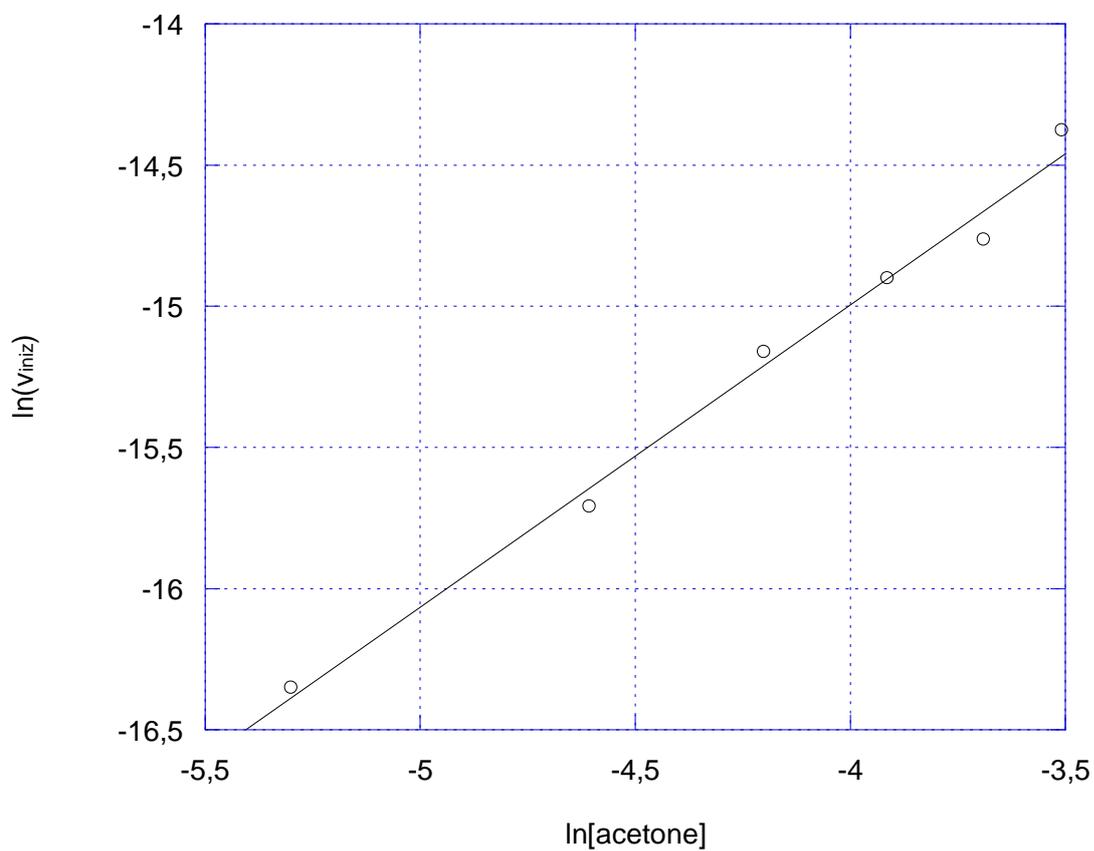
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 2,0195$$

$$\epsilon_0 = 18359,29 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	7,91E-008	1,50E-007	2,60E-007	3,38E-007	3,87E-007	5,69E-007



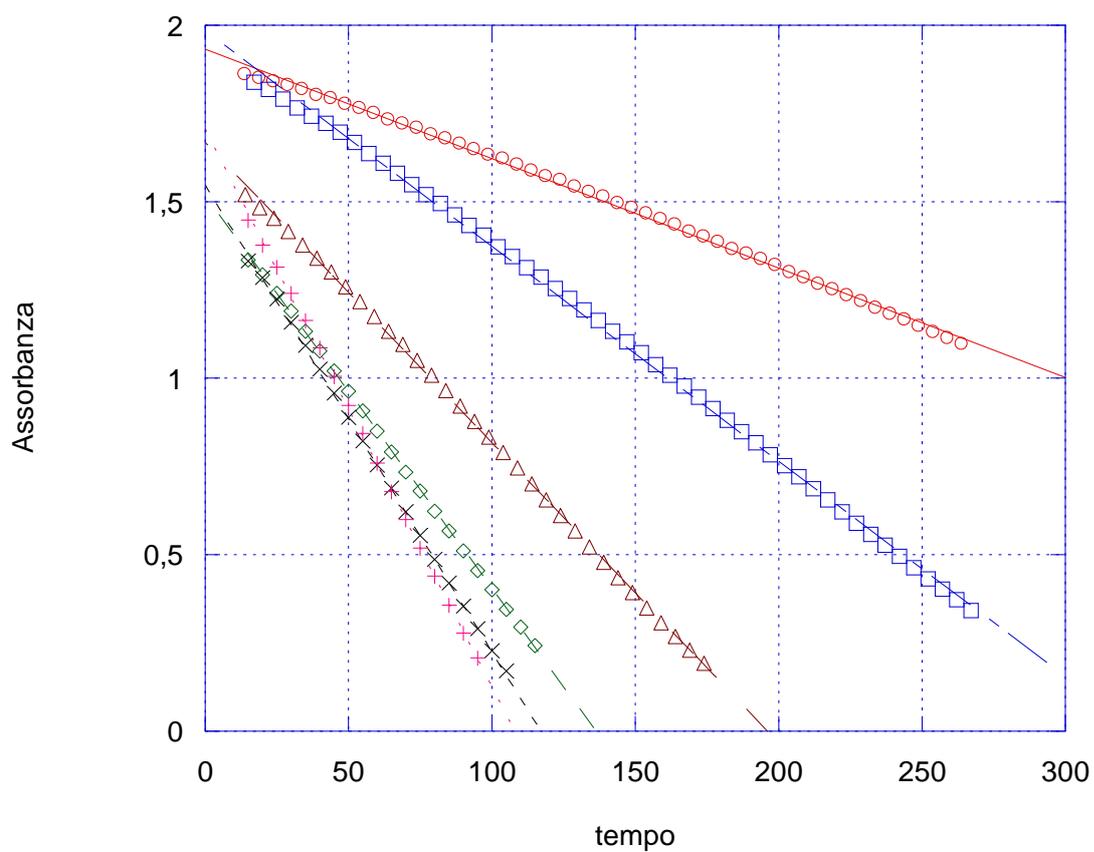
si calcolano i valori

$$k_1K=9,665 \times 10^{-5}$$

$$a=1,071$$

- 40°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $1,1 \times 10^{-4} M$.



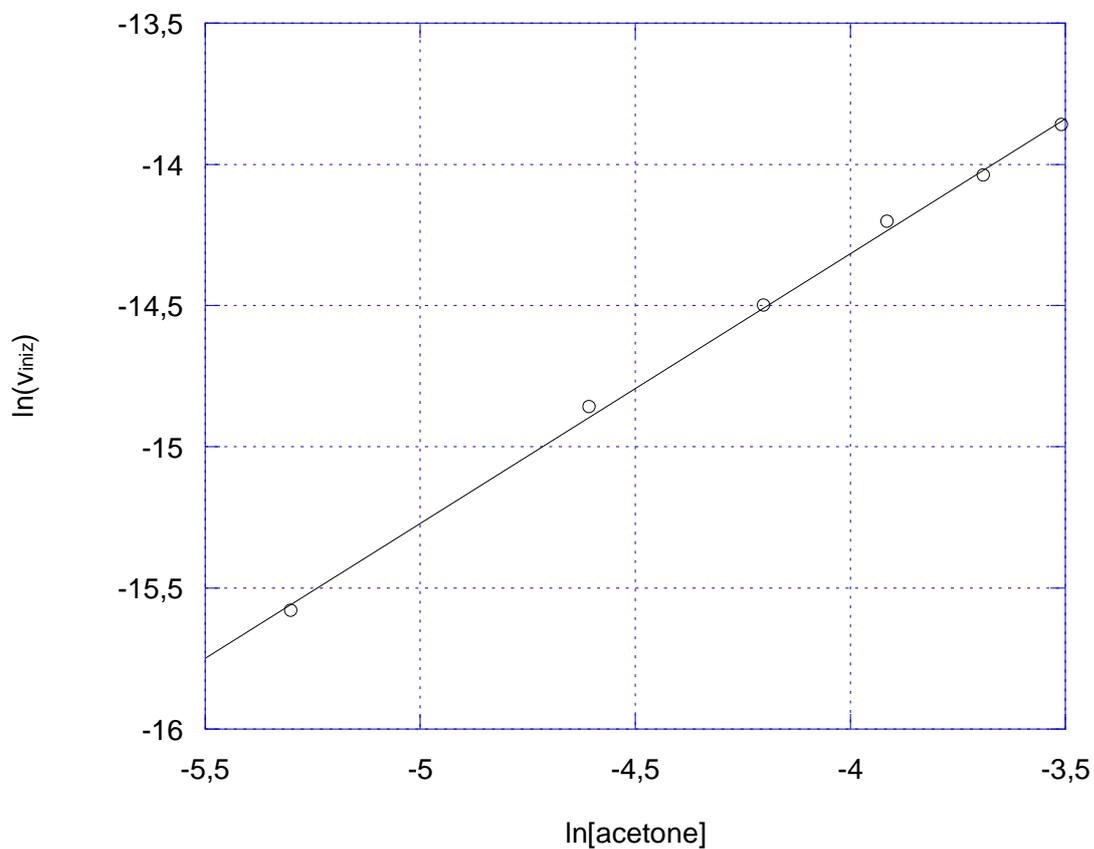
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,704$$

$$\epsilon_0 = 15487,68 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	1,71E-007	3,51E-007	5,03E-007	6,78E-007	7,98E-007	9,56E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=1,223 \times 10^{-4}$$

$$a=0,9558$$

Soluzioni con H_2SO_4

- 25°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $8,0 \times 10^{-5} M$.

