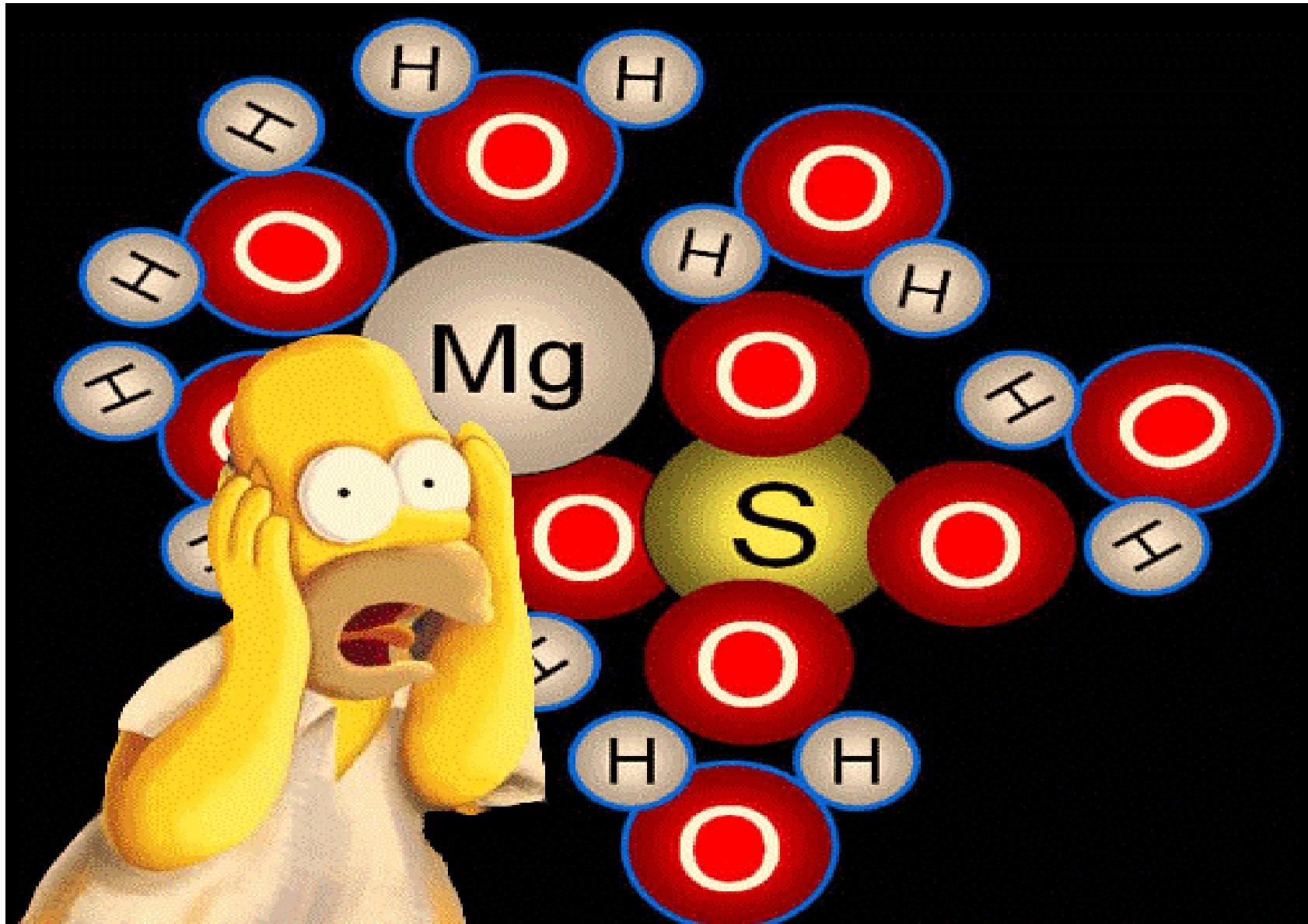


Stechiometria



Pesi atomici e molecolari

- ✓ **Unità di massa atomica (u.m.a, ora si indica solo u.):** Dodicesima parte della massa dell'atomo di carbonio il cui nucleo contiene 6 neutroni e 6 protoni.
- ✓ **Peso molecolare (o Massa Molecolare) di una sostanza:** somma dei pesi atomici (vedi: tavola periodica) degli elementi che sono contenuti in una molecola della sostanza. **Unità di misura: g/mol.**
- ✓ La massa atomica di ciascun elemento è la media ponderale delle masse relative di tutti gli isotopi che lo costituiscono.
- ✓ La Mole (dal latino “mucchio pesante”) è la quantità di sostanza che contiene un numero di particelle (atomi o molecole o ioni ecc.) pari al numero di atomi contenuti in 12 g di ^{12}C .

$$\text{Numero di atomi di } ^{12}\text{C per mole} = 12 \text{ g} / 1.99265 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 6.022137 \cdot 10^{23}$$

$$6.022137 \cdot 10^{23} = \text{Numero di Avogadro (N}_A\text{)}$$

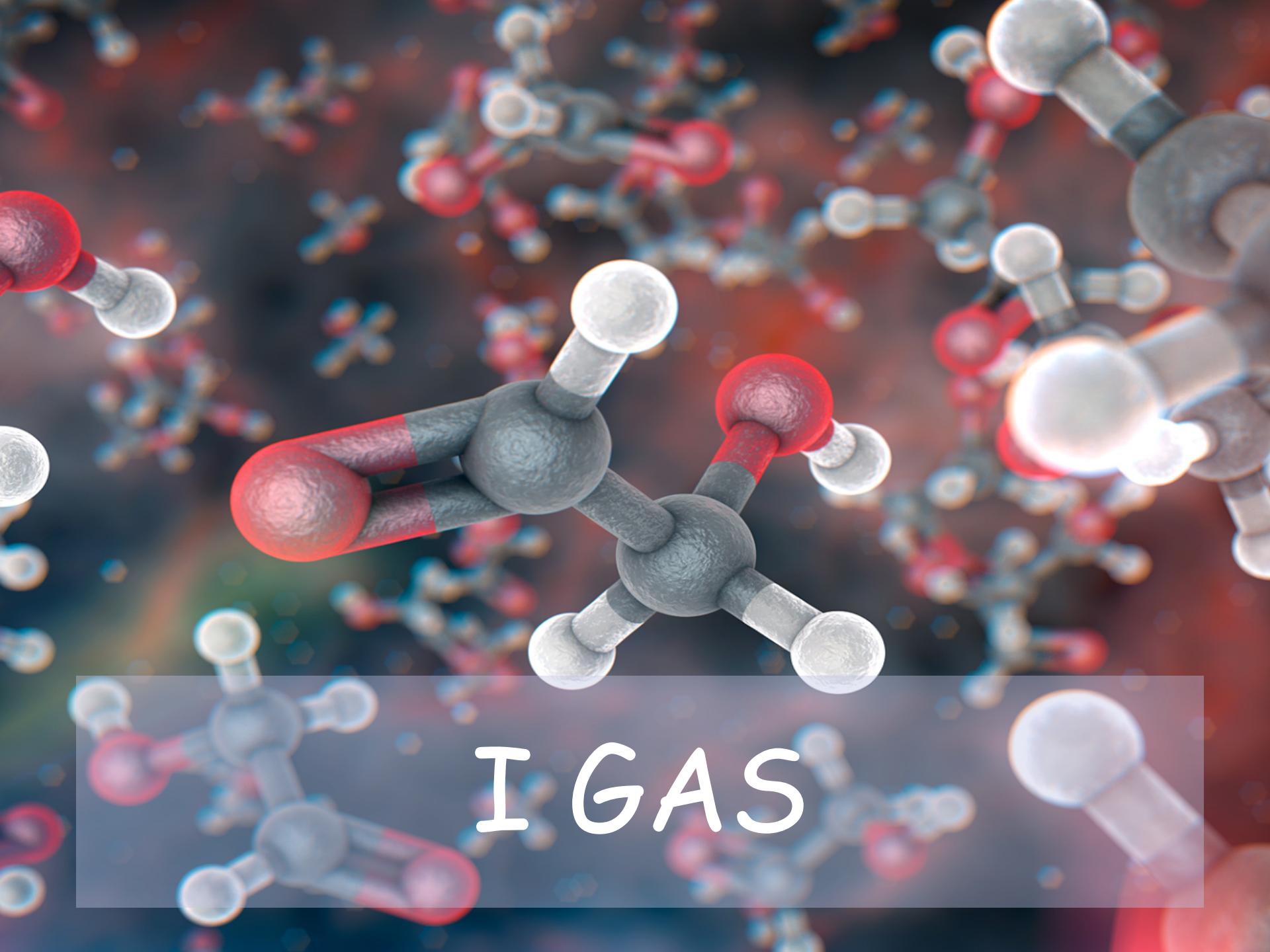
A partire dal 20 maggio 2019, la mole è definita come **la quantità di sostanza che contiene esattamente $6.022 \cdot 10^{23}$ entità elementari**. Necessità di relazionare le unità fondamentali del SI a costanti fisiche. In questo caso N_A

- ✓ **Relazione tra moli (n) e numero di particelle (N):** $\text{n} = \text{N}/N_A$

La massa di una mole (Massa Molare) di qualunque sostanza è pari al suo peso atomico o molecolare espresso in grammi.

- ✓ Relazione tra moli (n) e massa (m): $\text{n} = \text{m (g)} / \text{PM (g/mol)}$

IN CHIMICA SI DEVE RAGIONARE IN MOLI, NON IN GRAMMI



I GAS

Legge di Boyle:

afferma che in condizioni di temperatura costante la pressione di un gas è inversamente proporzionale al suo volume, ovvero che il prodotto della pressione del gas per il volume da esso occupato è costante

$$P \times V = \text{costante}$$

$$V_i/V_f = P_f/P_i$$

$$V_i \times P_i = V_f \times P_f$$

Legge di Charles:

afferma che a pressioni sufficientemente basse ($P < 1$ atm), tali da poter essere considerate costanti, il volume di una data massa di gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta (espressa in Kelvin).

$$V/T = \text{costante}$$

$$V_1/T_1 = V_2/T_2$$

Legge di Gay-Lussac:

afferma che a volume costante, la pressione di una data massa di gas è direttamente proporzionale alla sua temperatura assoluta (espressa in Kelvin).

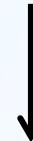
$$P/T = \text{costante}$$

$$P_1/T_1 = P_2/T_2$$

Legge dei gas ideali: mette in relazione tutte e tre le variabili di stato in una unica equazione.

$$PV = nRT$$

$$\text{Poiché } n = g/MM \longrightarrow PV = (g/MM) RT$$



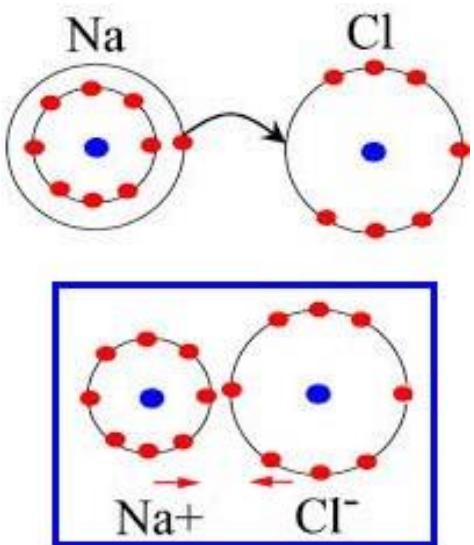
$$MM = (RT/PV) g$$

$$\text{Poiché } d = g/V \longrightarrow MM = (RT/P) d$$



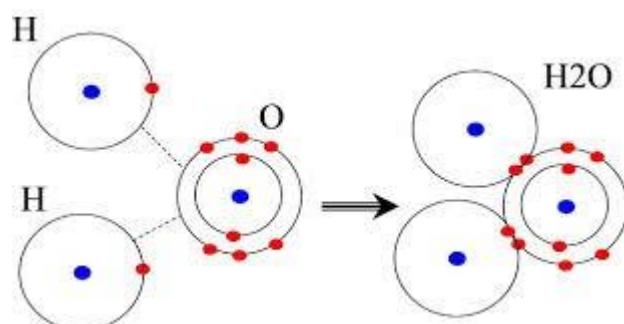
$$d = MM (P/RT)$$

LEGAME IONICO E LEGAME COVALENTE



Il legame ionico è un **legame chimico di natura elettrostatica** che si forma quando gli atomi possiedono un'elevata differenza di **elettronegatività**. Tale differenza si manifesta quando uno degli atomi possiede una bassa energia di ionizzazione e l'altro atomo un'alta affinità elettronica.

In termini stretti, esso si riferisce alla mutua **attrazione elettrostatica** che si instaura tra le cariche elettriche di un **catione** (carica netta positiva) e di un **anione** (carica netta negativa)



Il legame covalente è un legame chimico in cui **due atomi mettono in comune delle coppie di elettroni**.

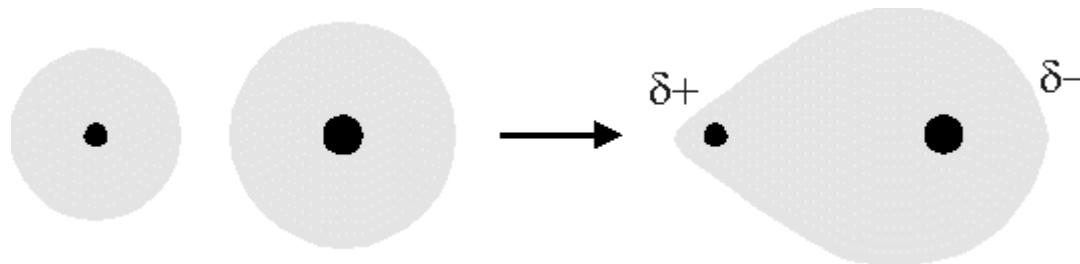
Ciò avviene perché gli atomi tendono a stabilizzare la loro configurazione elettronica (**regola dell'ottetto**). Gli orbitali atomici contenenti gli elettroni spaiati si sovrappongono in orbitali molecolari, dando luogo ad una molecola.

