

Problema 7. Lewis Acid-Base Chemistry

a) Secondo la teoria VSEPR, essendo l'atomo di azoto della trisililammina ibridato sp^3 , ci aspetteremmo una struttura tetraedrica con la coppia di non legame in uno dei vertici del tetraedro (con una piccola chiusura degli angoli di legame data la maggiore repulsione tra coppia di non legame e coppia di legame rispetto a due coppie di legame). La struttura osservata sperimentalmente è essenzialmente planare nonostante N non sia ibridato sp^2 ; ciò è dovuto alle dimensioni maggiori dell'atomo di silicio rispetto a quelle dell'idrogeno (dell'ammoniaca) o rispetto a quelle del carbonio (della trimetilammina). Infatti il raggio atomico degli atomi di silicio è tale da creare repulsione elettronica tra essi per cui la molecola preferisce adottare una struttura essenzialmente planare ottenuta per apertura dei legami Si-N-Si.

b-i) Le entalpie riportate riguardano la reazione di dissociazione degli addotti delle specie date; in prima approssimazione, supponendo un uguale valore di ΔS° , maggiore è il valore dell'entalpia di reazione e minore è la dissociazione, data la relazione:

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

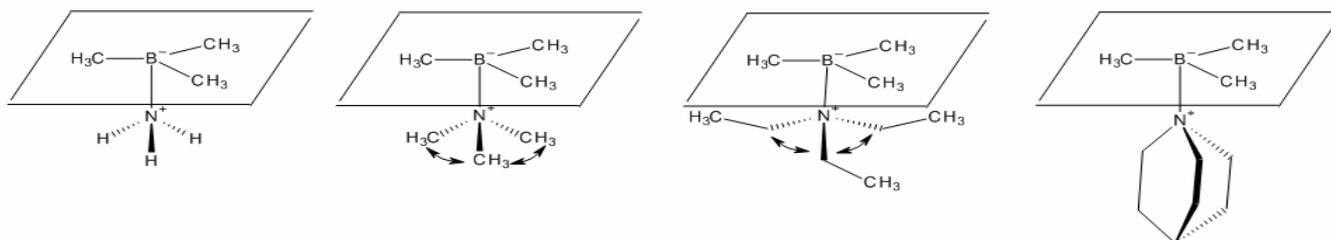
Prendendo come riferimento la trimetilammina, per giustificare le entalpie per le diverse specie azotate bisogna considerare la facilità con cui è ceduta la coppia di non legame dell'azoto. In generale, la cessione del doppietto dell'azoto è facilitata se:

- i gruppi ad esso legati gli cedono elettroni per effetto induttivo (effetto induttivo positivo)
- la struttura non tende alla planarità in quanto quest'ultima determina ingombri sterici con il trimetilborano (planare anch'esso)
- l'interconversione è bloccata

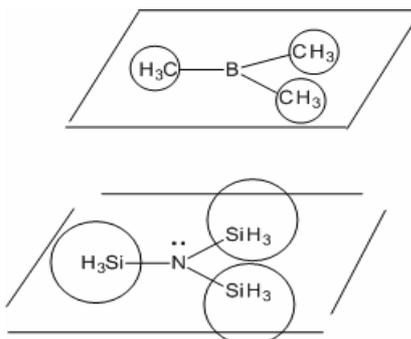
Il blocco dell'interconversione permette di avere una struttura rigida che non si interconverte tra le sue conformazioni più stabili; in questo modo la diminuzione di entropia dovuta alla formazione dell'addotto non è elevata in quanto il reagente bloccato non possiede elevati gradi di libertà (principio di pre-organizzazione, alla base della chimica supramolecolare).