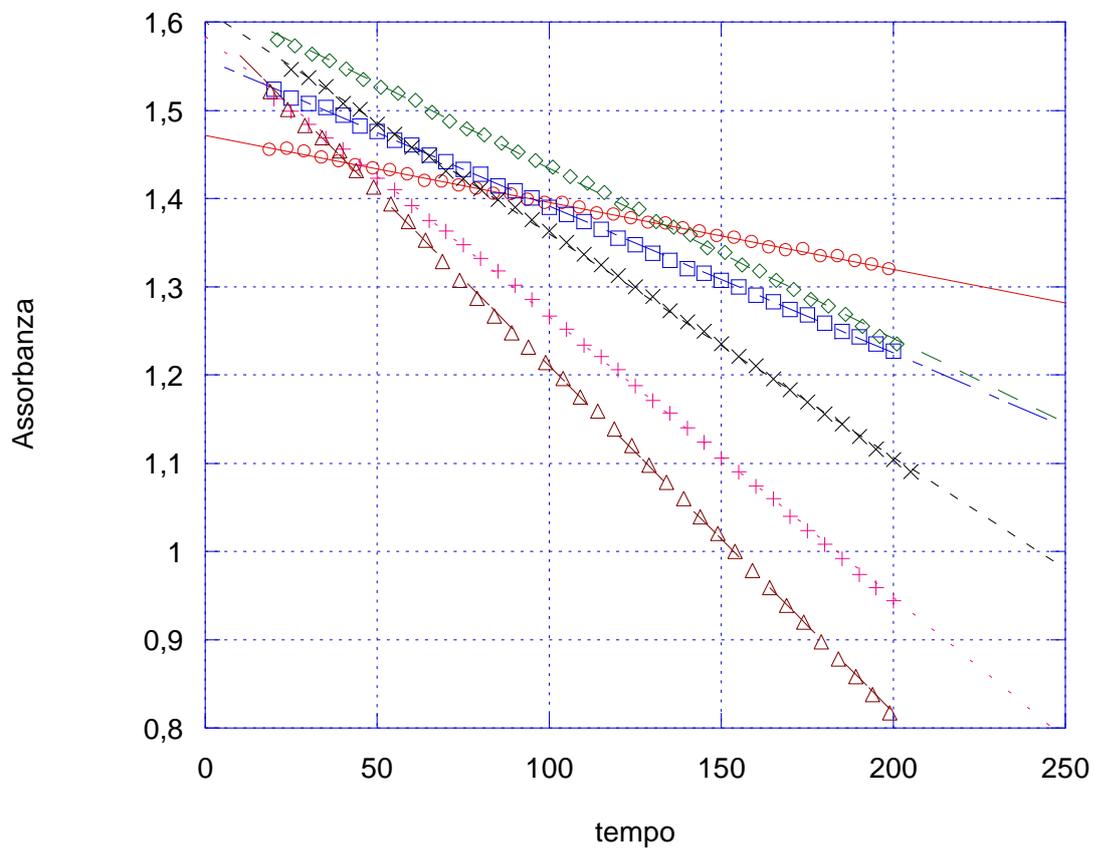


Figura 6: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con H_2SO_4 a 25°C

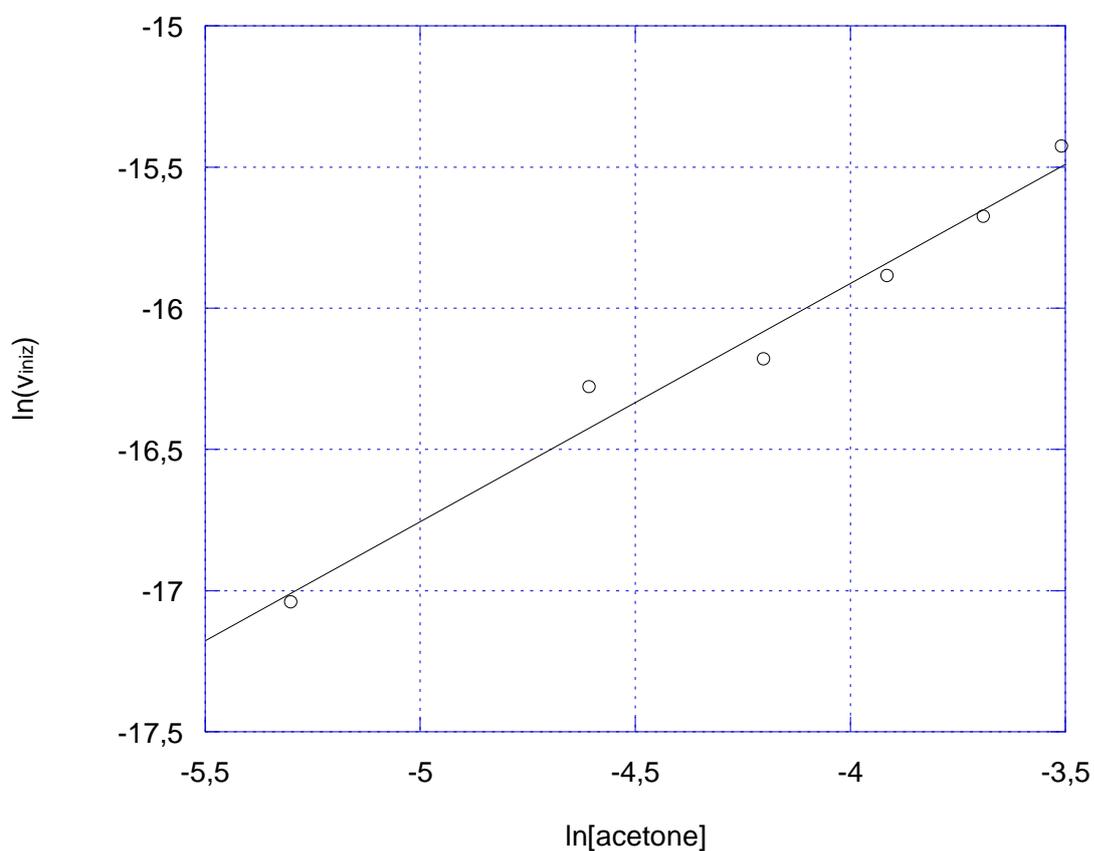
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,5711$$

$$\epsilon_0 = 19638,40 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	3,97E-008	8,48E-008	9,38E-008	1,26E-007	1,55E-007	1,99E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=1,776 \cdot 10^{-5}$$

$$a=0,8437$$

Il coefficiente di attività utilizzato è pari a 0,673 per una soluzione 0,15M di acido solforico.⁷

- 30°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $6,6 \times 10^{-5} M$.

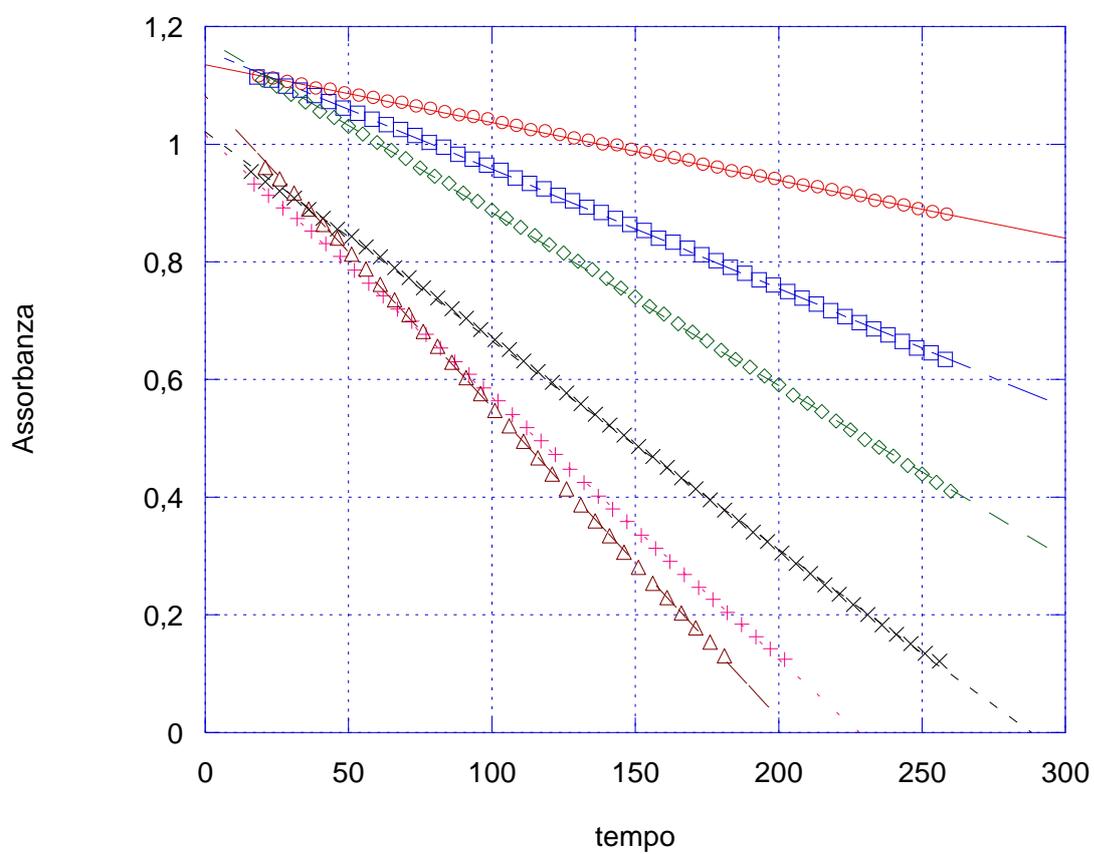


Figura 17: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con H_2SO_4 a 30°C

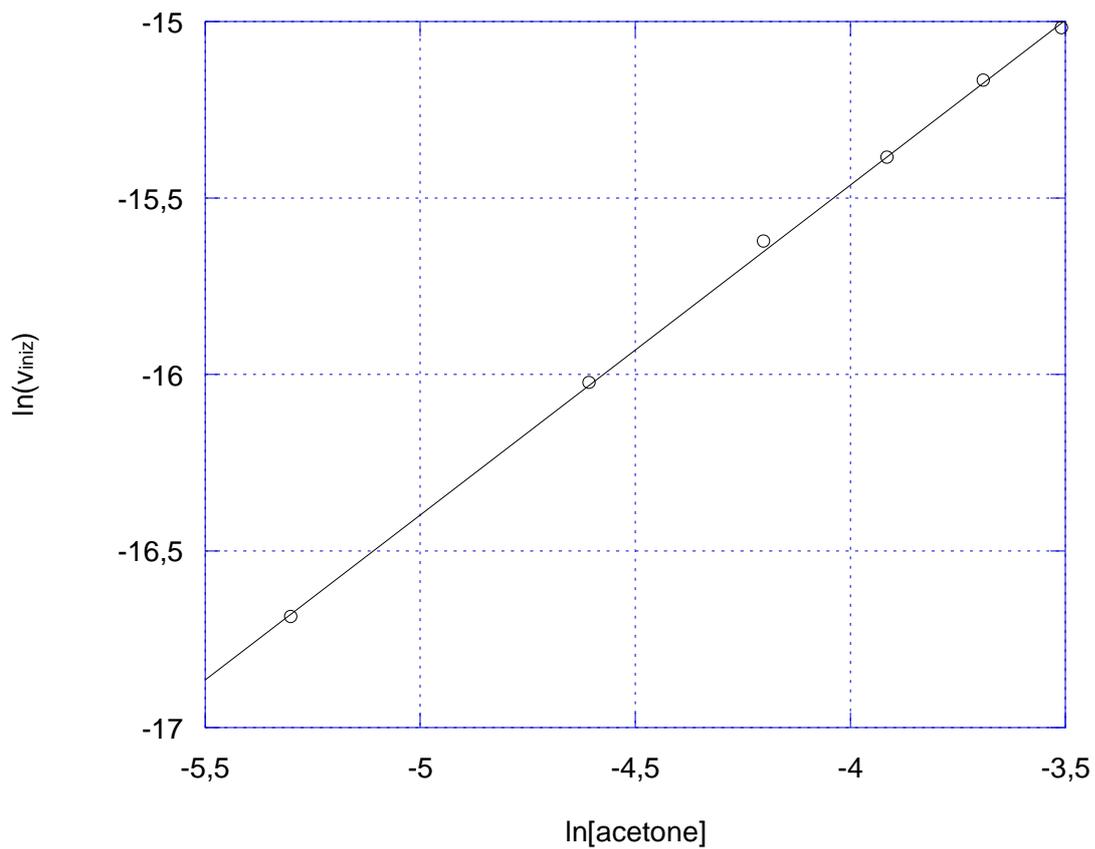
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,091$$

$$\epsilon_0 = 16536,53 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	5,65E-008	1,10E-007	1,64E-007	2,08E-007	2,58E-007	3,00E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=4,002 \times 10^{-5}$$

$$a=0,9346$$

- 35°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $6,6 \times 10^{-5} M$.