LEGAME IONICO E LEGAME COVALENTE



Legame covalente puro: si ha quando la differenza di elettronegatività tra due atomi è minore o uguale a 0.4

In generale, si ha legame covalente puro quando gli atomi coinvolti nel legame appartengono allo stesso elemento chimico (es. H_2 , Cl_2).



Legame covalente polare: si ha nel caso in cui si abbia una moderata differenza di elettronegatività tra i due atomi coinvolti nel legame covalente (si è in presenza di un dipolo molecolare permanente). Gli elettroni condivisi risultano maggiormente attratti dall'atomo più elettronegativo (es. HBr)

LEGAME IONICO E LEGAME COVALENTE: DIFFERENZA DI ELETTRONEGATIVITÀ

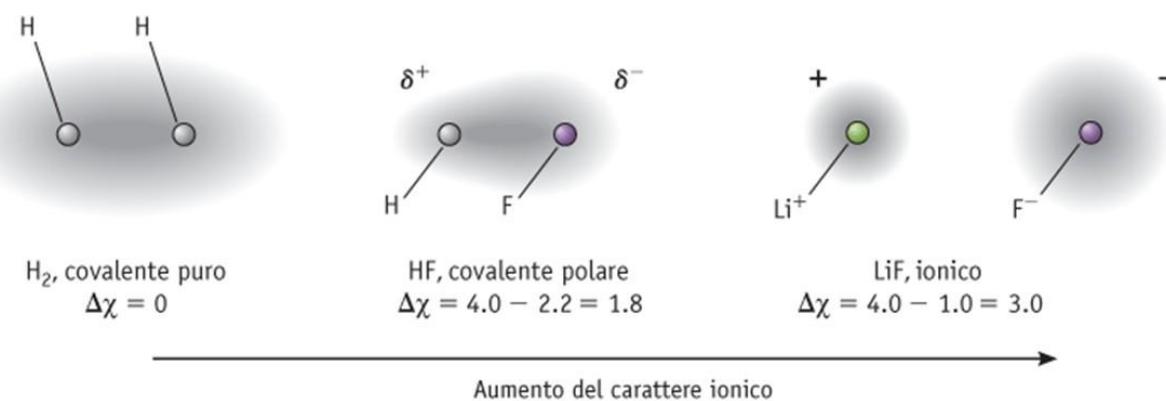
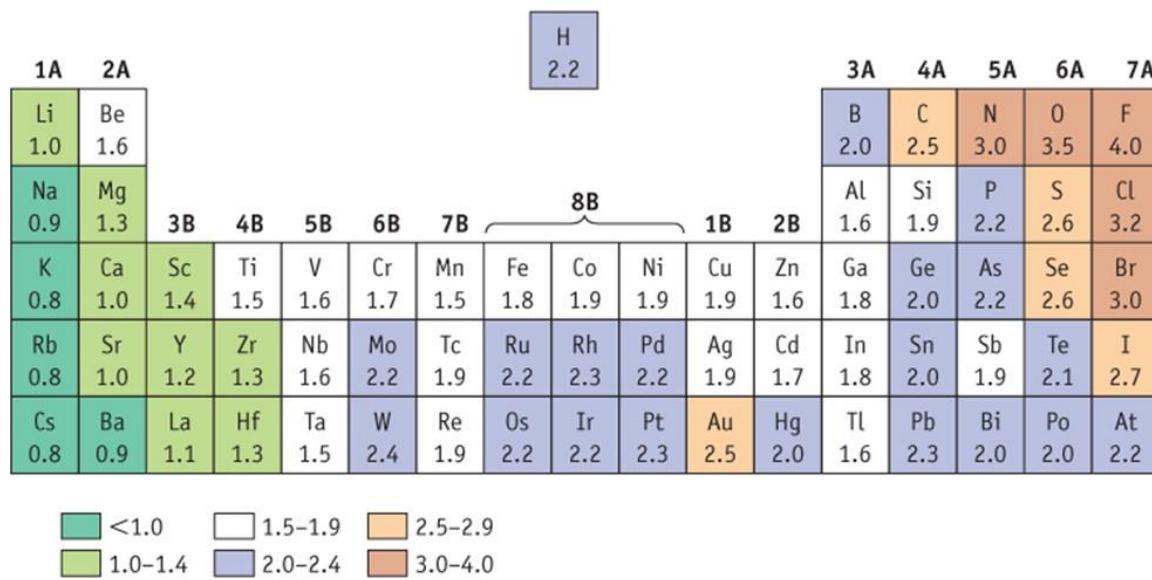
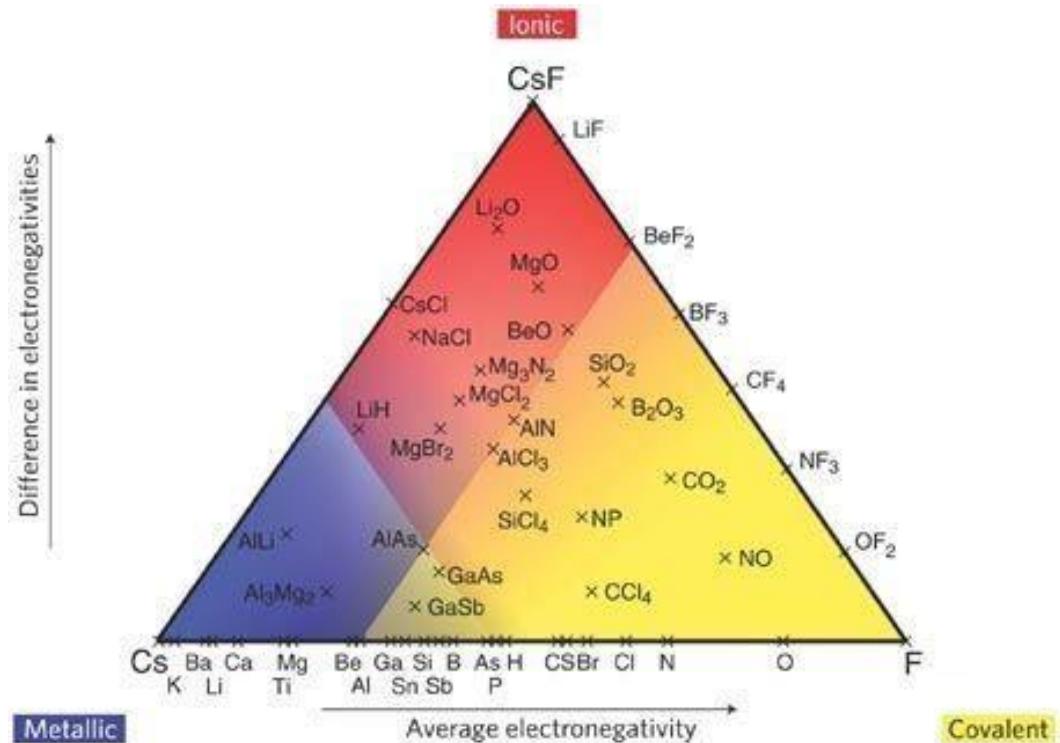
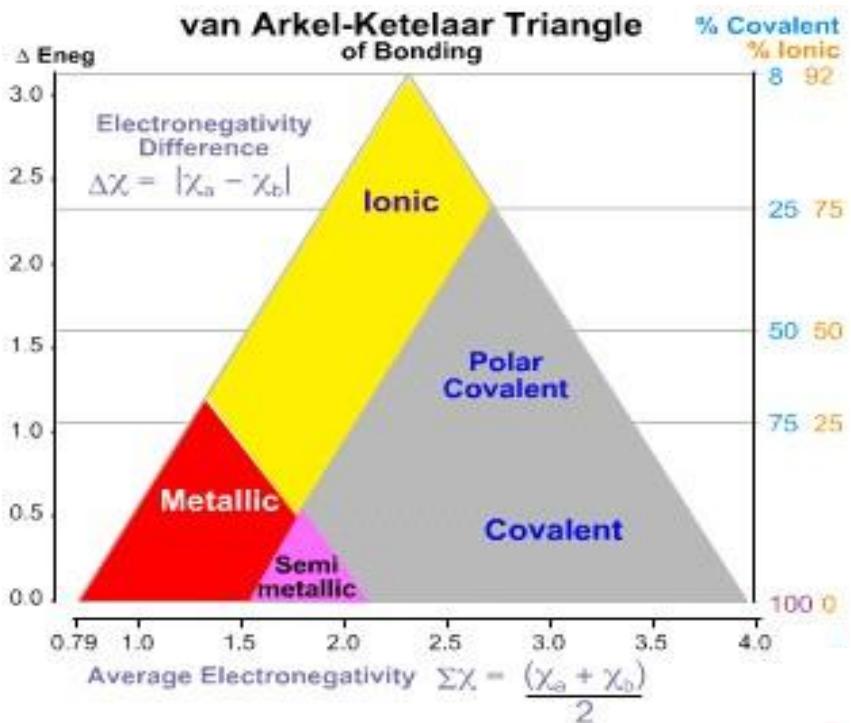


FIGURA 8.10 Legame da covalente a ionico. Aumentando la differenza di elettronegatività tra gli atomi di un legame, il legame diventa sempre più polare.

LEGAME IONICO E LEGAME COVALENTE



FORMULE DI STRUTTURA

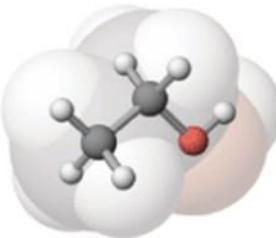
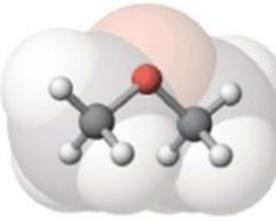
NOME	FORMULA MOLECOLARE	FORMULA ESTESA	FORMULA DI STRUTTURA	MODELLO MOLECOLARE
Etanolo	C_2H_6O	CH_3CH_2OH	$\begin{array}{c} H & H \\ & \\ H-C & -C-O-H \\ & \\ H & H \end{array}$	
Etere dimetilico	C_2H_6O	CH_3OCH_3	$\begin{array}{cc} H & H \\ & \\ H-C & -O-C-H \\ & \\ H & H \end{array}$	

FIGURA 2.13 Quattro modi diversi per rappresentare la formula di una molecola. In questo esempio due molecole hanno la stessa formula molecolare: le formule estesa e di struttura e i modelli molecolari mostrano che queste molecole sono diverse.

FORMULE DI LEWIS

COSA SONO:

Le formule di struttura secondo Lewis costituiscono il metodo più semplice e comunemente usato per mostrare come sono legati tra loro gli atomi in molecole o ioni poliatomici

COSA SERVE CONOSCERE:

La struttura di una molecola o di uno ione poliatomico secondo Lewis si possono ottenere abbastanza facilmente nota la configurazione elettronica esterna degli elementi costituenti il composto

COME SI DISEGNANO:

1. Nelle strutture di Lewis l'atomo di H è sempre terminale (legato ad un solo atomo).
2. Nei composti poliatomici, in genere, l'atomo centrale è quello a più bassa elettronegatività.
3. Tenendo presenti queste due regole si scrive lo scheletro della molecola, disponendo gli elettroni di valenza (sotto forma di «puntini») attorno ai rispettivi elementi.
4. Disegnare i legami tra gli elementi cercando di **rispettare la regola dell'ottetto** (unire a coppie gli elettroni di non legame, disegnare doppi/tripli legami).

5. Un ulteriore controllo della correttezza della formula disegnata è **contare gli elettroni disposti attorno ad un atomo assegnando un elettrone per ogni legame covalente e sommando a questi eventuali elettroni di coppie solitarie. Tale somma deve corrispondere al numero di elettroni di valenza dell'atomo preso in considerazione**

	1A(1)	2A(2)		3A(13)	4A(14)	5A(15)	6A(16)	7A(17)	8A(18)
Periodo	ns^1	ns^2		ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
	2 • Li	• Be		• B •	• C •	: N •	: O •	: F :	: Ne : ..
	3 • Na	• Mg		• Al •	• Si •	: P •	: S •	: Cl :	: Ar : ..

REGOLA DELL'OTTETTO: Quando gli atomi si legano, lo fanno cedendo, acquistando o condividendo elettroni per raggiungere un livello esterno pieno di otto elettroni (salvo eccezioni).

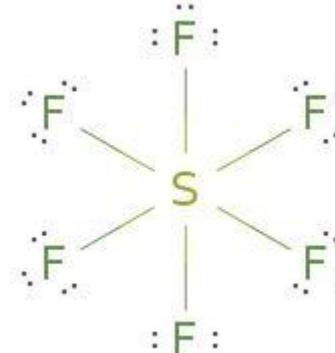
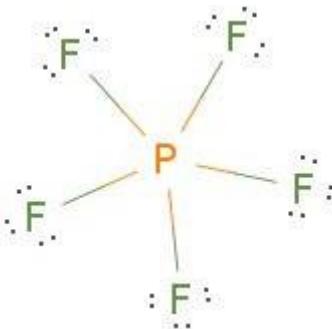
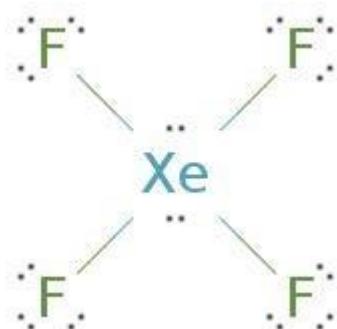
IMPORTANTE: Le formule di Lewis mostrano come gli atomi sono legati l'uno all'altro all'interno di una molecola, ma NON rivelano la forma complessiva della molecola.

