

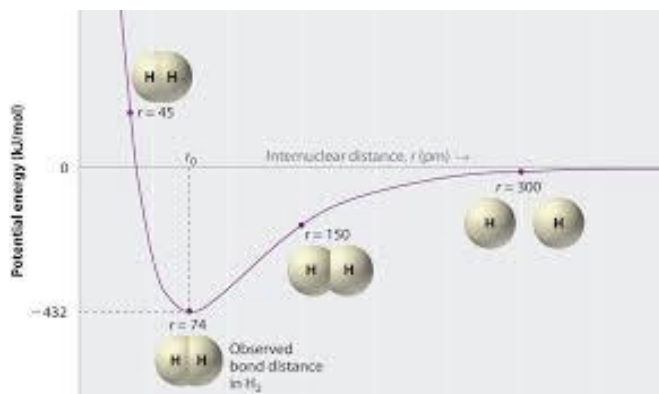
### Lezione 3

#### Reattività

Le molecole organiche sono in grado di reagire con altre molecole. Questa proprietà può essere utilizzata per trasformare queste molecole.

La reattività prevede la rottura e la formazione di legami tra atomi. Per rompere un legame è necessaria energia.

Ad esempio la molecola di idrogeno  $H_2$  avrà una distanza tra i nuclei degli H ben definita. Se i nuclei vengono distanziati (fornendo energia) ci vorrà meno energia per rompere il legame. La rottura di un legame tra due atomi di idrogeno richiede circa 100 kcal/mole (detto dal prof. Nicotra). Se la distanza tra i nuclei viene ridotta, aumenterà la repulsione (tra i nuclei positivi) che tenderà ad allontanare i nuclei ed a riportarli alla distanza ottimale.



L' $H_2O$  è un debole elettrolita, che si dissocia in  $OH^-$  ed  $H^+$ . La costante di dissociazione si può misurare con la formula nell'immagine.

$$K_{diss} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (25^\circ C)$$

Da notare che la costante di dissociazione all'equilibrio  $K_{diss}$  in formula è diversa dalla  $K_w$ , che è pari a circa  $10^{-14}$ . (????)

La **costante di equilibrio di una reazione** è data dalla relazione nell'immagine.

La costante di equilibrio è legata alla **energia libera di Gibbs**  $\Delta G$ . L'energia libera di Gibbs è correlata ad altre due grandezze termodinamiche: l'**entalpia**  $\Delta H$  e l'**entropia**  $\Delta S$ .

In una reazione i reagenti si trovano ad un certo livello energetico. Per far avvenire la reazione devono essere spezzati dei legami, quindi va fornita energia. Fornendo energia si arriva allo **stato di transizione**, dove si ha effettivamente la reazione. L'energia fornita si chiama **energia di attivazione**,

**The Equilibrium Constant**

- To generalize this expression, consider the reaction  

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$
- The equilibrium expression for this reaction would be  

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \text{ and } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

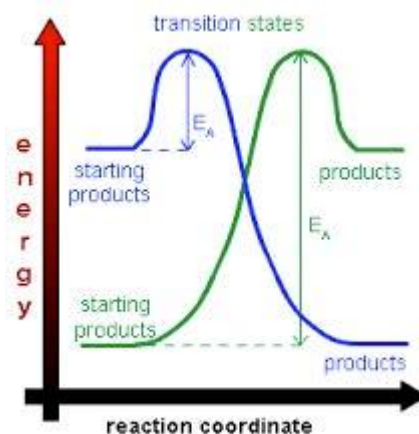
Hence:  $-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Divide both sides by RT:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

che è la massima energia fornita. Dallo stato di transizione si avrà la formazione dei prodotti, con diminuzione dell'energia del sistema.

Il **postulato di Hammond** dice che la struttura dello stato di transizione assomiglia a quella della specie che gli è più vicina in energia. Nell'immagine a destra si vede come lo stato di transizione della reazione identificata dalla linea blu sia più vicino ai reagenti, mentre quello della linea verde sia più vicino ai prodotti.



## Cinetica

Per cinetica si intende la velocità a cui avviene la reazione. La velocità di una reazione dipende dall'ordine della reazione. L'**equazione di Arrhenius** esprime quelle che sono le grandezze a cui è collegata la costante di reazione **k**. La **k** dipende da **A**, che è il numero di collisioni tra le molecole al secondo, per la probabilità di una collisione di successo.

Va da sé che nelle reazioni in cui l'energia di attivazione è più bassa si avranno più mole che reagiscono nell'unità di tempo, e quindi la reazione sarà più veloce.

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Diagram illustrating the Arrhenius equation components:

- k**: number of molecular collisions per second
- A**: number of molecular collisions per second with proper orientation
- $e^{\frac{-E_a}{RT}}$** : probability of successful collisions

## Meccanismi di reazione

Per effettuare una reazione si deve avere inizialmente una rottura di un legame. La rottura può avvenire in maniera **omolitica** (uguale distribuzione degli elettroni di legami tra gli atomi che si sono separati) oppure in maniera **eterolitica** (gli elettroni di legame vengono trattenuti dall'atomo più elettronegativo).

Genericamente si possono distinguere 2 specie intermedie. Una con un orbitale occupato da un doppietto elettronico, definiti Nucleofili, o basi di Lewis. Un'altra con un orbitale vuoto, definiti acidi di Lewis, o Elettrofili.