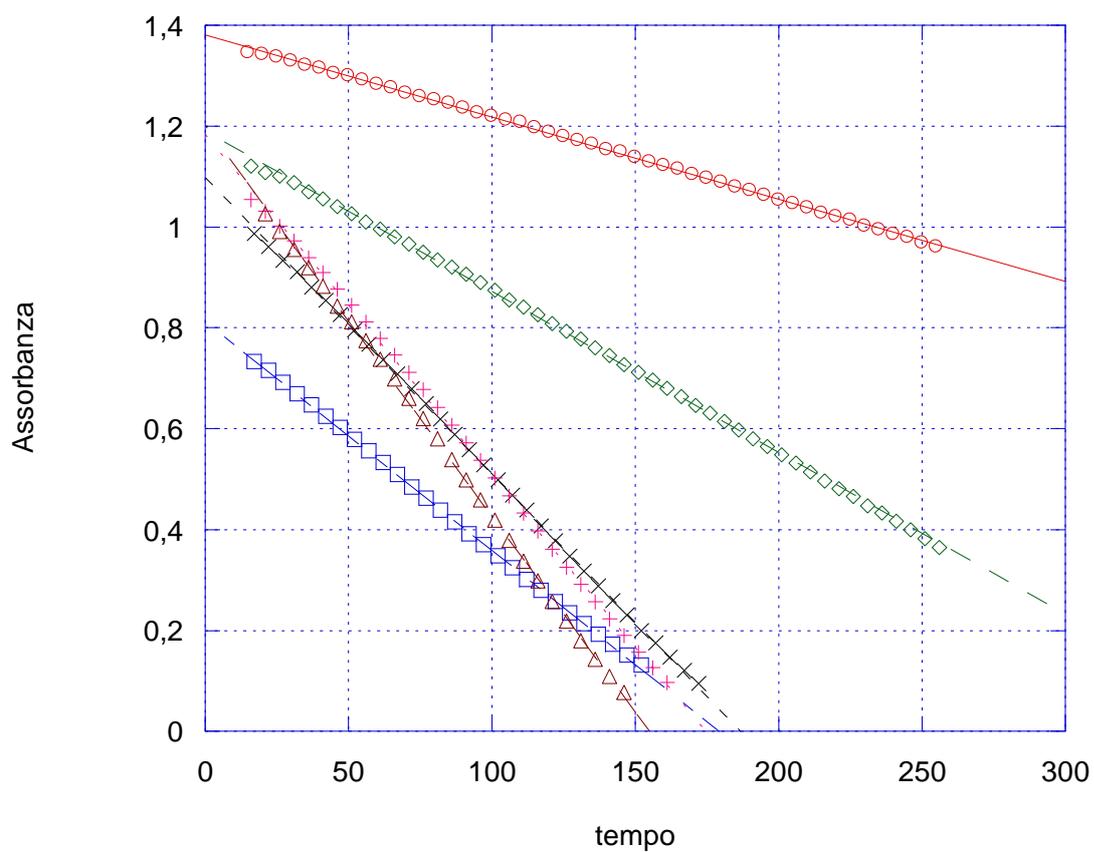


Figura1 8:Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con H_2SO_4 a 35°C

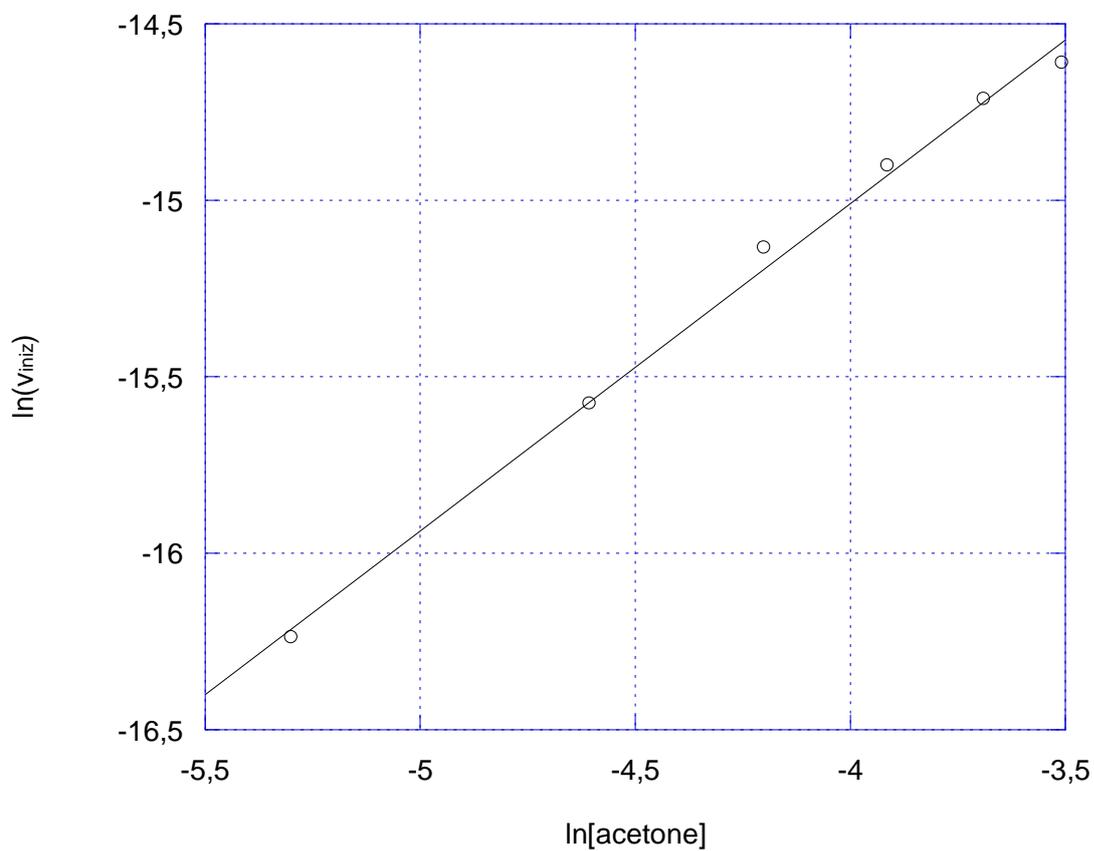
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,133$$

$$\epsilon_0 = 17175,09 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	4,66E-008	1,16E-007	2,39E-007	3,08E-007	3,82E-007	4,07E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=1,544 \times 10^{-4}$$

$$a=1,261$$

- 40°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $1,1 \times 10^{-4} M$.

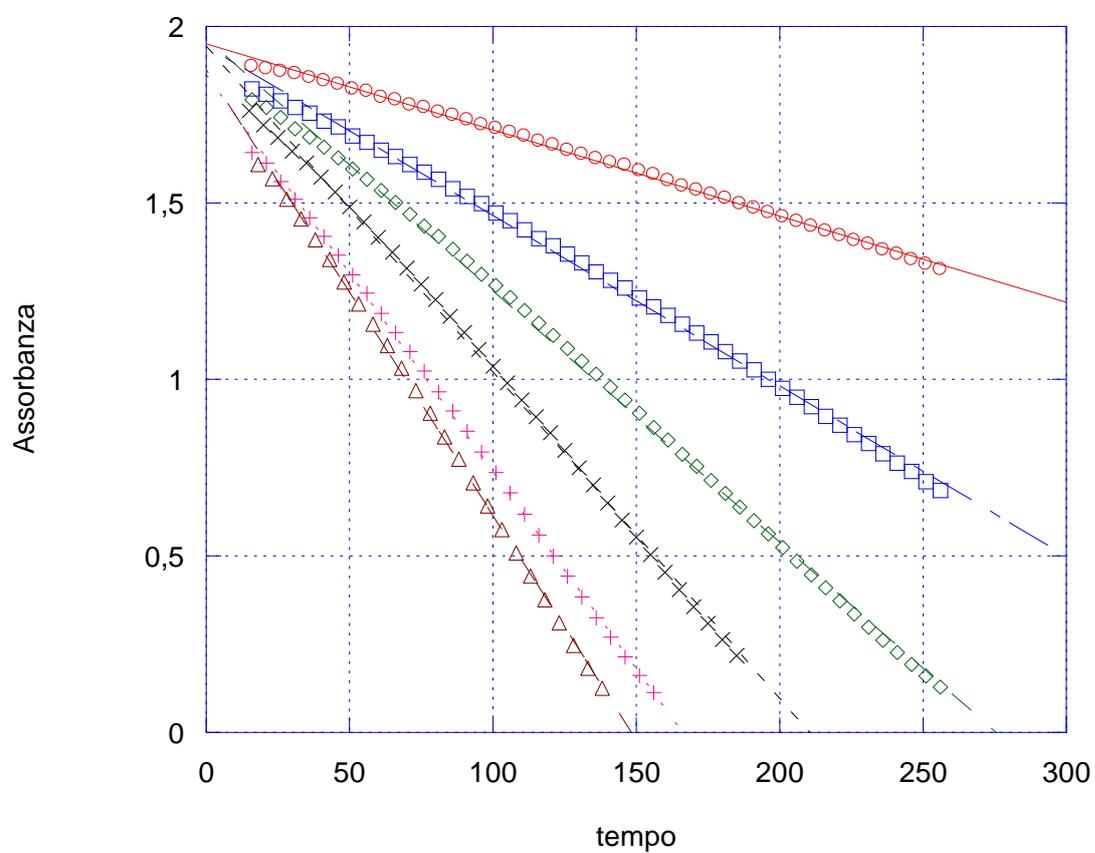


Figura1 9: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con H_2SO_4 a 40°C

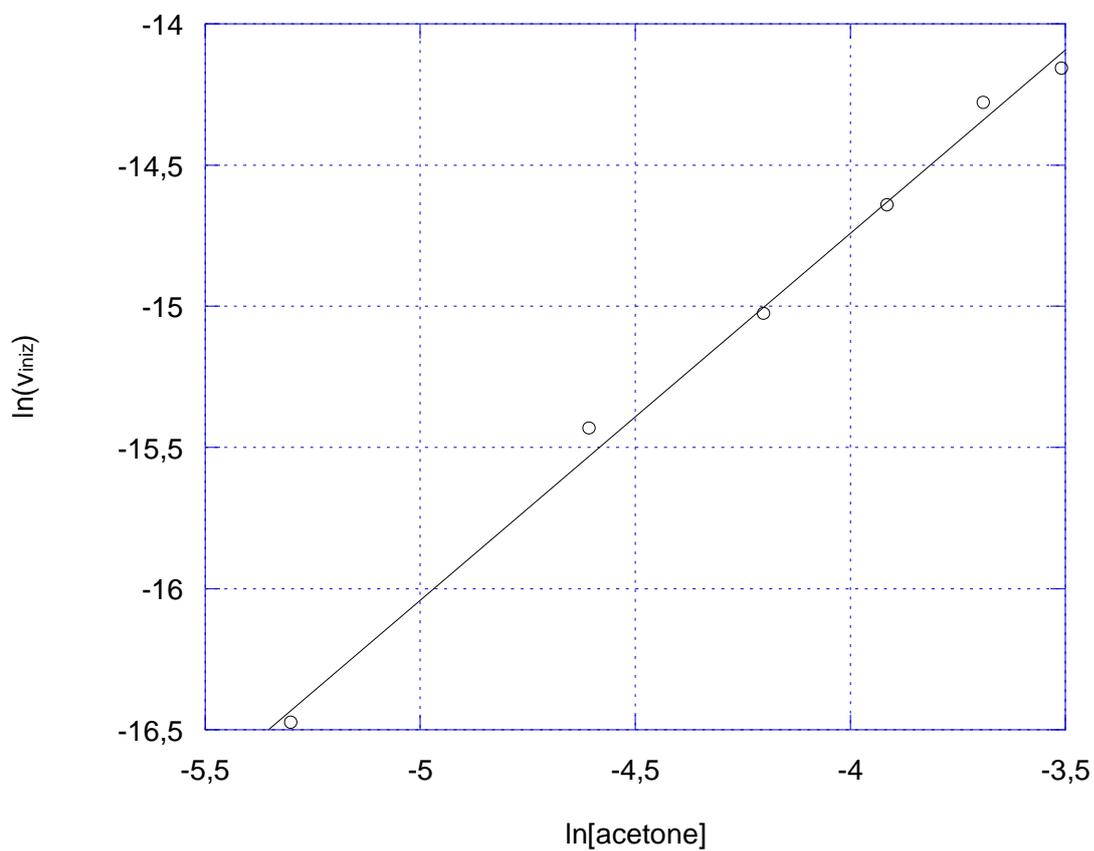
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,888$$

$$\epsilon_0 = 17162,63 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	6,99E-008	1,98E-007	2,97E-007	4,37E-007	4,84E-007	5,77E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=3,528 \times 10^{-4}$$

$$a=1,298$$

Soluzioni con H_3PO_4

- 25°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $9,9 \times 10^{-5} M$.