Eccezioni alla regola dell'ottetto:

In natura esistono anche **molecole ipervalenti**, ossia molecole in cui uno dei suoi atomi presenta nel suo guscio elettronico più esterno più di otto elettroni. Per tale motivo si dice che ha l'**ottetto espanso**. (Lo può fare perché ha orbitali d liberi!)

I composti con ottetto espanso non seguono la regola dell'ottetto, e sono (ad esempio): ClF_3 , XeF_2 , XeF_4 , PCl_5 , IrF_6 , IF_7 , i quali hanno atomi aventi nove, dieci, dodici e più elettroni nel loro guscio elettronico più esterno.

Scrivere la struttura di Lewis per ciascuno dei seguenti composti



FORMULE DI LEWIS: IONI

Le formule di Lewis relative a specie cariche (ioni) vengono disegnate con le stesse regole delle molecole non cariche. L'unica differenza è che nel conteggio totale degli elettroni bisogna tenere conto anche della carica.

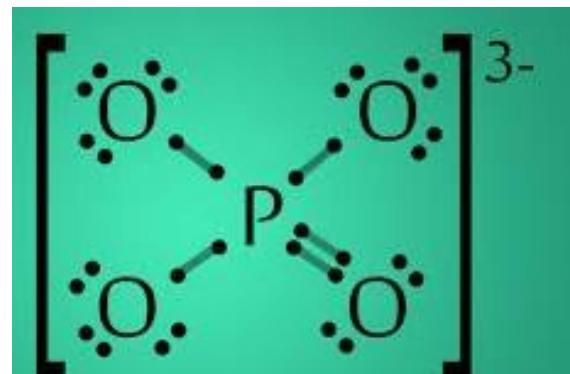
Se la carica è negativa, agli elettroni di valenza verrà sommato un numero di elettroni pari alla carica.

Se la carica è positiva, agli elettroni di valenza verrà sottratto un numero di elettroni pari alla carica.

La formula viene scritta tra parentesi quadre, indicando come apice la carica dello ione

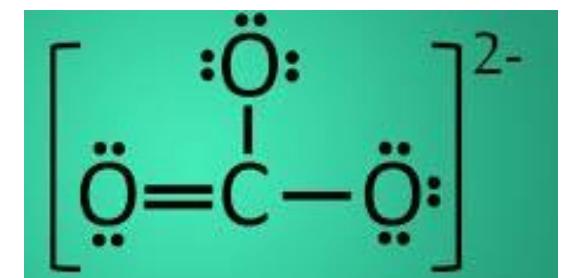
$$\text{PO}_4^{3-}$$

$5 + 4 \cdot 6 + 3 = 32$ è
16 doppietti



$$\text{CO}_3^{2-}$$

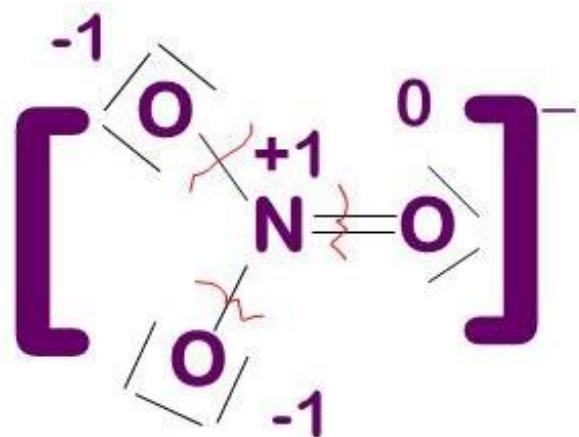
$4 + 3 \cdot 6 + 2 = 24$ è
12 doppietti



La carica formale sugli atomi di ossigeno che portano la carica negativa è -1
La somma algebrica delle cariche formali deve dare la carica dello ione

CONCETTO DI CARICA FORMALE

La carica formale di un atomo è data dalla differenza tra il numero degli elettroni dell'atomo libero e quello attribuitogli formalmente in una formula di struttura. Gli elettroni di legame vengono assegnati formalmente uno a ciascun atomo.



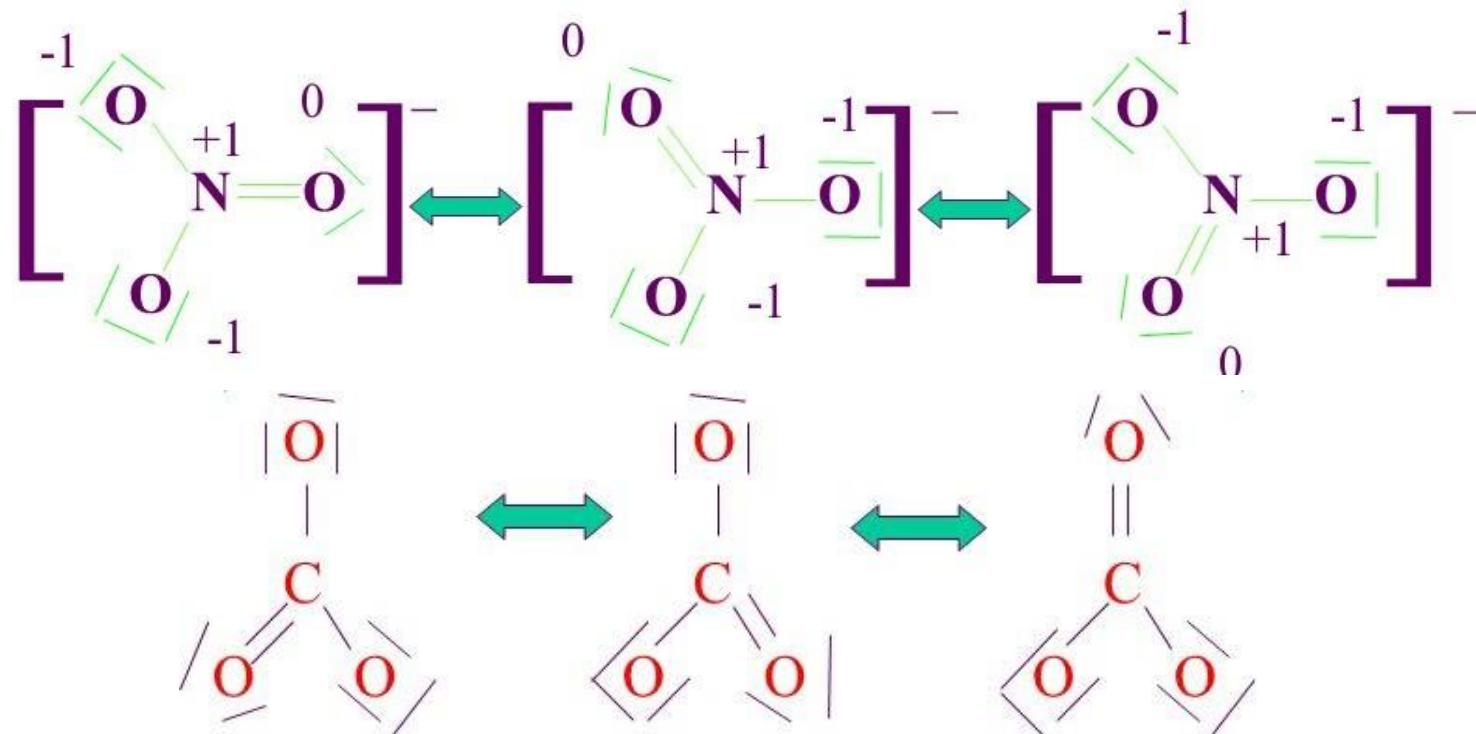
La somma delle cariche formali deve essere uguale a zero per le molecole neutre, oppure uguale alla carica dello ione nel caso di specie cariche.

RISONANZA FORMULE DI LEWIS

Formule di risonanza: sono strutture in cui atomi uguali hanno un ordine di legame diverso.

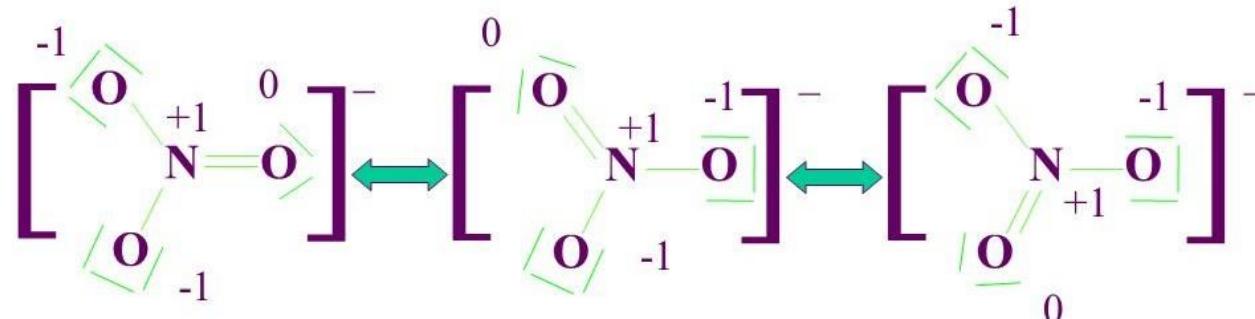
Le formule di Lewis non rappresentano la vera formula molecolare, che è una media delle diverse strutture di risonanza.

Le formule di risonanza si scrivono separate da una freccia a doppia punta



Gli ioni nitrato e carbonato presentano 3 formule di risonanza che si interconvertono l'una nell'altra per il semplice movimento dei soli elettroni.

RISONANZA FORMULE DI LEWIS



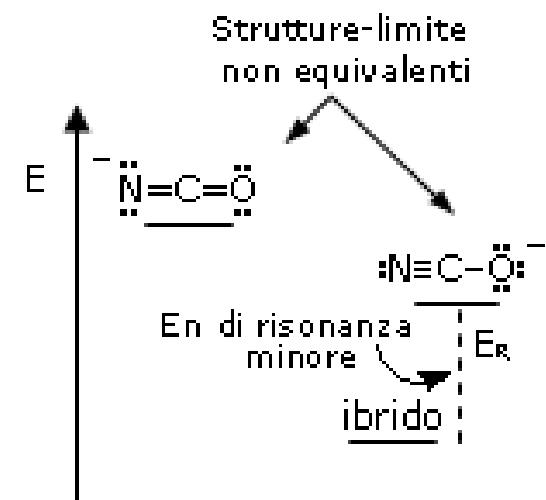
Lo ione nitrato presenta 3 strutture di risonanza equivalenti, che contribuiscono in egual misura alla struttura reale.

Nella struttura reale, i tre legami N=O sono uguali e avranno una lunghezza compresa tra quella di un legame N-O semplice e un doppio legame N=O.

Lo ione cianato presenta più formule di risonanza non simmetriche, quindi non equivalenti. Il loro contributo alla struttura reale non è paritario.

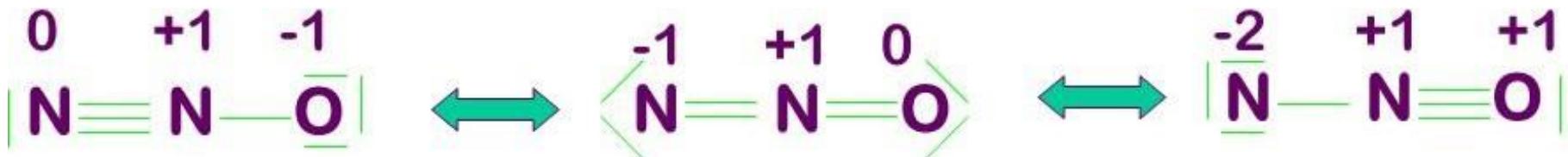
Le formule di risonanza più stabili, che più rappresentano la struttura reale, si distinguono calcolando le cariche formali sugli atomi che costituiscono la molecola.

Le formule di risonanza più stabili sono quelle con le cariche formali più vicine allo zero e le cariche negative poste sugli atomi più elettronegativi.



STABILITÀ FORMULE DI RISONANZA

Formula più sfavorita



Formula più favorita

Le formule più favorite hanno:

- ✓ Cariche formali più vicino possibile allo zero
- ✓ Cariche formali negative assegnate all'atomo più elettronegativo

VSEPR

Una teoria in grado di prevedere la geometria di semplici molecole è la cosiddetta teoria **VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)**.

Concetto di base: in una molecola costituita da un atomo centrale legato ad altri atomi terminali, **le coppie elettroniche attorno all'atomo centrale** (sia le coppie di legame che quelle di non legame) **tendono a respingersi** e quindi si dispongono in modo tale da rendere minima questa repulsione.