Analizziamo punto per punto le varie specie, comparandole con la trimetilammina:

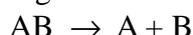
- ammoniaca: l'unica sostanziale differenza con la trimetilammina è l'assenza dell'effetto induttivo positivo a causa della sostituzione dei gruppi metili con gli idrogeni; ciò comporta una maggiore dissociazione dell'addotto (ΔH° minore rispetto alla trimetilammina)
- trietilammina: se da un lato l'allungamento delle catene determina un effetto induttivo positivo leggermente più marcato, d'altro l'ingombro delle stesse tende a far aumentare gli angoli di legame Si-N-Si, facendo crescere così le interazioni steriche tra i gruppi etilici della base di Lewis (trietilammina) e i gruppi metilici dell'acido di Lewis (trimetilborano); la risultante netta è un aumento della dissociazione dell'addotto (ΔH° minore rispetto alla trimetilammina)
- chinuclidina: la formazione di ponti comporta sia il blocco dell'interconversione, sia una struttura tetraedrica e non planare, nonostante un allungamento di catena rispetto alla trimetilammina; la combinazione sinergica dei tre fattori (tutti positivi) porta il ΔH° al valore massimo tra le specie e quindi ad una minore dissociazione dell'addotto (a parità di ΔS° di dissociazione, anche se come vedremo ciò non si realizza).



b-ii) La trisililammina non forma l'addotto dato che le strutture planari di entrambe le specie determinano un forte ingombro sterico tra i sostituenti dei due reagenti.



c) Per comodità di calcolo supponiamo una mole di addotto, che chiameremo per semplicità AB, che si dissocia nell'acido di Lewis A (ovvero trimetilborano) e nella base di Lewis B (ovvero trimetilammina), secondo la reazione in fase gassosa:



Al tempo iniziale i valori riferiti ad AB sono:

$$n = 1 \text{ mol} \quad T = 373 \text{ K} \quad P = 0,05 \text{ bar} \quad V = nRT/P = 620,43 \text{ L}$$

Sia n il numero iniziale di moli di AB (abbiamo supposto $n = 1$) e x quelle di A o B formatesi dalla dissociazione dell'addotto, possiamo ricavare il valore della pressione di equilibrio di A, applicando le seguenti relazioni chimiche:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \\ \Delta G^\circ &= -nRT \ln K_p \\ \ln K_p &= \frac{-\Delta H^\circ + T \Delta S^\circ}{nRT} \\ K_p &= e^{\frac{-\Delta H^\circ + T \Delta S^\circ}{nRT}} = 0,45 \text{ atm} \\ K_p &= \frac{P_A P_B}{P_{AB}} = \frac{P_A^2}{P_{AB}} = \frac{\left(\frac{xRT}{V}\right)^2}{(n-x)RT} \\ K_c &= \frac{x^2}{(n-x)V} \\ P_A = P_B &= K_c RT \quad \square \quad K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{x^2}{(n-x)V} \quad \square \quad x = 0,910 \text{ mol} \\ P_A = P_B &= \frac{xRT}{V} = 0,0449 \text{ atm} = 0,0455 \text{ bar} \end{aligned}$$

Come notiamo dal valore di x , la dissociazione alla temperatura di 100°C è abbastanza spinta per l'addotto in cui la trimetilammina funge da base (dissociazione del 91,0 %).

Se consideriamo la chinuclidina potremmo ipotizzare un ΔS° positivo ma di valore minore rispetto alla trimetilammina, dato che la dissociazione porta sì ad un aumento del numero di moli, ma non comporta un aumento di gradi di libertà della chinuclidina, bloccata in quella conformazione.

Per questo motivo, considerando il dato effettivo di un ΔH° maggiore, possiamo immaginare una dissociazione meno spinta a quella temperatura per l'addotto coinvolgente la chinuclidina, in quanto il ΔG° di reazione risulterebbe ancor più positivo.

Soluzione proposta da Valerio Fasano

ex allievo dell' ITIS "Luigi Dell' Erba" di Castellana Grotte

allievo dell'Università di Catania e della Scuola Superiore di Catania