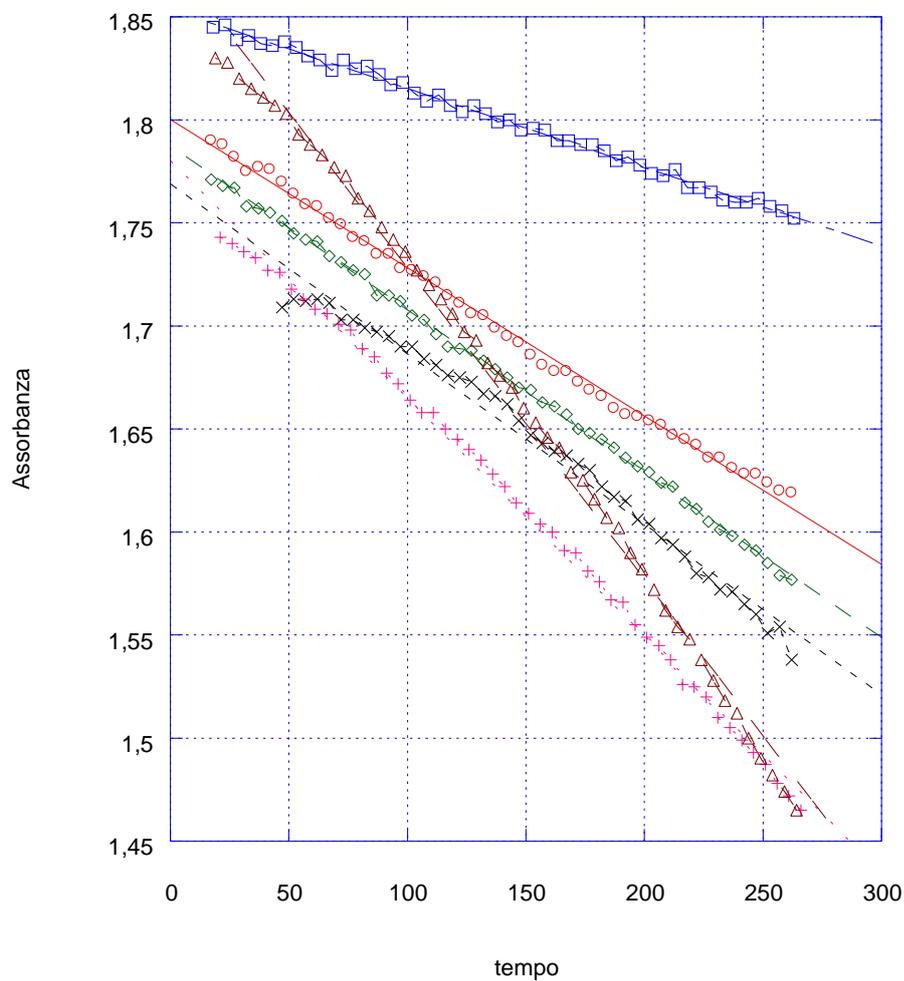


Figura 10: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con H_3PO_4 a 25°C.

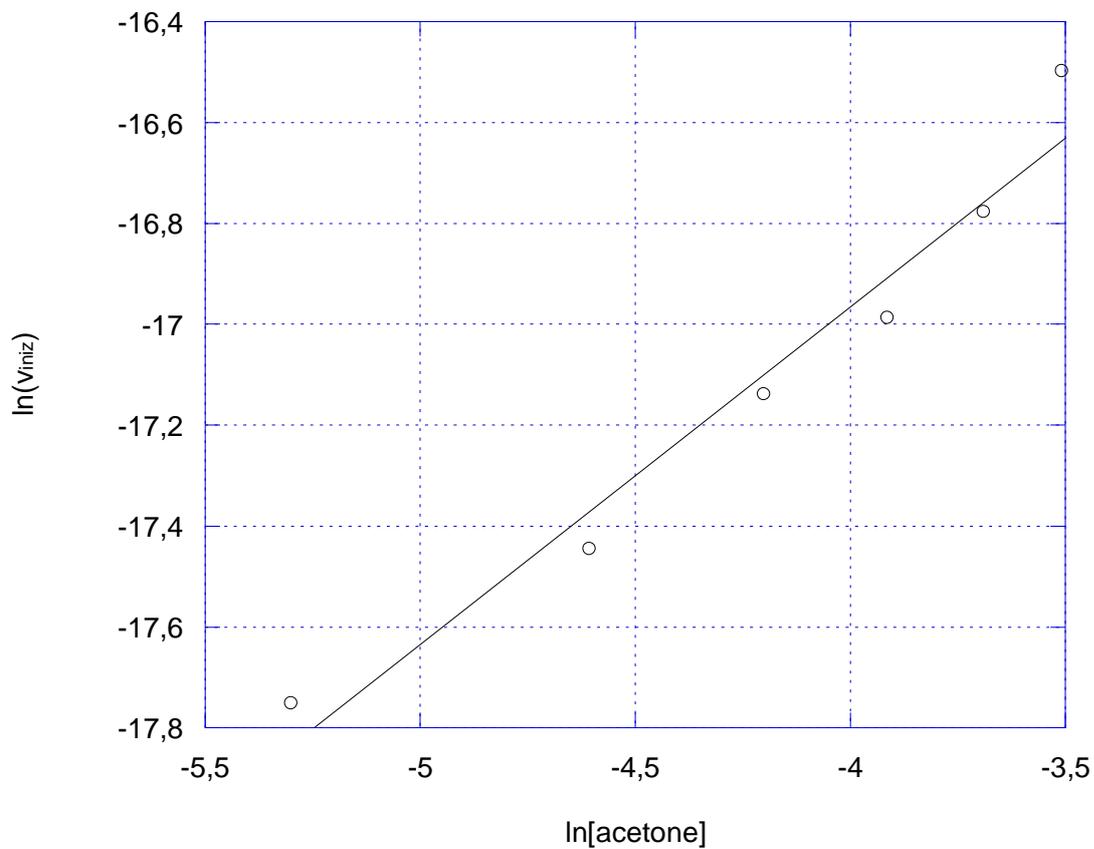
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,704$$

$$\epsilon_0 = 15487,68 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	1,95E-008	2,65E-008	3,60E-008	4,19E-008	5,17E-008	6,83E-008



si calcolano i valori

$$k_1K=6,925 \times 10^{-5}$$

$$a=0,67133$$

Per il calcolo dell'attività del H^+ è stato usato il valore ottenuto dal $pH=1,269$ per una soluzione 0,3M di acido fosforico.⁸

- 30°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $9,9 \times 10^{-5} M$.

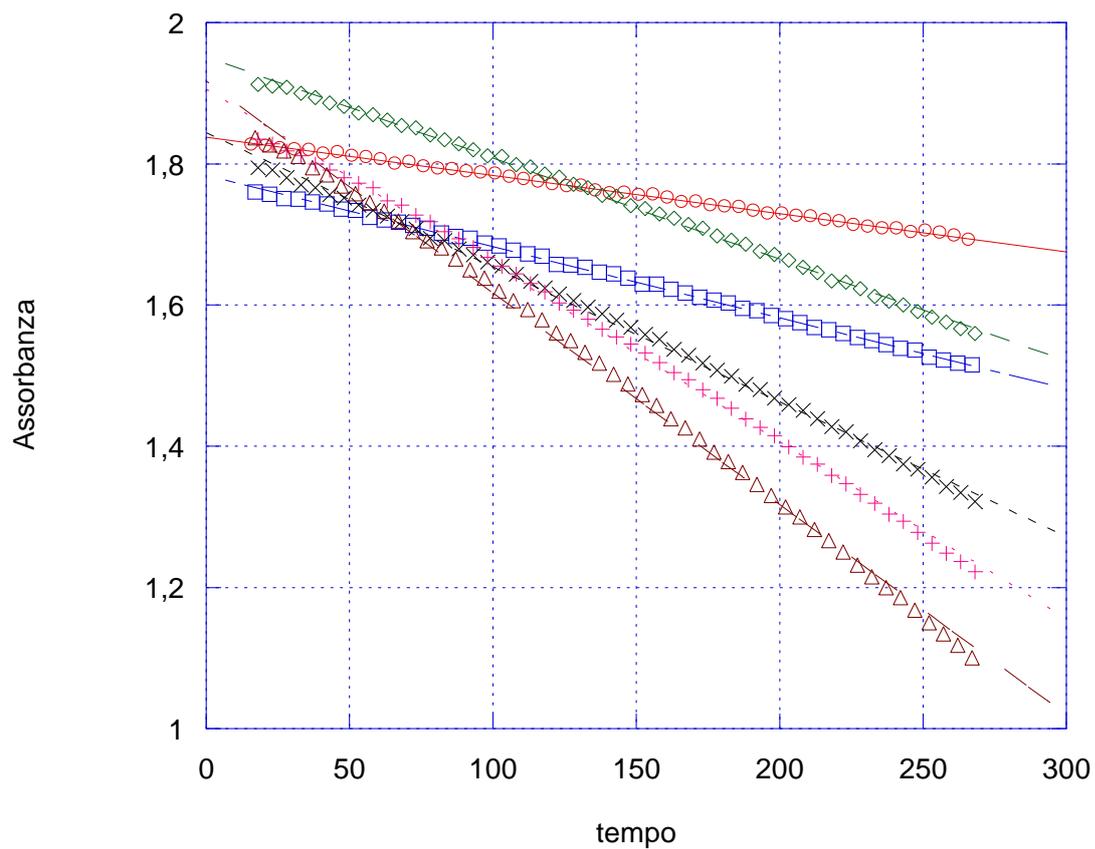


Figura 11: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con H_3PO_4 a 30°C

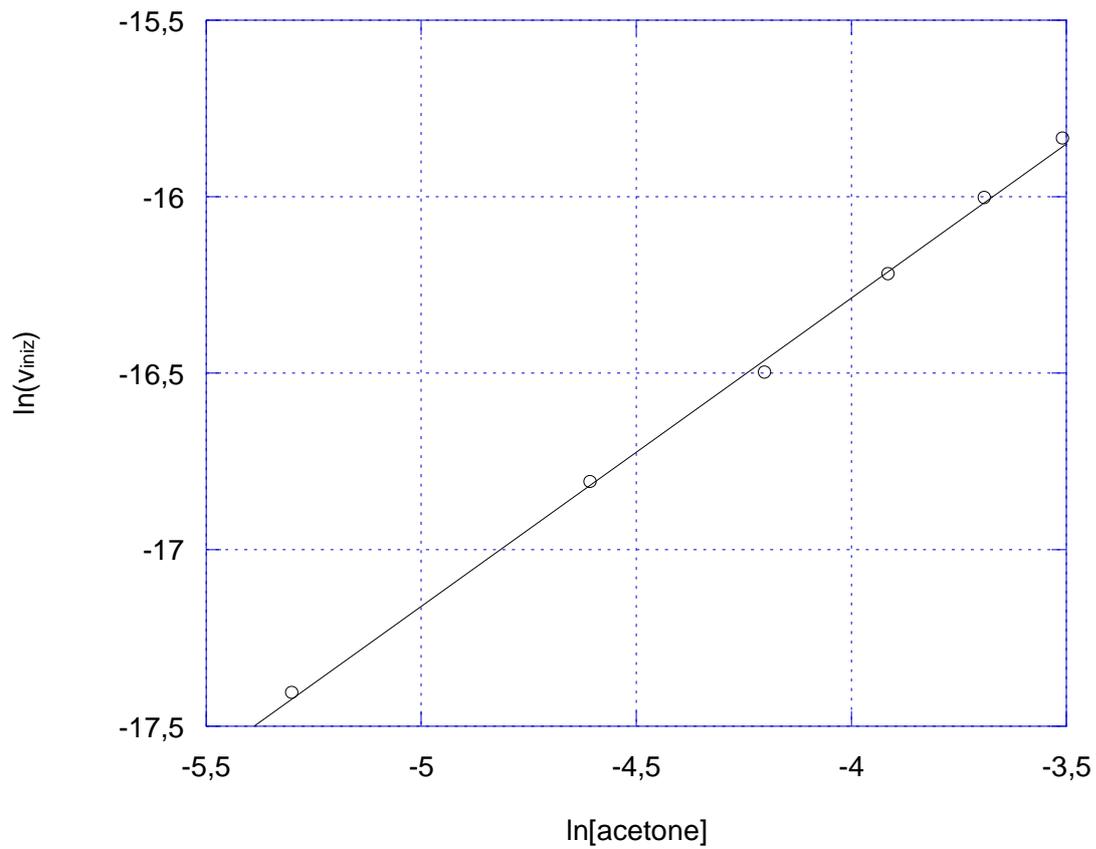
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,860$$

$$\varepsilon_0 = 18792,76 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	2,75E-008	5,01E-008	5,71E-008	9,03E-008	1,12E-007	1,32E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=8,467 \times 10^{-5}$$

$$a=0,8730$$

- 35°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $1,1 \times 10^{-4} M$.