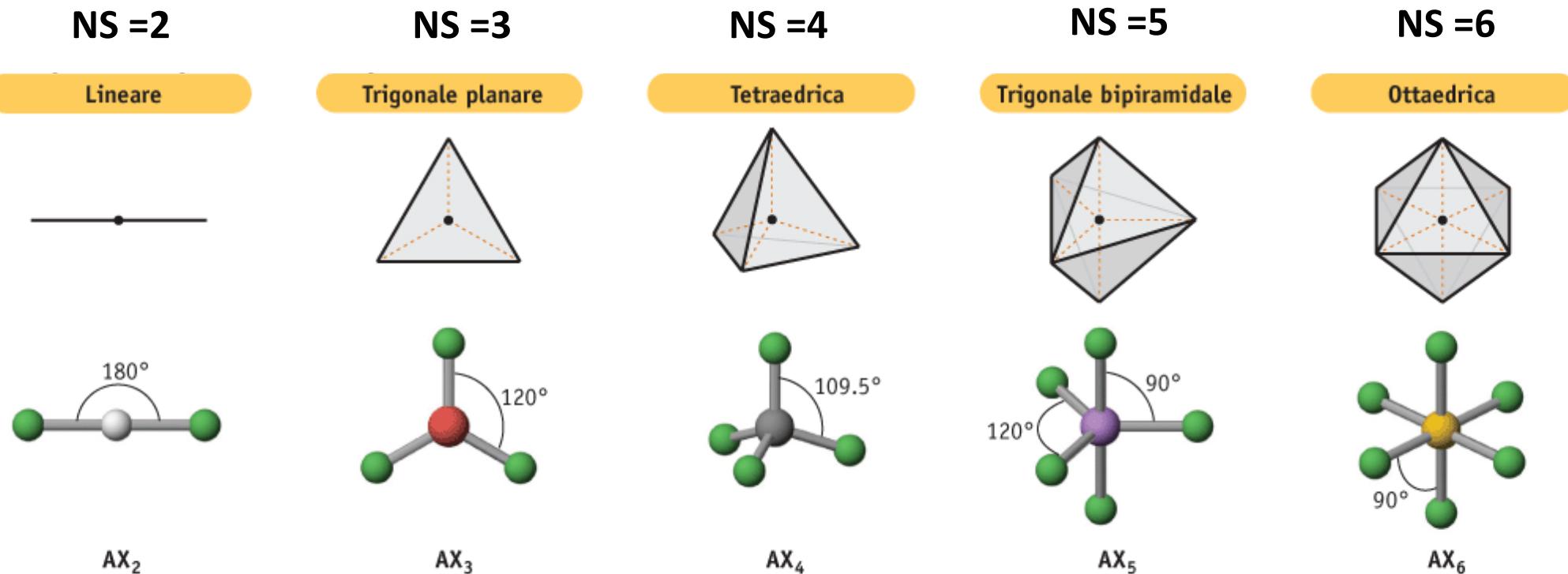
Si definiscono **coppie strutturali** l'insieme delle coppie elettroniche di legame e non legame attorno all'atomo centrale. I **legami multipli**, pur contenendo più di una coppia di elettroni, **contano per una sola coppia strutturale**, in quanto le coppie elettroniche di un legame multiplo sono confinate nella stessa regione di spazio e quindi, ai fini della repulsione elettrostatica con le altre coppie, vanno prese tutte assieme.

Sulla base di quanto detto e di intuitive considerazioni di simmetria, è possibile prevedere la geometria di una molecola a partire dal numero di coppie strutturali in essa presenti. La somma delle coppie strutturali (legami + *lone pairs*) è anche chiamata numero sterico. Ad ogni numero sterico è associata una diversa geometria.

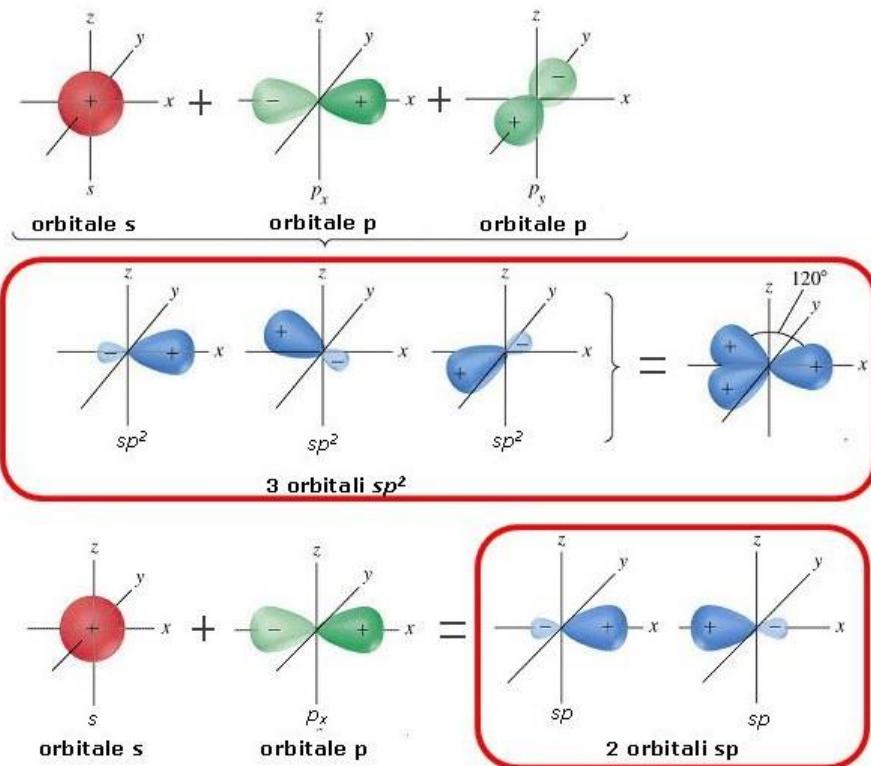
IMPORTANTE:

Nel caso siano presenti coppie di non legame (*lone pairs*) la geometria molecolare non coinciderà con la geometria delle coppie strutturali (geometria elettronica).

Esempio: La geometria elettronica per la molecola di H₂O è di tipo tetraedrico, ma la geometria molecolare è angolare.



IBRIDAZIONE ATOMI E GEOMETRIA MOLECOLARE

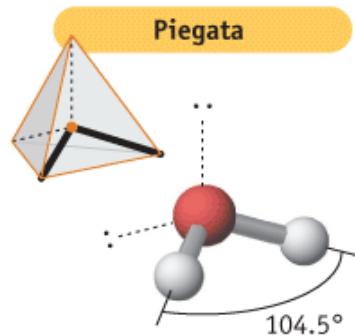
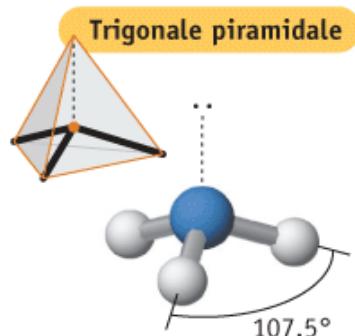
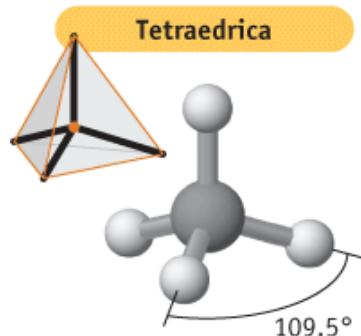


Nell'atto di stabilire legami chimici con altri atomi, gli orbitali del **guscio elettronico** più esterno di un atomo, molto simili fra loro dal punto di vista energetico ma diversi per geometria e per disposizione spaziale, si “combinano” fra loro con un processo chiamato **ibridazione**.

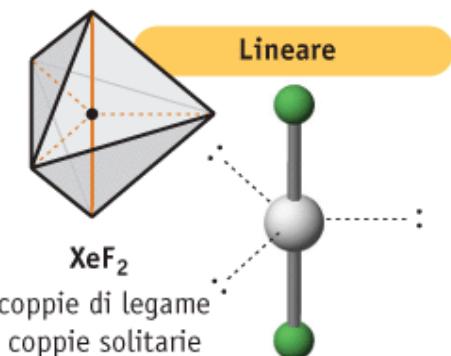
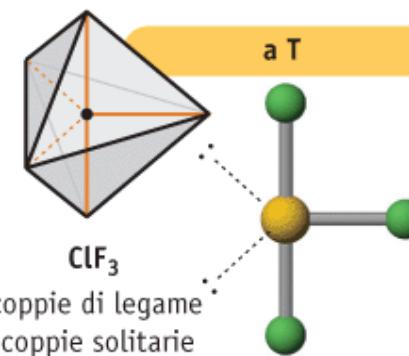
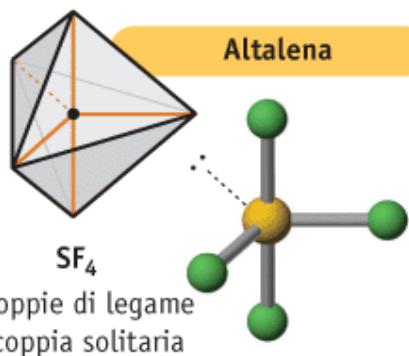
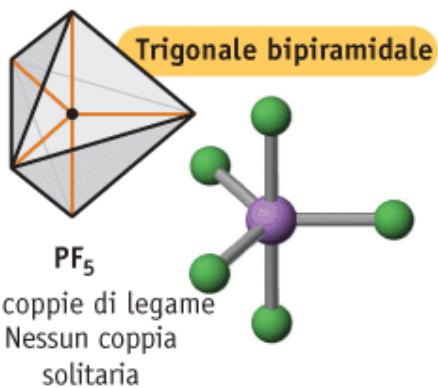
Si ottengono dei nuovi **orbitali atomici**, detti **ibridi**, identici fra loro sia dal punto di vista energetico che della forma, orientati in modo tale da massimizzare la divergenza angolare reciproca all'interno dello spazio bi- o tridimensionale a loro disposizione.

Numero sterico	Geometria	Orbitali ibridi	n° orbitali
2	Lineare	sp	2
3	Trigonale planare	sp ²	3
4	Tetraedrica	sp ³	4
5	Trigonale piramidale	sp ³ d	5
6	Ottaedrica	sp ³ d ²	6

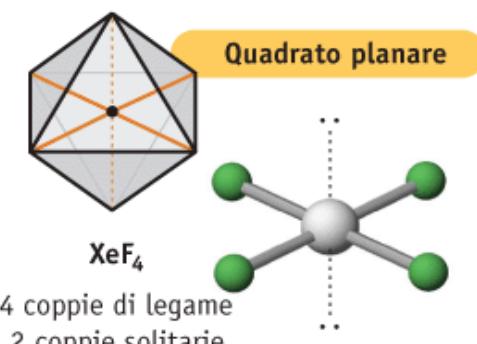
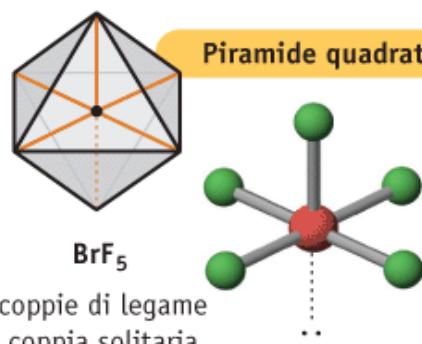
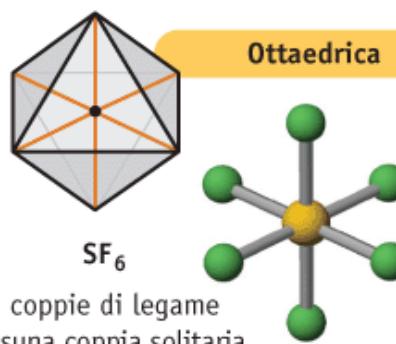
QUATTRO COPPIE ELETTRONICHE
Geometria delle coppie = tetraedrica



CINQUE COPPIE ELETTRONICHE
Geometria delle coppie elettroniche = trigonale bipiramidale



SEI COPPIE ELETTRONICHE
Geometria delle coppie elettroniche = ottaedrica



NS = 4

NS = 5

NS = 6

Geometria molecolare e polarità

L'intensità di un dipolo si esprime attraverso la determinazione del suo **momento dipolare μ** che si definisce come il prodotto tra la **carica Q** associata ad uno dei baricentri di carica (la carica dell'altro baricentro ha valore uguale e di segno opposto) e la **distanza r** tra i baricentri:

$$\mu = Q \cdot r$$

L'unità di misura del momento dipolare è il *debye (D)* ($1 D = 10^{-30} Cm$).

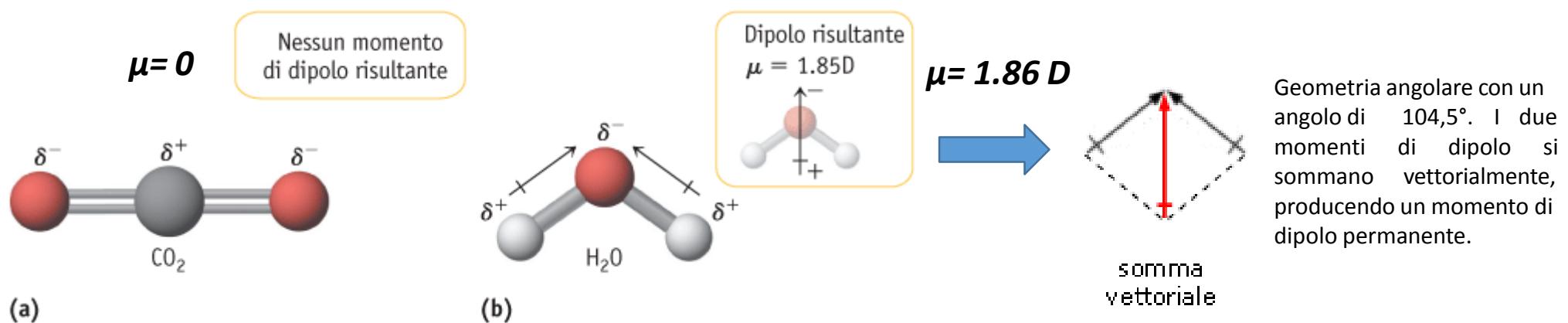


FIGURA 8.13 Polarità di molecole triatomiche, AX_2 . Per CO_2 , i legami CO sono polari, ma la densità elettronica è distribuita in modo omogeneo sulla molecola e le cariche parziali negative δ^- si trovano a 180° (le cariche calcolate usando software di modellistica molecolare sono C = +0.42 e O = -0.21). La molecola non ha momento di dipolo risultante. Nella molecola di acqua l'atomo di O è negativo e quello di H è positivo (cariche calcolate: H = +0.19 e O = -0.38). Comunque, gli atomi di H carichi positivamente si trovano da una parte della molecola e l'atomo di O è dall'altra parte. La molecola è polare (il momento di dipolo calcolato è di 1.86 D, in buon accordo con l'esperimento).

Riassumendo...

COPPIE DI NON LEGAME

NS	0	1	2	3	4
2	LINEARE	/	/	/	/
3	TRIGONALE PLANARE	PIEGATA	/	/	/
4	TETRAEDRICA	PIRAMIDE TRIGONALE	PIEGATA	/	/
5	BIPIRAMIDE TRIGONALE	ALTALENA/ SELLA	FORMA A T	LINEARE	/
6	OTTAEDRICA	PIRAMIDE A BASE QUADRATA	PLANARE QUADRATA	FORMA A T	LINEARE

Geometria molecolare e polarità

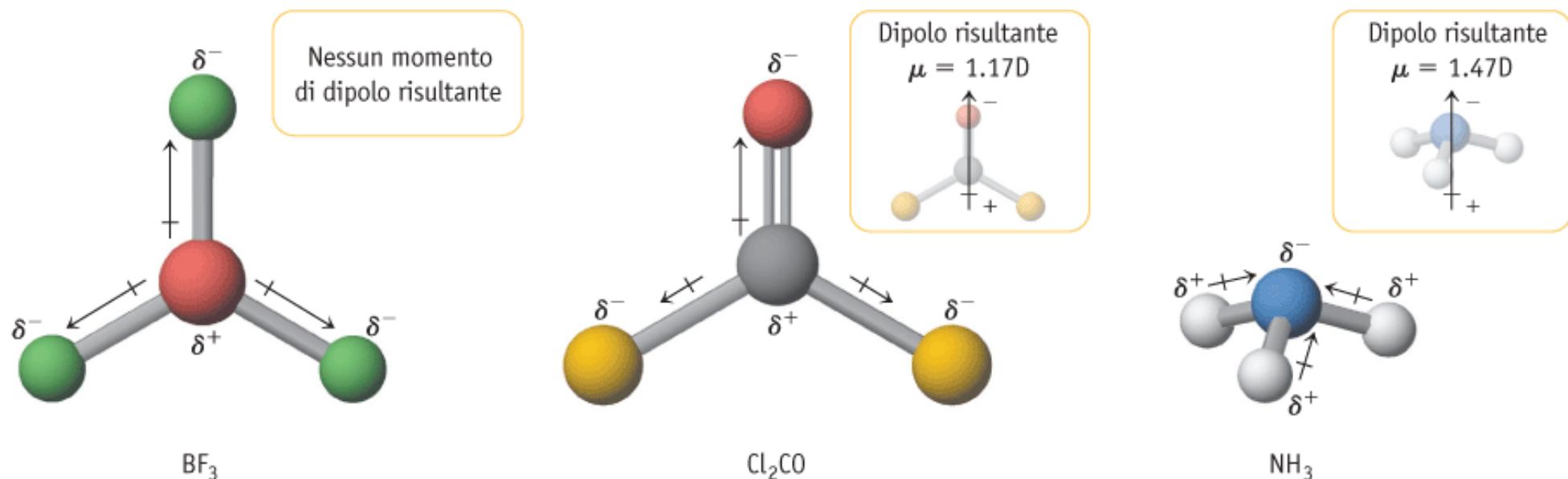


FIGURA 8.14 Polarità di alcune molecole del tipo AX_3 . In BF_3 , la carica negativa sugli atomi di F è distribuita simmetricamente, e così il momento di dipolo della molecola è zero. Al contrario, in Cl_2CO e NH_3 , la carica negativa nelle molecole è spostata da una parte e quella positiva dall'altra parte.

Molecole	Cariche parziali calcolate	Momento di dipolo calcolato
BF_3	$\text{B} = 0.44, \text{F} = -0.15$	0
Cl_2CO	$\text{O} = -0.21, \text{C} = 0.23, \text{Cl} = 0.01$	1.25
NH_3	$\text{N} = -0.40, \text{H} = 0.13$	1.58

I dipoli calcolati sono in accordo con quelli misurati sperimentalmente.

Geometria molecolare e polarità

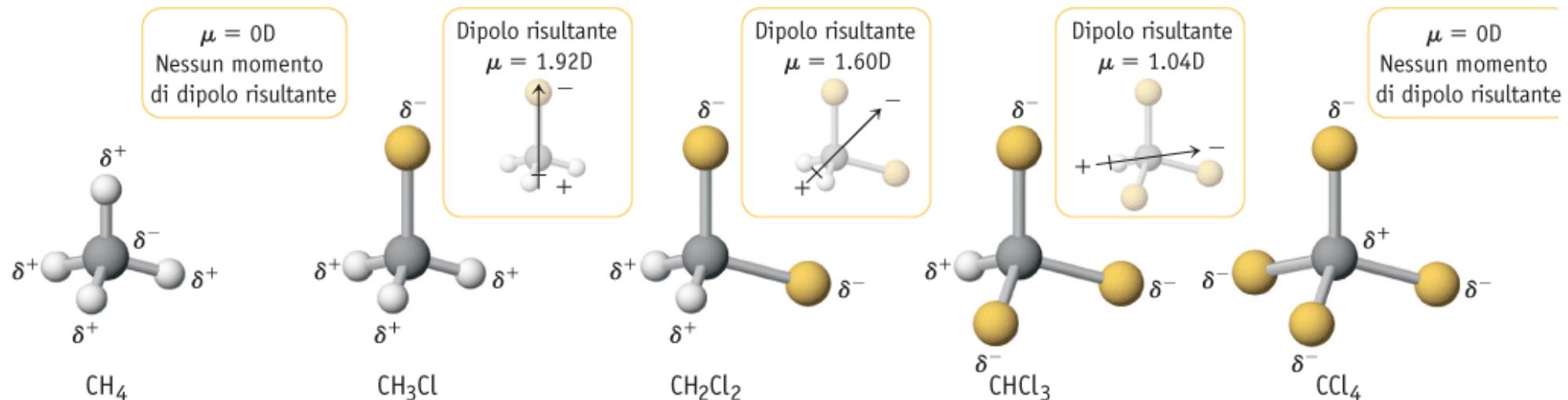


FIGURA 8.15 Polarità di alcune molecole tetraedriche. L'elettronegatività degli atomi di queste molecole sono, nell'ordine, Cl (3.2) > C(2.5) > H (2.2). Questo vuol dire che i legami C—H e i legami C—Cl sono polari con uno spostamento della densità elettronica dagli atomi di idrogeno verso gli atomi di cloro [$\text{H}^{\delta+}$ —C $^{\delta-}$ e C $^{\delta+}$ —Cl $^{\delta-}$]. Benché la geometria delle coppie elettroniche attorno all'atomo di C in ognuna di queste molecole sia tetraedrica, i legami polari sono disposti in maniera completamente simmetrica solo in CH₄ e CCl₄. Di conseguenza, CH₃Cl, CH₂Cl₂ e CHCl₃ sono molecole polari, con il polo negativo diretto verso gli atomi di cloro e quello positivo diretto verso gli atomi di idrogeno.

TERMODINAMICA

COND EQ. CHIMICO

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon}\right)_T = \sum_i v_i \mu_i = 0 \quad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$$
$$\sum_i v_i \mu_i = \sum_i v_i \mu_i^\circ + RT \sum_i v_i \ln P_i = 0 \quad V > 0 \text{ Piso}$$
$$\Delta \bar{G}^\circ = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = RT \ln K_p$$

ORA, SI HA:

$$\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)_P}{\partial T} = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} = \frac{\partial \left(\frac{RT \ln K_p}{T} \right)_P}{\partial T} = -\frac{\ln K_p}{T^2} \rightarrow \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

eq. GIBBS-HELMHOLTZ

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \text{ eq. di VAN'T HOFF}$$



LAVORO

E' il prodotto della forza esterna che agisce su un corpo per la distanza attraverso la quale la forza agisce.

$$w = F(r_f - r_i)$$

Un tipo di lavoro meccanico in chimica è il lavoro pressione-volume, che si ha quando un gas è compresso o espanso sotto l'influenza di una pressione esterna (es. motore a combustione interna di un'automobile)

$$w = -P_{\text{est}} \Delta V$$

$$\text{Poiché } P\Delta V = \Delta nRT \rightarrow$$

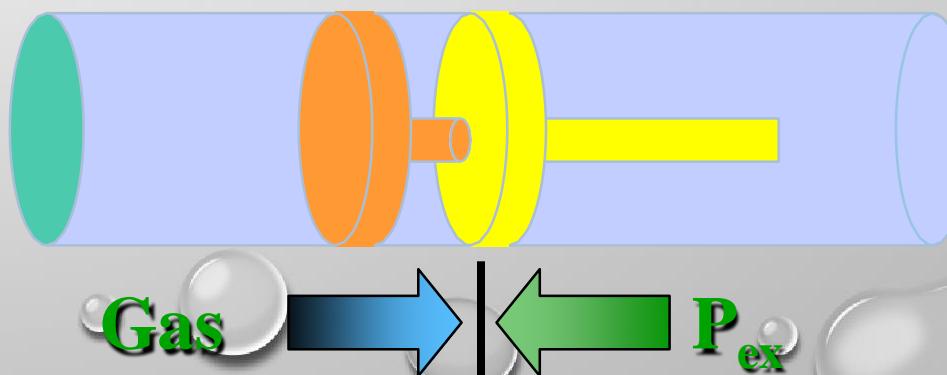
$$w = -\Delta nRT$$

Trasformazione isoterma determinata dalla variazione del numero di moli

$$w = -nR\Delta T$$

Trasformazione determinata dalla variazione della temperatura

L'espressione è fatta precedere dal segno meno perché è un lavoro di espansione (ovvero il lavoro è compiuto dal sistema sull'ambiente esterno). Tale relazione è riferita a trasformazioni che avvengono a pressione costante.



CALORE

Capacità termica: Quantità di energia che deve essere trasferita al sistema per innalzare la temperatura di 1 K (J K^{-1})

$$C = q / \Delta T$$

$$q = C \Delta T$$

$$C = m c_s$$

Calore specifico: Quantità di calore richiesta affinché 1 grammo di una **(Capacità termica specifica)** sostanza aumenti la temperatura di 1 K ($\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$)

$$c_s = C / m$$

$$c_s = q / (\Delta T m)$$

$$q = m c_s \Delta T$$

Capacità termica: Quantità di calore necessaria per aumentare di 1 molare K la temperatura di 1 mole di sostanza ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

$$c_v = q_v / (n \Delta T)$$

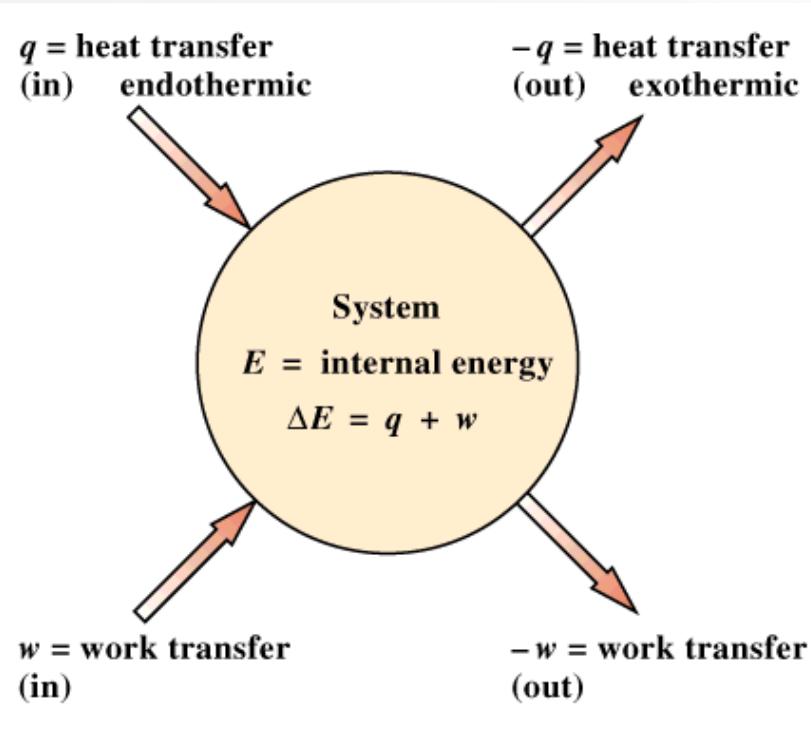
$$q_v = n c_v \Delta T \quad (\text{a volume costante})$$

$$c_p = q_p / (n \Delta T)$$

$$q_p = n c_p \Delta T \quad (\text{a pressione costante})$$

I PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

- ✓ L'energia si conserva: si trasforma da una forma ad un'altra, ma la somma dell'energia nelle varie forme rimane costante
- ✓ La variazione di energia interna di un sistema è pari alla somma delle quantità di calore e di lavoro scambiate tra il sistema e l'ambiente



$$\Delta E = q + w$$

$$w = -P\Delta V$$

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

$$H = E + PV$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V = q_p \quad (\text{per processi a pressione costante})$$

$\Delta H > 0$ reazione endotermica

$\Delta H < 0$ reazione esotermica

Lavoro di espansione a pressione costante

L'entalpia (o contenuto termico totale), esprime la quantità di energia che un sistema termodinamico può scambiare con l'ambiente. Vi è un contributo di **energia interna** (E) e un contributo energetico determinato dalla **variazione di pressione e volume** del sistema (PV)

$$PV = nRT \rightarrow \Delta PV = \Delta nRT \rightarrow \Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

valido per una reazione isoterma con variazione nel numero di moli gassose

ENTALPIA

Entalpia standard di formazione ΔH_f° : È la variazione di entalpia relativa alla reazione che produce 1 mole del composto, a partire dagli elementi costituenti nei loro stati stabili, a 25°C e 1 atm.