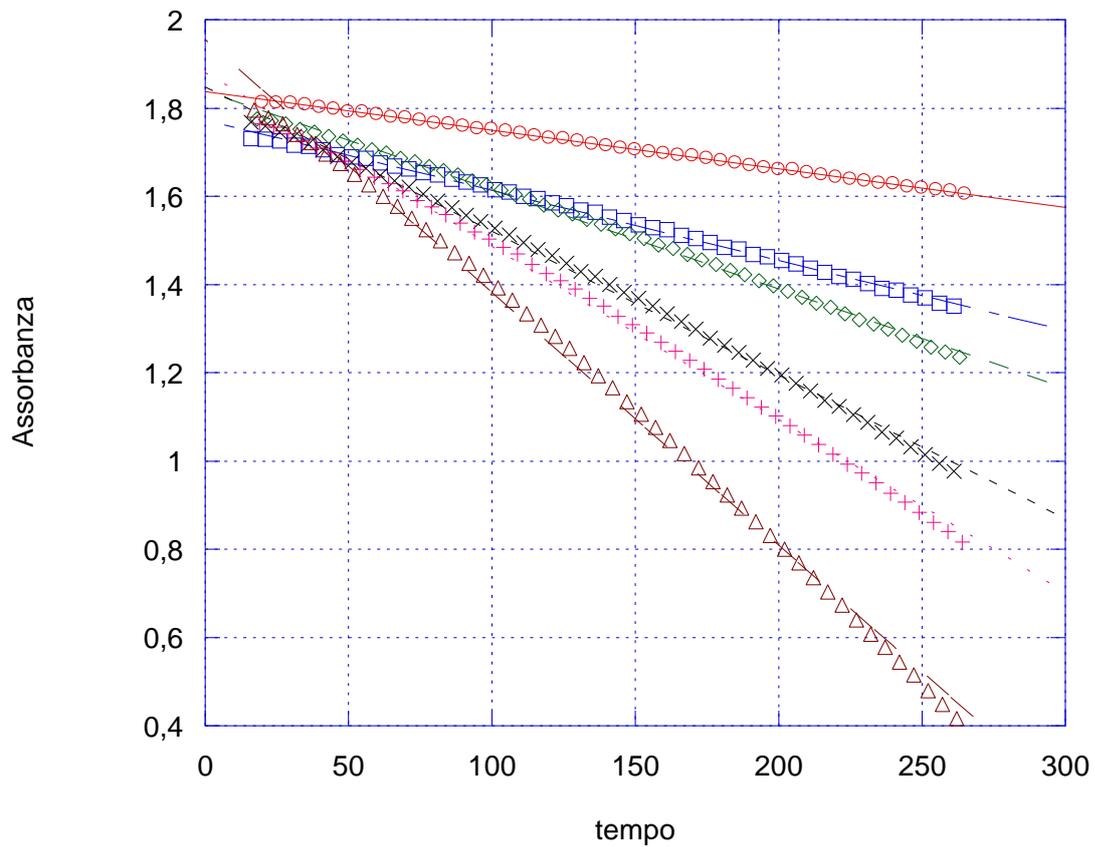


Figura 12: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con H_3PO_4 a 35°C

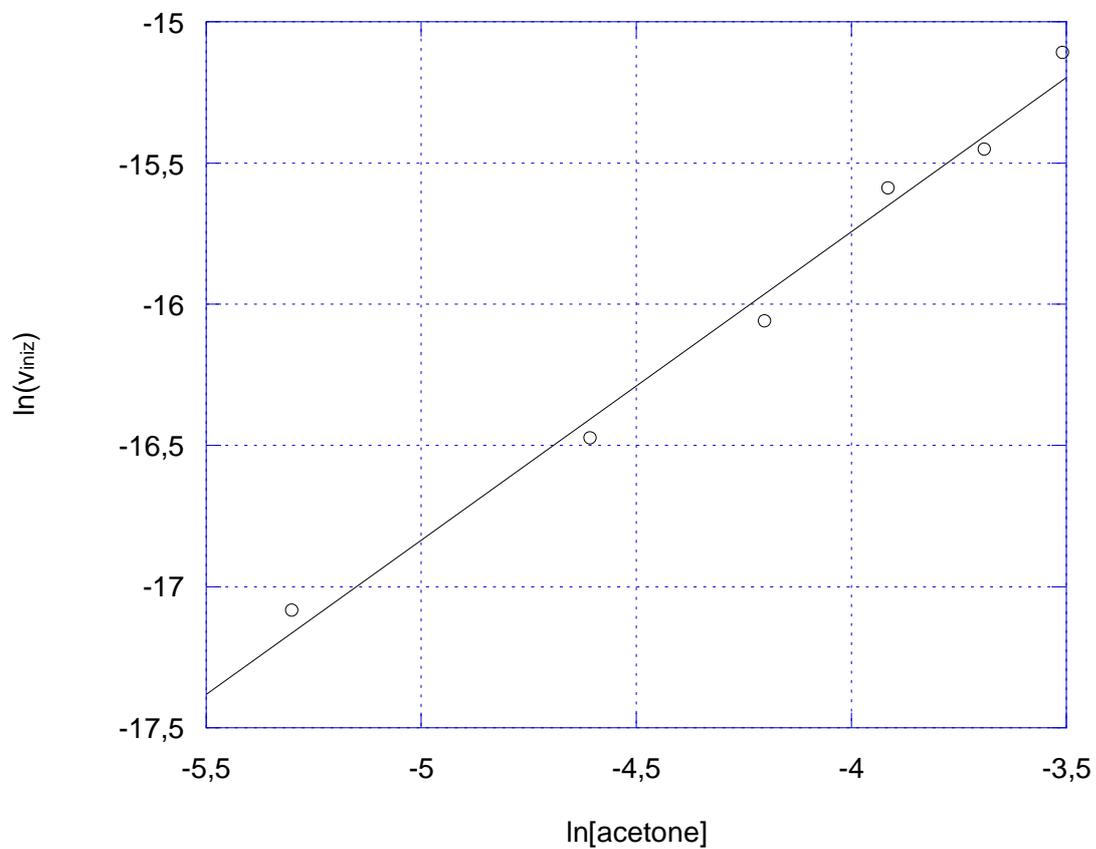
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,8287$$

$$\epsilon_0 = 16624,69 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	3,80E-008	6,99E-008	1,06E-007	1,69E-007	1,94E-007	2,73E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=5,425 \times 10^{-5}$$

$$a=1,093$$

- 40°C

In queste misure la concentrazione di I_3^- usata è $1,1 \times 10^{-4} M$.

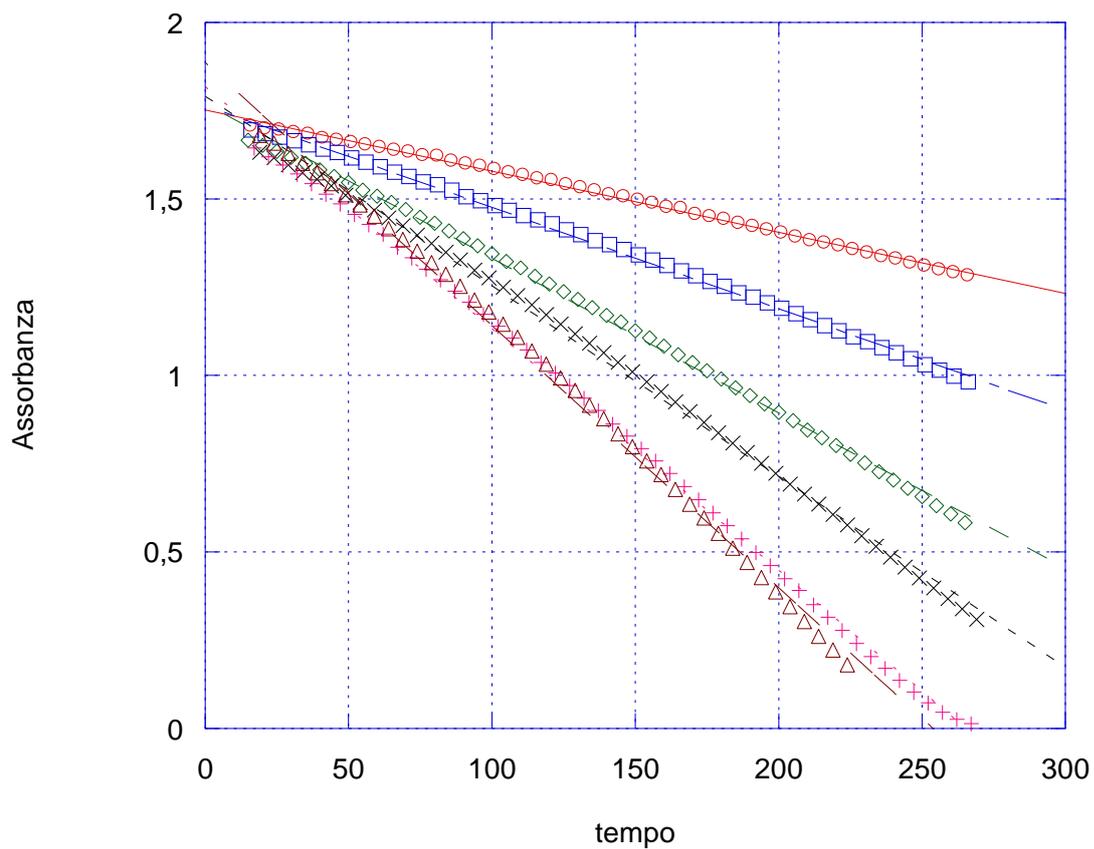


Figura 13: Variazione dell'assorbanza in funzione del tempo della reazione con H_3PO_4 a 40°C