NB: tutti gli elementi nel loro stato standard (forma più stabile) hanno zero come valore di entalpia di formazione standard

Entalpia standard: È la variazione di entalpia quando tutti i reagenti e i prodotti si trovano ad una data temperatura e 1 atm.

$$\Delta H^\circ = \sum v \Delta H_f^\circ(\text{prodotti}) - \sum v \Delta H_f^\circ(\text{reagenti})$$

LEGGE DI HESS Se due o più equazioni chimiche sono sommate per darne un'altra, si devono sommare anche le entalpie di reazioni corrispondenti

TRANSIZIONI DI FASE

La maggior parte delle transizioni di fase è accompagnata da variazioni di entalpia in quanto la ri-organizzazione degli atomi/molecole solitamente richiede o libera energia.

Entalpia molare di fusione (ΔH_{fus}): è il calore che deve essere trasferito a pressione e temperatura costante per fondere 1 mole di sostanza. Il processo inverso è il congelamento $\rightarrow \Delta H_{solid} = -\Delta H_{fus}$

Entalpia molare di evaporazione (ΔH_{ev}): è il calore che deve essere trasferito a pressione e temperatura costante per evaporare 1 mole di sostanza. Il processo inverso è la condensazione $\rightarrow \Delta H_{cond} = -\Delta H_{ev}$

II Principio Della Termodinamica:

Qualunque sistema lontano dall'equilibrio vi si approssima secondo una determinata direzione → principio della spontaneità dei processi

III Principio Della Termodinamica:

L'entropia di qualunque sostanza pura (elemento o composto) nel suo stato di equilibrio raggiunge il valore zero allo zero assoluto della temperatura.

Entropia:

L'entropia può essere definita come la misura del grado di equilibrio raggiunto da un sistema in un dato momento. In ogni trasformazione che implica un trasferimento di energia l'entropia aumenta, ed è una conseguenza della spontanea evoluzione del sistema ad uno stato di equilibrio.

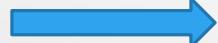
Variazione Di Entropia

$$\Delta S = q_{rev}/T$$

- Transizione di fase

$$\Delta S = \Delta H_{fus}/T_{fus}$$

$$\Delta S = \Delta H_{ev}/T_{ev}$$



L'entropia aumenta quando un solido fonde o un liquido evapora e diminuisce nelle transizioni di fase che avvengono nella direzione opposta.

- **Entropia molare standard (S°)**

È l'entropia associata ad una mole di sostanza in condizioni di temperatura e pressione standard (298 K e 1 atm). (J/K mol)

Analizzando i valori tabulati, si possono facilmente evincere le seguenti considerazioni:

- 1) i valori di S° aumentano nell'ordine solido < liquido < gas;
- 2) i valori di entropia molare standard relativi a un elemento sono solitamente minori rispetto a quelli relativi ai suoi composti, valori che tendono ad aumentare all'aumentare della complessità molecolare;
- 3) per le forme allotrope degli elementi è possibile determinare la struttura cristallina più stabile, alla quale corrisponde il minor valore di S° .

- **Entropia molare standard di reazione (ΔS°)**

$$\Delta S^\circ = \sum v S^\circ (\text{prodotti}) - \sum v S^\circ (\text{reagenti})$$

Energia Libera di Gibbs (valida a T e P costanti)

- ✓ L'unico criterio per stabilire la spontaneità di una reazione è la sua capacità di produrre lavoro utile. Ciò significa che se a temperatura e pressione costante una reazione può produrre lavoro utile essa è termodinamicamente consentita, cioè spontanea.
- ✓ Il verso secondo cui si svolge una reazione e la sua intensità sono determinati non dalle variazioni dell'energia termica totale (entalpia) ma solo da quella parte di essa che può trasformarsi in lavoro o in altre forme di energia che non siano calore.
- ✓ L'energia totale posseduta da un sistema può essere distinta in due parti: l'**energia libera** (che produce lavoro) e l'**energia vincolata** (non produce lavoro):

$\Delta G < 0 \rightarrow$ reazione spontanea

$\Delta G > 0 \rightarrow$ reazione NON spontanea

$\Delta G = 0 \rightarrow$ sistema in equilibrio

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

$$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} = \sum v \Delta G^\circ_{\text{prodotti}} - \sum v \Delta G^\circ_{\text{reagenti}}$$

Bassa dipendenza di ΔH e ΔS al variare della temperatura

Unità di misura	Simbolo	Coversioni
pascal	Pa	1 Pa = 1 N/m ² 1 kPa = 0,01 bar = 0,1 N/cm ² = 7,5 mmHg = 0,0099 atm
bar	bar	1 bar = 100'000 Pa = 100 kPa = 750 mmHg = 0,987 atm
millibar	mbar	1 mbar = 100 Pa = 0,750 mmHg
millimetri di mercurio	mm _{Hg}	1 mmHg = 133,322 Pa = 0,133 kPa = 0,00133 bar = 0,00131 atm
atmosfera metrica	atm	1 atm = 101'325 Pa = 760 mmHg = 1,01 bar
pascal	Pa	1 Pa = 1 N/m ² 1 kPa = 0,01 bar = 0,1 N/cm ² = 7,5 mmHg = 0,0099 atm
bar	bar	1 bar = 100'000 Pa = 100 kPa = 750 mmHg = 0,987 atm

Valore della costante dei gas	Unità di misura
8,314472	J K ⁻¹ mol ⁻¹
8314,472	J K ⁻¹ kmol ⁻¹
0,08205784	L atm K ⁻¹ mol ⁻¹
8,20574587 × 10 ⁻⁵	m ³ atm K ⁻¹ mol ⁻¹
8,314472	cm ³ MPa K ⁻¹ mol ⁻¹
8,314472	L kPa K ⁻¹ mol ⁻¹
8,314472	m ³ Pa K ⁻¹ mol ⁻¹
8314.472	m ³ Pa K ⁻¹ kmol ⁻¹
62,3637	L mmHg K ⁻¹ mol ⁻¹
62,3637	L Torr K ⁻¹ mol ⁻¹
83,14472	L mbar K ⁻¹ mol ⁻¹
1,987	cal K ⁻¹ mol ⁻¹



Equilibrio Chimico

Principio di Le Châtelier: ogni sistema all'equilibrio tende a reagire ad una modifica impostagli dall'esterno diminuendone gli effetti. Questo significa che se l'equilibrio viene perturbato questo si sposterà verso prodotti o verso i reagenti, in modo tale da opporsi al cambiamento e ripristinare **nuove** condizioni di equilibrio.

Data una generica reazione: $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$

$$K_p = [(pC)^c \cdot (pD)^d] / [(pA)^a \cdot (pB)^b]$$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}; \Delta n = c+d-a-b$$

$$K_c = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

$$K_c = K_p(RT)^{\Delta n}; \Delta n = a+b-c-d$$

$$[] = \text{mol/L}$$

$$\text{Se } \Delta n=0, K_p = K_c$$



Energia Libera di Gibbs e costanti di equilibrio

$$\Delta G^\circ_{\text{reazione}} = \sum v \Delta G^\circ_{\text{prodotti}} - \sum v \Delta G^\circ_{\text{reagenti}}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \longrightarrow \quad \text{All'equilibrio}$$

SE $K > 1$, $\ln K > 0$, $\Delta G < 0$ Processo spontaneo

SE $K < 1$, $\ln K < 0$, $\Delta G > 0$ Processo non spontaneo

Il **quoziente di reazione (Q)** si calcola sostituendo le concentrazioni (o pressioni parziali) iniziali (quindi non all'equilibrio) dei reagenti e dei prodotti nell'espressione della costante di equilibrio (K).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\Delta G = RT \ln (Q/K)$$

\longrightarrow Fuori dall'equilibrio

$$Q > K$$

il sistema evolve da destra a sinistra per raggiungere l'equilibrio

$$Q = K$$

il sistema è all'equilibrio

$$Q < K$$

il sistema evolve da sinistra a destra per raggiungere l'equilibrio

$$\ln (K_2/K_1) = -\Delta H^\circ / R (1/T_2 - 1/T_1)$$

\longrightarrow Equazione di van't Hoff

Date ΔH° e K ad una certa temperatura, si può usare questa equazione per calcolare K ad un'altra temperatura, con **l'approssimazione che ΔH° e ΔS° siano costanti in quell'intervallo di temperatura**. Alternativamente, essa può essere utile per calcolare ΔH° senza ricorrere ad un calorimetro, se sono noti i valori di K a varie temperature.

ΔH e ΔS hanno una bassa variabilità in funzione della temperatura

Si possono usare i valori tabulati ΔH° e ΔS° per calcolare il ΔG a temperature diverse da 25°C

Equilibri in soluzione



Acidi e basi secondo Brönsted e Lowry

Acido: una sostanza in grado di cedere ioni H^+ , cioè capace di comportarsi da donatore di protoni.

Base: una sostanza in grado di acquistare ioni H^+ , cioè capace di comportarsi da accettore di protoni (ossia di sottrarre uno ione H^+ ad un acido).

Il **protone**, o **ione idrogeno**, è fortemente reattivo e, liberato da un acido, viene prontamente catturato da un'altra molecola, che si comporta da base.

Aggiungendo all'acqua un acido, il protone dell'acido viene ceduto a una molecola di acqua, che, comportandosi da base, lega il protone e forma il catione ossonio H_3O^+



In questa reazione l'acqua acquista uno ione H^+ (un protone) comportandosi da base.

L'ammoniaca, aggiunta all'acqua, cattura uno ione H^+ e si comporta da base secondo Brönsted e Lowry, determinando contemporaneamente l'aumento della concentrazione di ioni OH^- , per la reazione seguente:



In questa reazione l'acqua cede uno ione H^+ (un protone) comportandosi, stavolta, come un acido.

Acidi e basi forti: in acqua sono completamente dissociate. **La reazione non è un equilibrio**



Acidi e basi deboli: si ha una situazione di **equilibrio**, tutte le specie sono presenti contemporaneamente



maggior è il valore di K_a , maggiore è la forza dell'acido

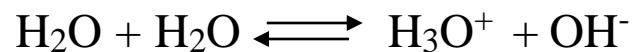
maggior è il valore di K_b , maggiore è la forza della base

Nelle espressioni delle K non compare la $[H_2O]$, in quanto la si considera costante

Il prodotto tra K_a e K_b relativamente alla dissociazione di un acido e quella della sua base coniugata è una costante:

$$K_a \times K_b = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

K_w si chiama **prodotto ionico dell'acqua** e rappresenta la costante di ionizzazione di H_2O :



Il valore di K_w , a 25 °C, è pari a 10^{-14}

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Da cui risulta che, a 25°C

$$[H_3O^+] = [OH^-] = (10^{-14})^{1/2} = 10^{-7}.$$

Introduciamo l'operatore $p = -\log_{10}$

Nell'acqua pura il pH = $-\log_{10} [H_3O^+] = -\log_{10} 10^{-7} = 7$.

In una soluzione acida $[H_3O^+] > 10^{-7}$ e il pH < 7.

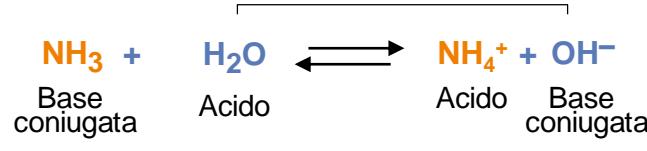
In una soluzione basica $[H_3O^+] < 10^{-7}$ e il pH > 7.

$$pOH = -\log_{10} [OH^-]$$

$$pKw = 14 = pH + pOH$$

$$pH = pKw - pOH = 14 - pOH$$

Coppie coniugate acido/base

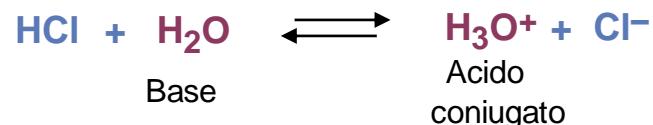


Alcune sostanze possono agire da acido o da base a seconda della specie con cui reagiscono: l'acqua, per esempio, con l'ammoniaca (base) cede un protone e si comporta da acido (e lo ione idrossido OH^- è la sua base coniugata):



Specie anfotere

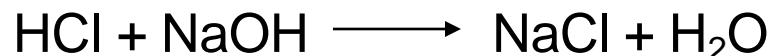
Con un acido (come HCl) si comporta da base (e lo ione idronio H_3O^+ è il suo acido coniugato):



Tutte le sostanze che, come l'acqua, possono comportarsi sia da acido sia da base (a seconda delle sostanze con cui reagiscono) sono dette **anfotere**.

Idrolisi salina

I sali sono solidi ionici che si comportano in soluzione come elettroliti forti. I sali possono essere considerati come sostanze neutre che si ottengono dalla reazione di un acido con un'base.



In acqua non esiste NaCl in forma molecolare, ma ioni Na^+ e Cl^- i quali si circondano di molecole d'acqua, cioè si idratano, senza dar luogo a reazioni chimiche.