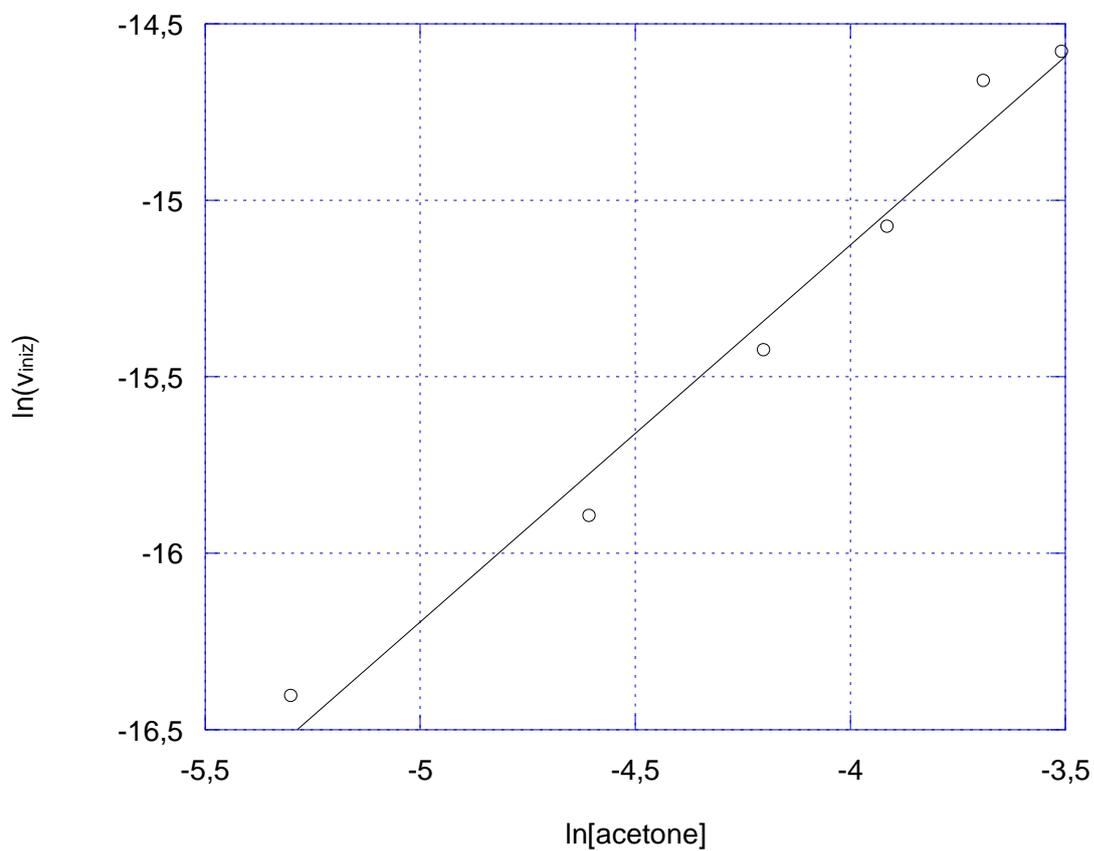
Da queste si trova:

$$\bar{A}_0 = 1,760$$

$$\epsilon_0 = 16001,51 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$$

Si ottengono le velocità iniziali:

[acetone]	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
v_{in}	7,50E-008	1,25E-007	2,00E-007	2,84E-007	4,28E-007	4,65E-007



si calcolano i valori

$$k_1K=6,430 \times 10^{-5}$$

$$a=1,067$$

Energie di attivazione con l'equazione di Arrhenius

Il grafico del logaritmo naturale delle costanti miste, ottenute in funzione dell'inverso della temperatura in kelvin a cui sono state calcolate, mostra un andamento lineare in accordo con l'equazione di Arrhenius. Per gli acidi in esame si ottengono dunque i valori dell'energia di attivazione che seguono la serie:



leggermente differente da quello prevedibile dall'effetto dello ione specifico, per la posizione dell'acido perclorico.

Di seguito sono riportati i grafici relativi a ciascun acido:

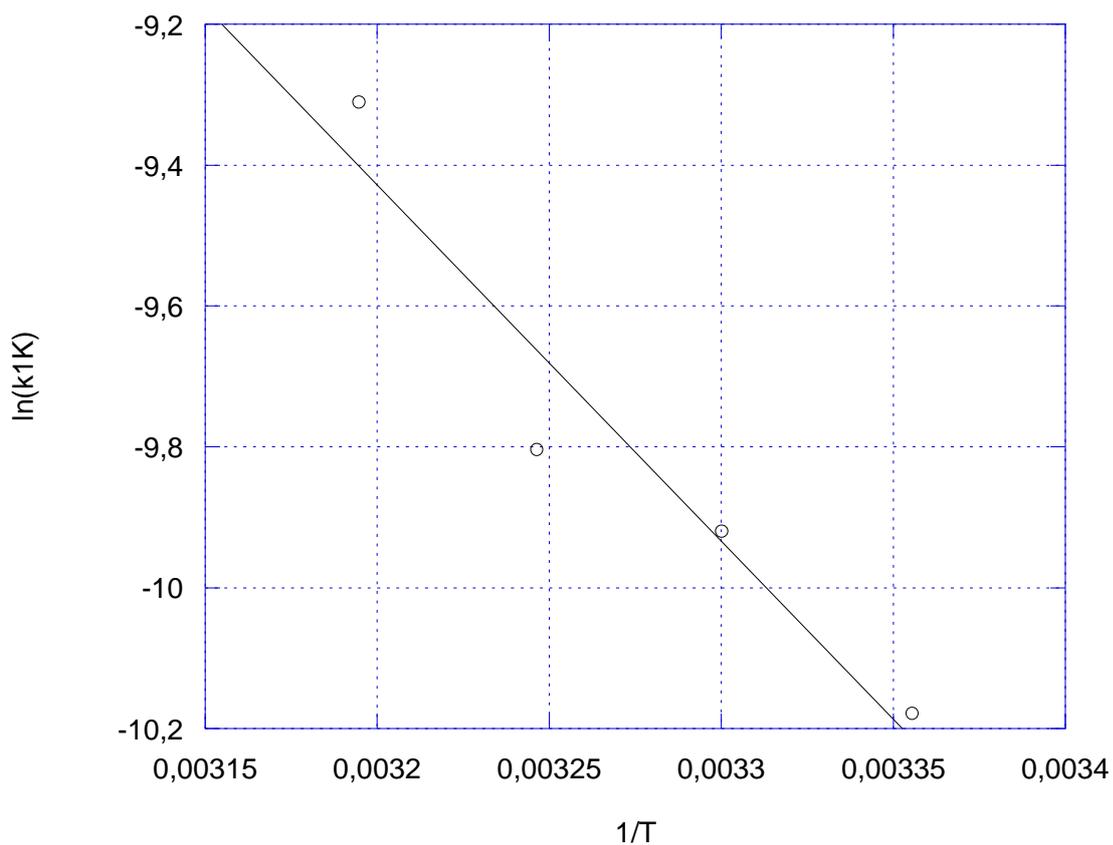


Figura 1: Grafico del logaritmo delle costanti miste in funzione dell'inverso della temperatura in K della reazione con HBr

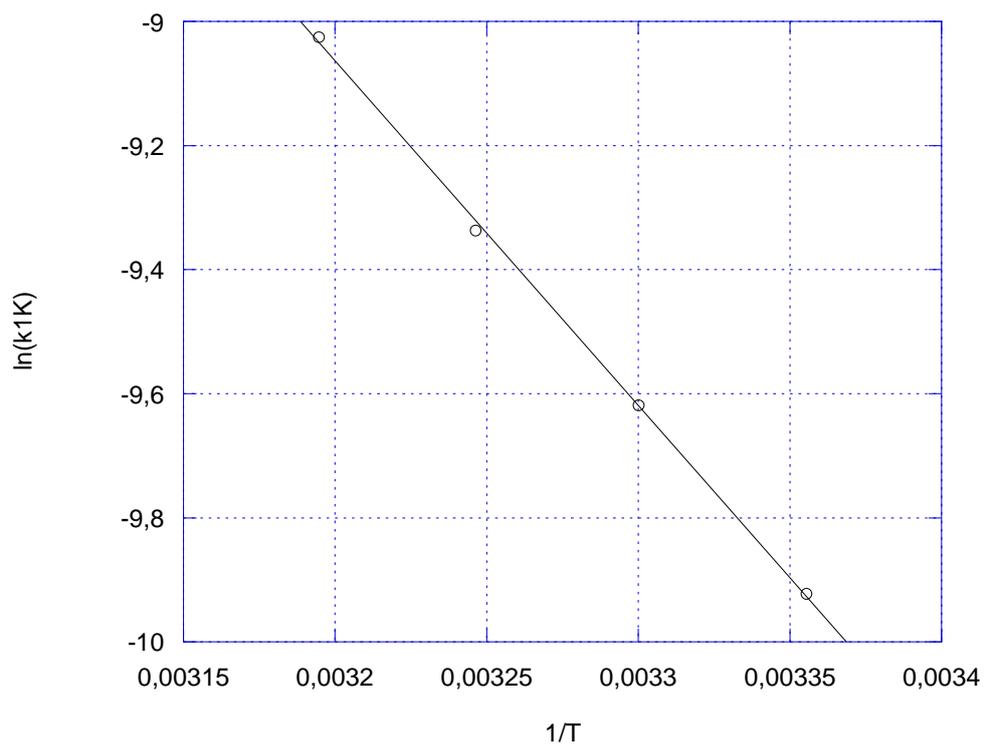


Figura 2: Grafico del logaritmo delle costanti miste in funzione dell'inverso della temperatura in K della reazione con HCl

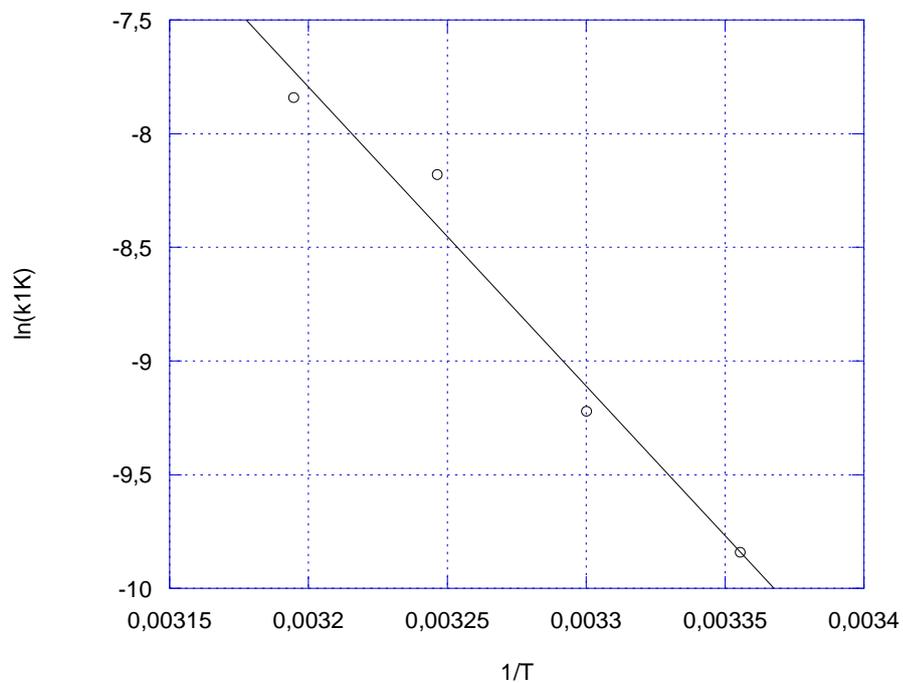


Figura 3: Grafico del logaritmo delle costanti miste in funzione dell'inverso della temperatura in K della reazione con HF