Vi sono sali che sciolti in acqua determinano una variazione di pH della soluzione

Ciò accade perché in alcuni casi gli ioni del sale in soluzione reagiscono con l'acqua producendo ioni H_3O^+ o HO^- . Le reazioni tra ioni e acqua vengono chiamate **reazioni di idrolisi salina**.

Quali sono i sali che danno idrolisi?

pH > 7

$$[\text{HO}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} \cdot C_s}$$

pH < 7

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_b} \cdot C_s}$$

Sali che si ottengono da un acido debole e una base forte \rightarrow

Sali che si ottengono da un acido forte e una base debole \rightarrow

* Sali che si ottengono da un acido debole e una base debole

$$* [\text{H}^+] = \sqrt{K_w \frac{K_a}{K_b}}$$

Costanti di dissociazione dell'acido debole e della base debole da cui deriva il sale

Ka = Kb

soluzione neutra

Ka > Kb

soluzione acida

Ka < Kb

soluzione basica

Non danno idrolisi i sali che si ottengono da un acido forte e una base forte

Miscele acido forte/base debole o base forte/acido debole

Si possono verificare 3 casi in base alla quantità in moli delle specie coinvolte

- 1) il numero di moli della specie debole è maggiore del numero di moli della specie forte. In tal caso si ottiene una **soluzione tampone**.
- 2) il numero di moli delle specie coinvolte è uguale. In tal caso si è formato un sale che, a sua volta, dà luogo a un **equilibrio di idrolisi**.
- 3) il numero di moli della specie forte è maggiore del numero di moli della specie debole. La differenza tra il numero di moli delle due specie quantifica il numero di moli di H^+ o HO^- in **eccesso**. Il pH della soluzione può essere così facilmente determinato.

Calcolo del pH per specie deboli

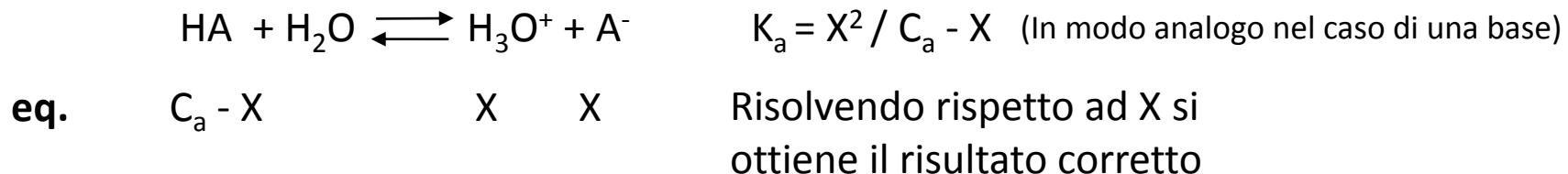


- 1) Se la specie acida è debole (costante di dissociazione piccola) e piuttosto concentrata, si può affermare che la concentrazione dell'acido all'equilibrio [HA] sia paragonabile a quella iniziale (C_a).
2) Poiché $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$; $[\text{HA}] \approx C_a$ si ricava che $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_a \cdot C_a$  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_a}$



- 1) Se la specie basica è debole (costante di dissociazione piccola) e piuttosto concentrata, si può affermare che la concentrazione della base all'equilibrio $[\text{A}^-]$ sia paragonabile a quella iniziale (C_b).
2) Poiché $[\text{HO}^-] = [\text{HA}]$; $[\text{A}^-] \approx C_b$ si ricava che $[\text{HO}^-]^2 = K_b \cdot C_b$  $[\text{HO}^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$

Se utilizzando queste formule approssimate si dovesse ricavare una concentrazione di H_3O^+ o HO^- che differisce di più del 5% rispetto a C_a o C_b , bisognerebbe considerare il contributo aggiuntivo della dissociazione della specie debole.



Soluzioni tampone

Le soluzioni tampone sono soluzioni in cui sono presenti un **acido debole e la sua base coniugata** (sotto forma di sale molto solubile) oppure una **base debole e il suo acido coniugato** (sotto forma di sale molto solubile).

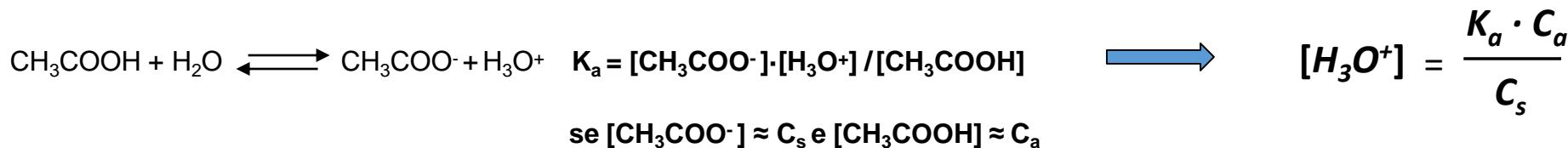
Hanno la caratteristica di mantenere il pH quasi costante anche se ad esse viene aggiunto un acido o una base forte, in concentrazioni non eccessive.

Questa capacità (potere tamponante) è di fondamentale importanza nei processi biologici, ad esempio alcune reazioni enzimatiche avvengono in maniera efficiente (velocemente) solo a ben determinate condizioni di pH.

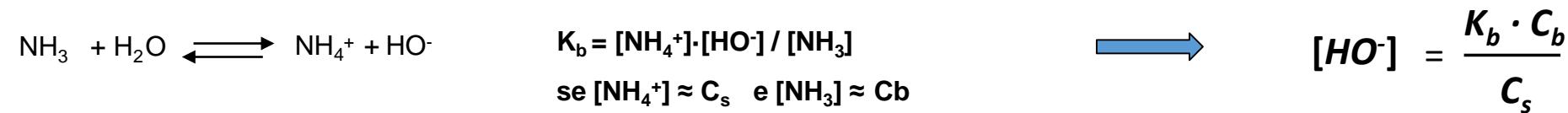
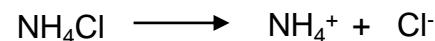
Il mantenimento di un pH costante è fondamentale in molti liquidi fisiologici.

Il sangue è una soluzione tampone a pH = 7.40, mantenuto costante dall'azione degli ioni fosfato e carbonato.

Acido acetico (CH_3COOH , acido debole) e acetato di sodio (CH_3COONa : che deriva da acido acetico + idrossido di sodio, base forte),



Ammoniaca (NH_3 , base debole) e cloruro di ammonio (NH_4Cl : che deriva da ammoniaca + acido cloridrico, acido forte).

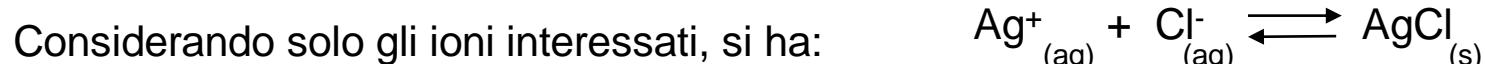
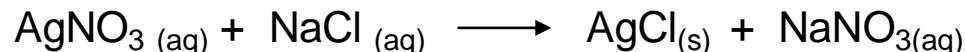


Equilibri di precipitazione

Molte sostanze solide sono caratterizzate da una scarsa solubilità in acqua (ad es. tutti i carbonati e gli idrossidi degli elementi del II gruppo)

AgCl (a differenza di NaCl) è pochissimo solubile: a 100 °C 1 L di H₂O scioglie appena 20 mg di cloruro di argento.

Pertanto, quando ad una soluzione di NaCl si aggiunge una soluzione di AgNO₃ avviene una reazione di precipitazione, ovvero si forma una fase solida (o precipitato):



La quantità massima di soluto che si può disciogliere in un solvente ad una data temperatura definisce la **solubilità** di quella sostanza (normalmente espressa in mol/L)

La presenza della fase solida in equilibrio con la soluzione indica che la soluzione è **satura**

Solubilità e prodotto di solubilità

In una soluzione satura di un elettrolita esiste l'equilibrio fra la fase solida e gli ioni che lo costituiscono. Ad es. : $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+}_{(aq)} + \text{Cl}^{-}_{(aq)}$

L'equilibrio eterogeneo è definito dalla costante chiamata *prodotto di solubilità*:

$$K_{PS} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1.82 \cdot 10^{-10} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

In generale, per l' elettrolita M_aX_b , si ha:



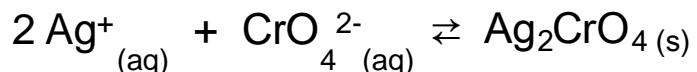
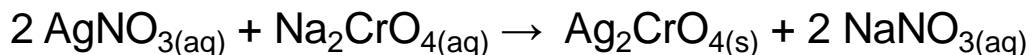
La solubilità s di un composto ionico in acqua pura è legata alla costante del prodotto di solubilità.

Per es., se una soluzione satura di AgCl è stata ottenuta per dissoluzione di AgCl, deve essere:

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \quad \text{e quindi } s = (K_{PS})^{1/2} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ M (a } 25^\circ\text{C)}$$

Reazioni di precipitazione

L'aggiunta di una soluzione di cromato di sodio, Na_2CrO_4 , sostanza di colore giallo solubile in acqua, ad una soluzione di AgNO_3 (sostanza incolore solubile in acqua) determina la formazione di un precipitato di cromato di argento, poco solubile:



L'aggiunta di due moli di AgNO_3 per ogni mole di Na_2CrO_4 forma la quantità stocchiometrica di Ag_2CrO_4 .

La quantità di solido che si separa dipende dalla solubilità del precipitato formatosi.

La costante del prodotto di solubilità ($K_{\text{PS}} = 9.0 \cdot 10^{-12}$) è relativa all'equilibrio:



$$K_{\text{PS}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]$$



In una soluzione formata per dissoluzione di questo sale, a 25 °C, ad equilibrio raggiunto, devono valere le seguenti eguaglianze:

$$[\text{Ag}^+] = 2s \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = s$$

dove s rappresenta la solubilità del composto, ovvero il numero di moli di Ag_2CrO_4 disciolte in un litro di soluzione satura, a quella temperatura.

Noto il valore numerico della costante è quindi possibile calcolare la solubilità del composto:

$$K_{\text{PS}} = 9.0 \cdot 10^{-12} = (2s)^2 \cdot (s)$$

$$s = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

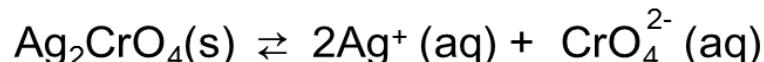
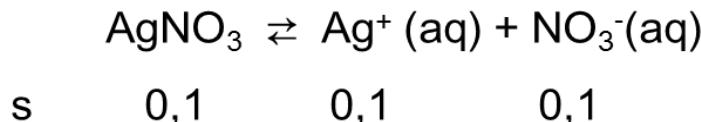
Effetto dello ione in comune sulla solubilità

Negli equilibri eterogenei delle reazioni di precipitazione, l'aggiunta di uno ione comune al composto poco solubile ne fa diminuire la solubilità (principio di *Le Châtelier*)

Ad es., consideriamo la solubilità di Ag_2CrO_4 ($K_{PS} = 9,0 \cdot 10^{-12}$) in una soluzione 0,1 M di AgNO_3 .

La solubilità (s) di Ag_2CrO_4 in acqua pura è $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol/L (vedi slide precedente)

Quali saranno le concentrazioni dei due ioni Ag^+ e CrO_4^{2-} in una soluzione 0,1 M di AgNO_3 ?



$$[\text{CrO}_4^{2-}] = s$$

$$[\text{Ag}^+] = 2s + 0,1 \text{ (contributo di } \text{AgNO}_3\text{)}$$

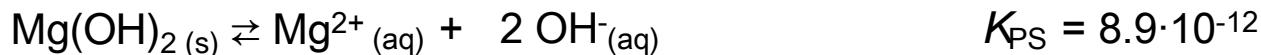
$$K_{PS} = 9,0 \cdot 10^{-12} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (2s + 0,1)^2 \cdot (s) \approx (0,1)^2 \cdot s$$

$$s = 9,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L}$$

Quindi la solubilità di questo sale in presenza dello ione in comune è molto minore rispetto a quella in acqua pura

Effetto del pH sulla solubilità

Il pH di una soluzione può modificare significativamente la solubilità di un sale. Per es. l'idrossido di magnesio si scioglie secondo l'equilibrio:



L'aggiunta di ioni OH^- , per effetto dello ione in comune, diminuisce la solubilità di Mg(OH)_2 . L'aggiunta di ioni H_3O^+ (diminuzione del pH) ne aumenta la solubilità perché gli ioni OH^- vengono neutralizzati spostando così l'equilibrio verso destra.

Mg(OH)_2 (latte di magnesia) è usato come antiacido

Analogamente, la solubilità di $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ è maggiore in ambiente acido che in acqua pura perché l'anione PO_4^{3-} , essendo la base coniugata di un acido debole (HPO_4^{2-} , $\text{pK}_a = 12.6$), in ambiente acido si converte in HPO_4^{2-} spostando verso destra l'equilibrio:



Cinetica Chimica





Velocità media: l'aumento della concentrazione del prodotto nell'unità di tempo considerata.

$$\text{Velocità media} = \frac{[C]_f - [C]_i}{t_f - t_i} = \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

$$\text{Velocità istantanea} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Legge cinetica = Descrive la relazione tra velocità e concentrazione dei reagenti.

$$v = k [A]^m [B]^n$$

$m + n$ = ordine totale della reazione

Vita media = Il tempo necessario affinchè la concentrazione del reagente si dimezzi.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6931}{k}$$



VALIDA PER REAZIONI
DEL I ORDINE



$$\text{Velocità} = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\text{Ponendo la } [A] = C \rightarrow \frac{dC}{dt} = -kC$$

$$\frac{1}{C} dC = -k dt$$

$$\ln C - \ln C_0 = -kt$$

$$\ln C/C_0 = -kt$$

$$C = C_0 e^{-kt}$$

Equazione di Arrhenius = mette in relazione la costante di velocità con la variazione di temperatura.