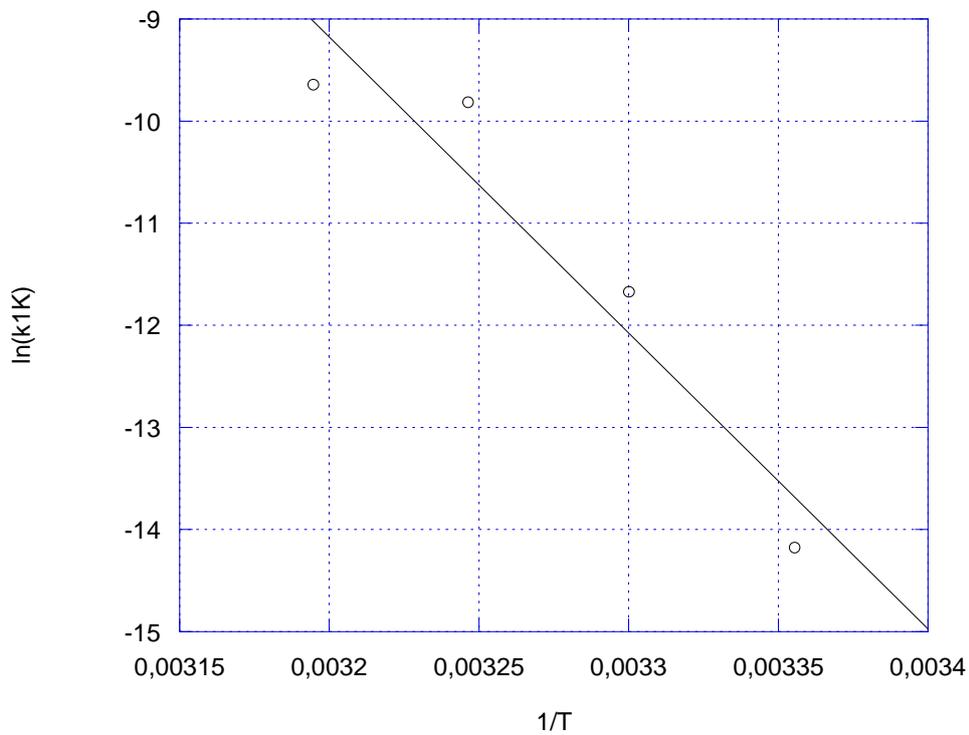


Figura 4: Grafico del logaritmo delle costanti miste in funzione dell'inverso della temperatura in K della reazione con HClO_4

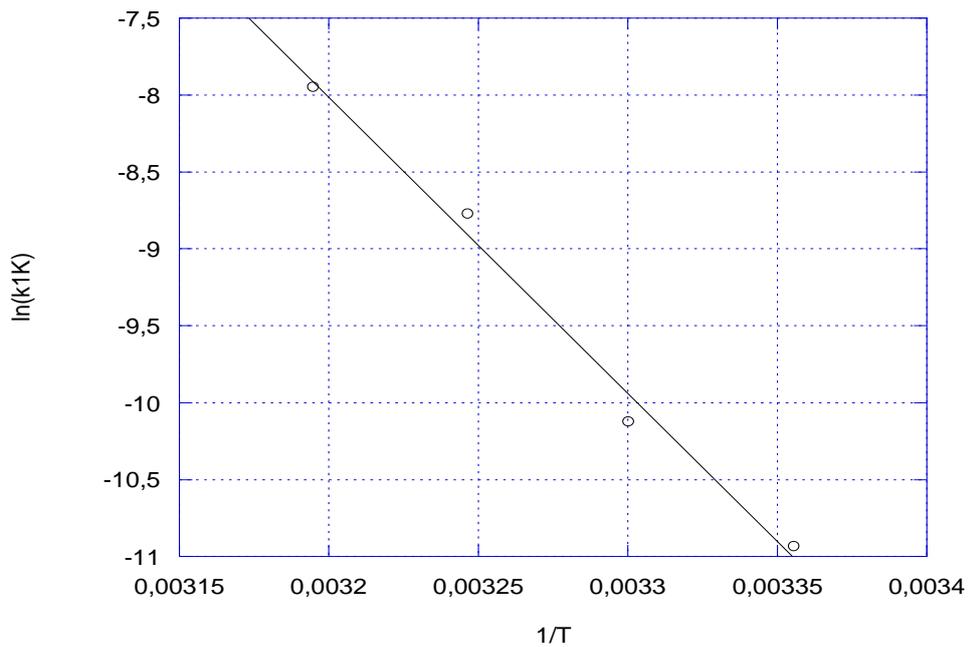


Figura 5: Grafico del logaritmo delle costanti miste in funzione dell'inverso della temperatura in K con H_2SO_4

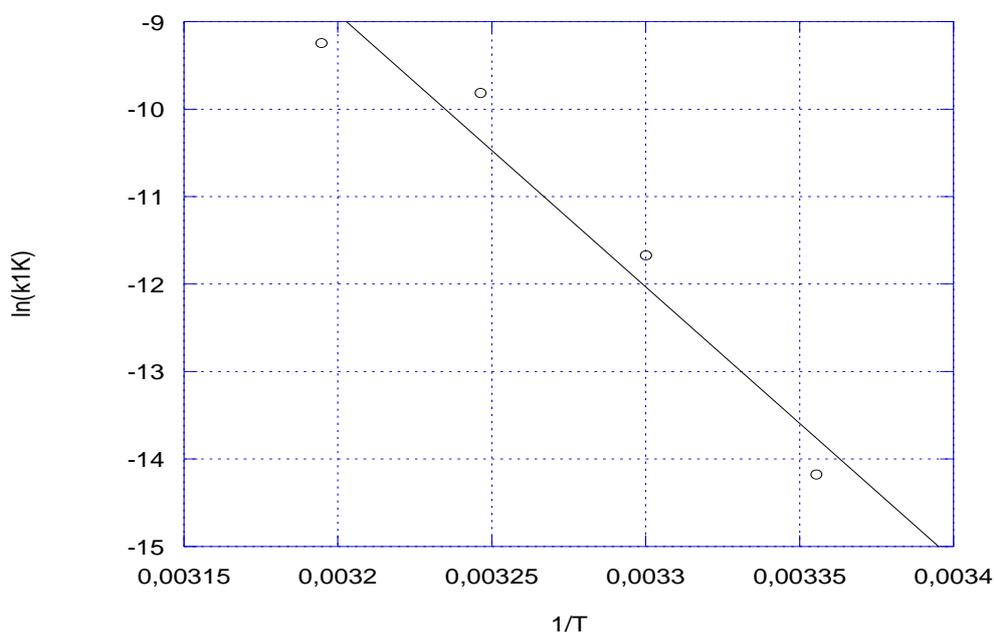


Figura 6: Grafico del logaritmo delle costanti miste in funzione dell'inverso della temperatura in K con H_3PO_4

	Energia di attivazione	Fattore preesponenziale
HBr	42,017kJ/mol	6,75
HCl	46,114kJ/mol	8,69
HClO ₄	86,025kJ/mol	24,19
HF	109,26kJ/mol	34,28
H ₂ SO ₄	159,89kJ/mol	53,56
H ₃ PO ₄	332,88kJ/mol	83,49

Considerate le approssimazioni insite nell'equazione d'Arrhenius, vengono calcolate le energie di attivazione per la reazione con i diversi catalizzatori acidi:

- acido bromidrico → 42,017kJ/mol
- acido cloridrico → 46,114kJ/mol
- acido perclorico → 86,025kJ/mol
- acido fluoridrico → 109,26kJ/mol
- acido solforico → 159,89kJ/mol
- acido fosforico → 332,88kJ/mol

L'effetto degli acidi in soluzione sulla reazione non è semplicemente spiegabile con valutazioni sul loro carattere acido. L'utilizzo dei coefficienti di attività riportati hanno causato solo una traslazione dei valori delle costanti di velocità e non ne hanno influenzato l'andamento in funzione della

temperatura. Al fine di razionalizzare il comportamento degli acidi analizzati, i risultati ottenuti sono stati riportati in funzione di alcuni parametri chimico fisici relativi agli anioni, in particolare polarizzabilità α , ΔG di idratazione, volume molare parziale v_s e incremento della tensione superficiale σ .

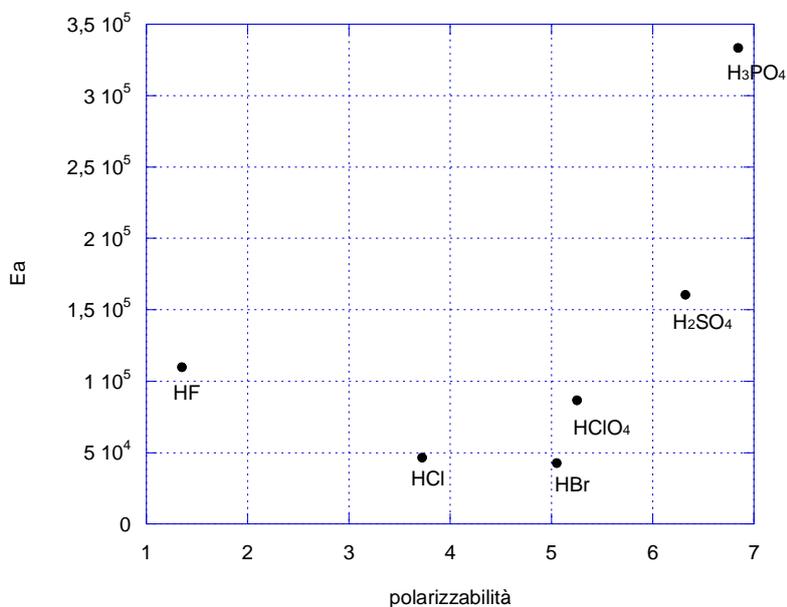


Figura 7: Valori dell'energia di attivazione(J/mol) della reazione con i diversi acidi in funzione della polarizzabilità (\AA^3) della base coniugata.

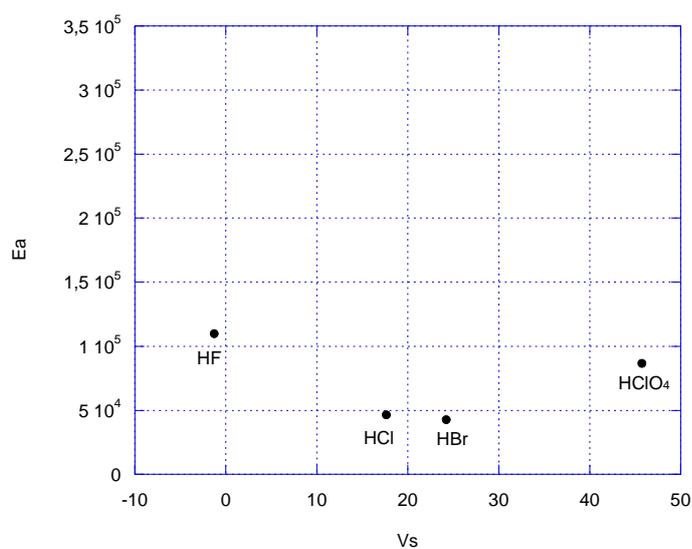


Figura 8: Valori dell'energia di attivazione (J/mol) della reazione con i diversi acidi in funzione del volume molare parziale della base coniugata.

L'energia di attivazione riportata in funzione della polarizzabilità e del volume molare parziale degli acidi monoprotici mostra un andamento non monotono, cosiddetto a V.⁵ Si osserva di fatto la presenza di un'inversione della serie di Hofmeister al crescere del parametro.

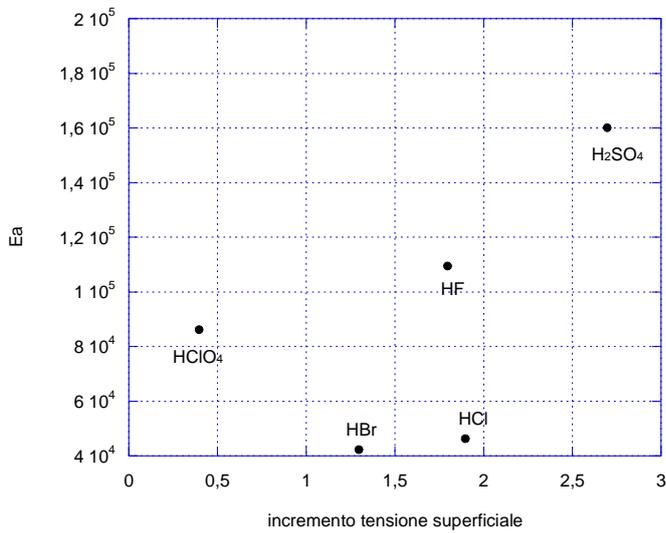


Figura 9: Valori dell'energia di attivazione della reazione con i diversi acidi in funzione dell'incremento della tensione superficiale

Per quanto riguarda l'incremento della tensione superficiale, i parametri cinetici non sembrano avere una stretta correlazione con esso. Questo non sorprende se si considera che la reazione in considerazione non avviene prettamente all'interfase e quindi la possibile variazione di tensione superficiale non ne influenza la velocità.

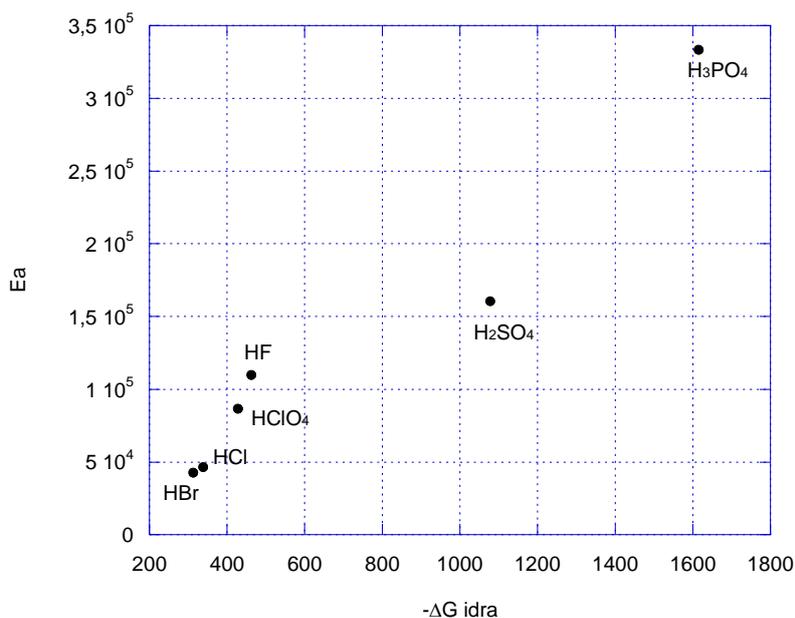
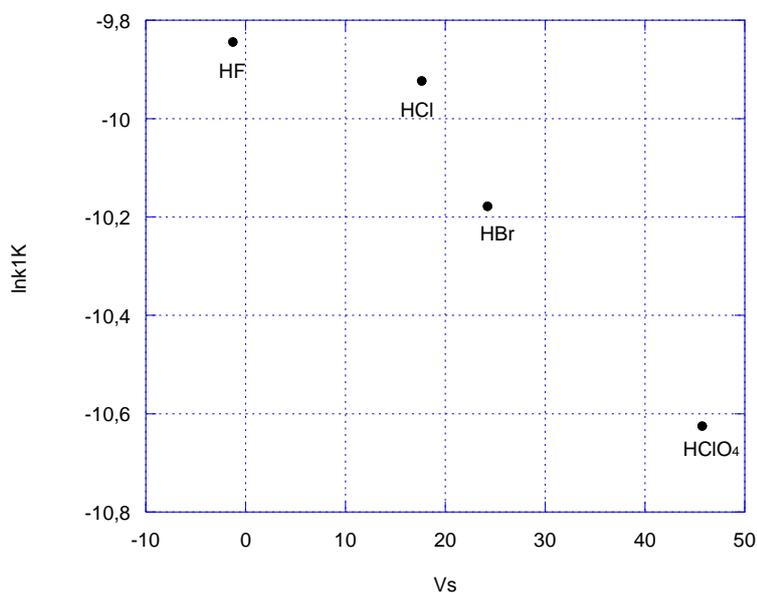
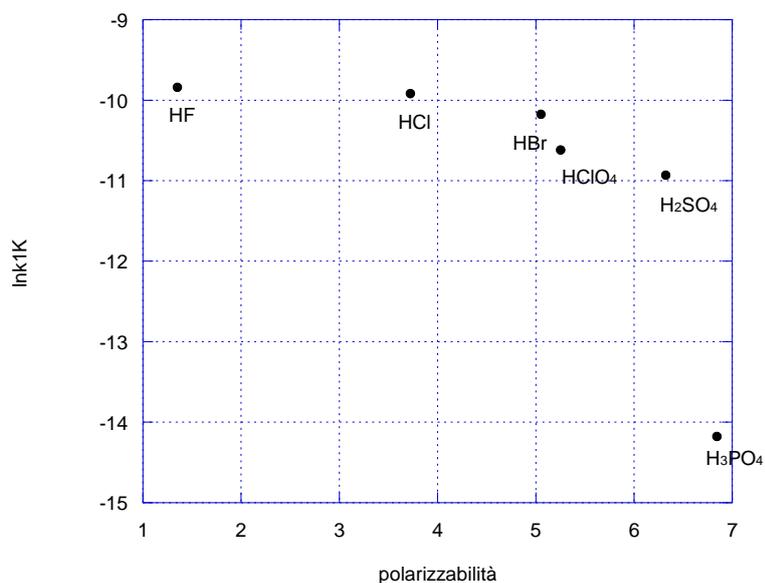
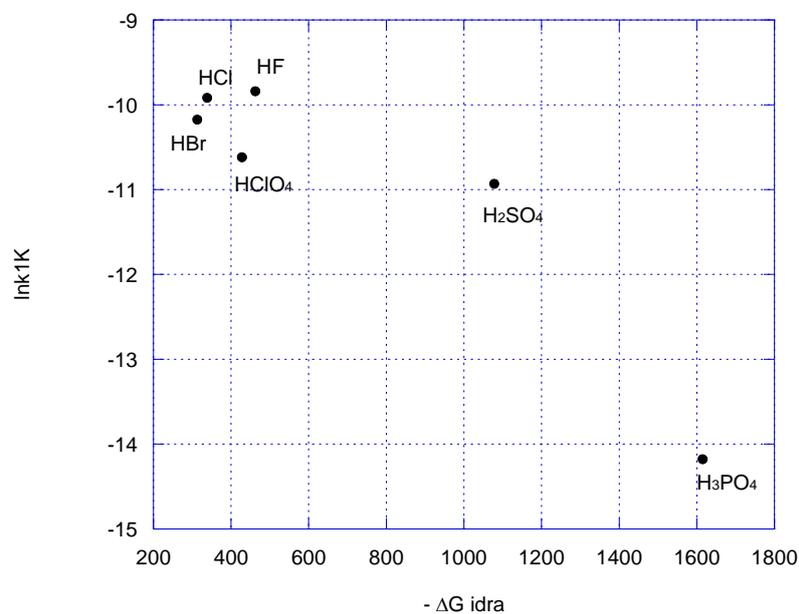
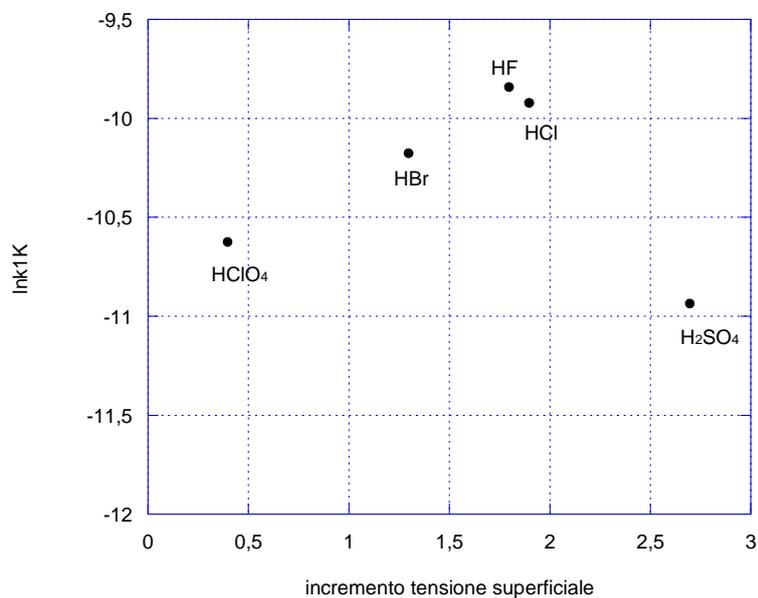


Figura 10: Valori dell'energia di attivazione della reazione con i diversi acidi in funzione del ΔG di idratazione della base coniugata.

Il valore dell'energia libera di Gibbs di idratazione, $\Delta G_{\text{idratazione}}$, influenza il valore dell'energia di attivazione in modo quasi lineare. Questo è riconducibile alla presenza di una specie fortemente polarizzabile tra i reagenti e dell'intermedio cationico. Una sfera di idratazione più fortemente legata all'anione probabilmente limita gli effetti di stabilizzazione dell'intermedio e la carica risentita dall'anione I_3^- .

Si riportano gli andamenti delle costanti cinetiche calcolate a 25°C in funzione dei medesimi parametri cinetici.





Le considerazioni fatte per le energie di attivazione in funzione dei parametri chimico fisico esaminati sembrano essere valide anche per le costanti cinetiche.

I dati evidenziano che gli ioni più polarizzabili, più grossi e più idratati producono una diminuzione della costante cinetica, e quindi un significativo rallentamento del processo rispetto agli anioni meno polarizzabili e più piccoli.

Conclusioni

Lo scopo della tesi è quello di evidenziare l'effetto dello ione specifico sulla cinetica di una reazione in soluzione acquosa. In particolare è stata presa in considerazione la iodurazione dell'acetone in ambiente acido in funzione della temperatura, in presenza di acido fluoridrico, cloridrico, bromidrico, perclorico, solforico e fosforico.

I risultati dimostrano che, mentre l'ordine della reazione per l'acetone rimane costante per tutti gli acidi studiati, la costante cinetica dipende in modo significativo dall'anione presente. In particolare, gli anioni che abbassano l'energia di attivazione del processo sono quelli che hanno un'energia libera di Gibbs di idratazione particolarmente elevata, cioè gli ioni cosmotropici (o hard). Al contrario gli ioni caotropici (o soft) come il bromuro dimostrano valori più bassi di E_a .

Bibliografia

¹Collins K.D., *Biophys. Chem.* **2006**, *119*, 271-281

²Salis A., Pinna M.C., Bilaničová D., Monduzzi M., Lo Nostro P., Ninham B.W., *J. Phys. Chem.*, **2006**, *110*, 2949-2956

³Jenkins H.D.B., Marcus Y., *Chem Rev.*, **1995**, *95*, 2695-2724

⁴Lo Nostro P., Fratoni L., Ninham B.W., Baglioni P., *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1217-1224

⁵Varhač R.; Tomášková N.; Fabiàn M.; Sedlák E.; *Biophys. Chem.* **2009**, *144*, 21.

⁶Robinson R. A.; Stokes R. H. *Electrolyte solutions : the measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes*

⁷Bolsaitis P., Elliott J.F., *J.Chem. Eng. Data* **1990**, *35(1)*, pp 69-85

⁸Elmore K.L., Hatfield J.D., Dunn R. L., Jones A.D.; *J. Phys Chem.*, **1965**, *69(10)*, pp.3520-3525