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

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{RT_1} \quad \ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT_2} \longrightarrow \ln A = \ln k + E_a/RT$$

Il coefficiente A non è ricavabile con metodi teorici ed è legato alla variazione di temperatura; tuttavia, per escursioni termiche non molto ampie (verificabili sperimentalmente) il coefficiente A si può ritenere costante.

$$\ln k_2/k_1 = E_a/R (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\ln k_1/k_2 = E_a/R (1/T_2 - 1/T_1) \longrightarrow E_a = [\ln k_1/k_2 \cdot R]/(1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\ln k_2/k_1 = - E_a/R (1/T_2 - 1/T_1)$$

Unità di misura di k :

- Se la reazione è di ordine 0 → mol L⁻¹ s⁻¹
- Se la reazione è di ordine 1 → s⁻¹
- Se la reazione è di ordine 2 → L mol⁻¹ s⁻¹

ELETROCHIMICA

&

REAZIONI REDOX

TO INCREASE MY POTENTIAL!

**WHY DO I STUDY
ELECTROCHEMISTRY?**

Remove Watermark Now

quickmeme.com

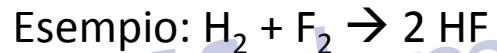
REGOLE GENERALI PER IL BILANCIAMENTO DI UNA REAZIONE DI OSSIDO-RIDUZIONE

- 1) Individuare, all'interno della reazione, la specie che si ossida e quella che si riduce, valutando i numeri di ossidazione degli elementi
- 2) Scrivere le 2 semi-reazioni (non bilanciate) includendo solo le specie che partecipano attivamente alla reazione (reazioni scritte in forma ionica)
- 3) Fare il bilancio di massa per tutti gli atomi, eccetto idrogeno e ossigeno
- 4) Calcolare la differenza di numero di ossidazione tra la specie ossidata e quella ridotta e scriverlo nella semi-reazione espresso come numero di elettroni (dalla parte con numero di ossidazione maggiore)
- 5) Bilanciare le cariche mettendo H^+ se l'ambiente di reazione è acido, HO^- se basico
- 6) Bilanciare gli atomi aggiungendo H_2O
- 7) Moltiplicare le 2 semi-reazioni per numeri che rendono uguali gli elettroni ceduti e acquistati
- 8) Sommare le 2 equazioni e semplificare
- 9) Aggiungere in modo coerente le specie che non hanno partecipato alla reazione per scrivere la reazione in forma molecolare

OSSIDANTE E RIDUCENTE

Specie che si OSSIDA (o RIDUCENTE) → perde elettroni → numero di ossidazione più alto

Specie che si RIDUCE (o OSSIDANTE) → acquista elettroni → numero di ossidazione più basso



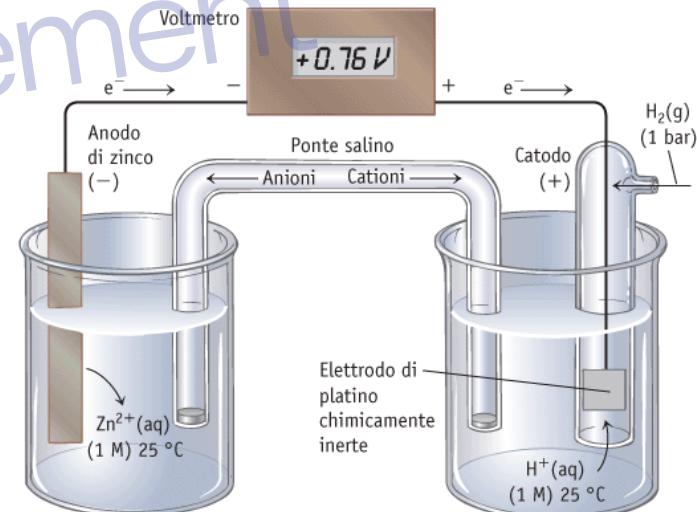
L'idrogeno passa dallo stato elementare (n.o. = 0) ad un composto (l'acido fluoridrico) in cui per differenza di elettronegatività con il fluoro è costretto a cedere il proprio elettrone (n.o. = +1). Viceversa il fluoro passa dallo stato elementare (n.o. = 0) ad acido fluoridrico, dove prevalendo per elettronegatività acquista un elettrone dall'idrogeno (n.o. = -1).

- ✓ L'idrogeno è la specie riducente, ha subito un'ossidazione e alla fine della reazione è ossidato a +1 (il numero di ossidazione aumenta)
- ✓ Il fluoro è la specie ossidante, ha subito una riduzione e alla fine della reazione è ridotto a -1 (il numero di ossidazione si riduce)

Il **POTENZIALE DI RIDUZIONE** è una misura della tendenza di una specie chimica ad acquisire elettroni, cioè a essere ridotta (è espresso in volt (V)). Il potenziale di riduzione è una proprietà intrinseca della specie chimica considerata: più positivo è tale valore, maggiore è l'affinità elettronica della specie e maggiore è la sua tendenza ad essere ridotta.

Il **POTENZIALE STANDARD DI RIDUZIONE** di una specie chimica (indicato con E^0) è il potenziale di riduzione misurato in condizioni standard, cioè: temperatura di **25 °C**, per una **concentrazione 1 M di ogni ione partecipante alla reazione**, **pressione parziale di 1 atm per ogni gas partecipante alla reazione** e utilizzando come elettrodi metalli puri.

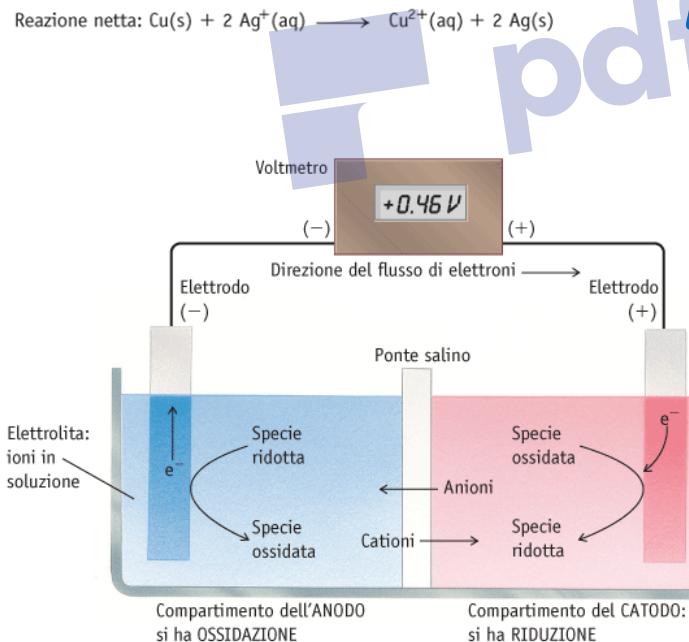
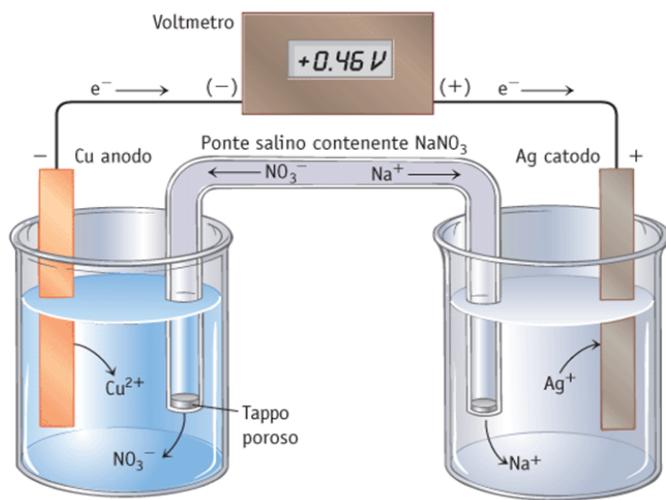
Il potenziale standard di riduzione viene definito in base ad un elettrodo standard a idrogeno a cui viene assegnato il valore arbitrario di 0.00 V.



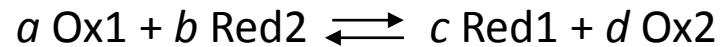
La **FORZA ELETTROMOTRICE** (f.e.m.) di una pila è definita come *la differenza di potenziale tra il polo positivo e quello negativo quando non passa corrente*.

$$\text{f.e.m.} = E^{\circ}\text{cat} - E^{\circ}\text{an} \quad (\text{in condizioni standard})$$

PILE



Generico processo redox



Equazione di Nerst

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox2}]^d [\text{Red1}]^c}{[\text{Red2}]^b [\text{Ox1}]^a} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

All'equilibrio $E = 0$, $Q = K$

$$\ln K = \frac{nFE^\circ}{RT}$$

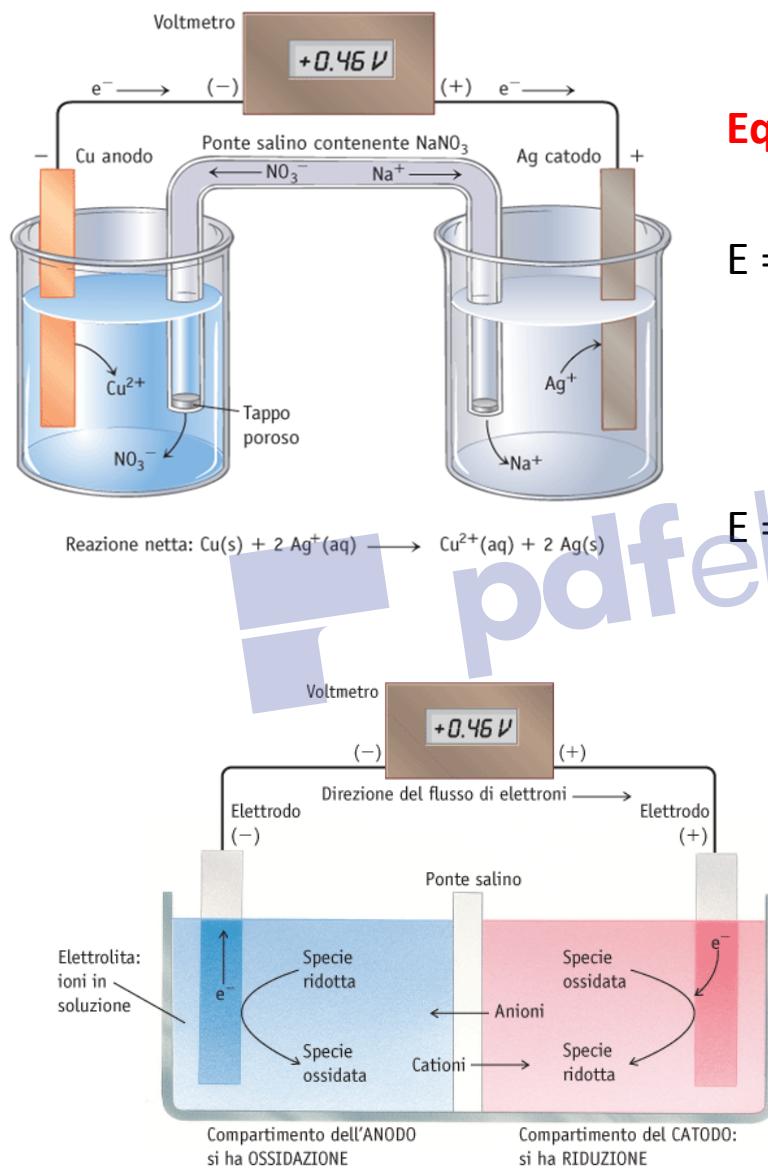
Quoziente di reazione

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$R = 8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$$

FIGURA 20.6 Un riepilogo sul funzionamento delle celle voltaiche. Gli elettroni si muovono dall'anodo, il sito di ossidazione, attraverso il circuito esterno, al catodo, il sito di riduzione. Il bilanciamento della carica in ogni semicella avviene attraverso la migrazione di ioni attraverso il ponte salino. Ioni negativi si muovono dalla semi-cellula dove avviene la riduzione a quella di ossidazione e ioni positivi si muovono in direzione opposta.

PILE



Potenziale di semicella

$a\text{ Ox} + n \text{ è} \rightarrow b\text{ Red}$

Vale a 25°C

Equazione di Nerst

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^a}{[\text{Ox}]^b} = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Red}]^a}{[\text{Ox}]^b}$$



Vale a tutte le temperature

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} = E^\circ + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}$$

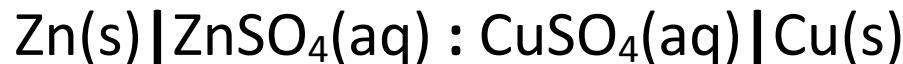
FIGURA 20.6 Un riepilogo sul funzionamento delle celle voltaiche. Gli elettronni si muovono dall'anodo, il sito di ossidazione, attraverso il circuito esterno, al catodo, il sito di riduzione. Il bilanciamento della carica in ogni semicella avviene attraverso la migrazione di ioni attraverso il ponte salino. Ioni negativi si muovono dalla semi-cellula dove avviene la riduzione a quella di ossidazione e ioni positivi si muovono in direzione opposta.

Schematizzazione di una pila

- I confini di fase si indicano con linee verticali



- Il contatto liquido tra catodo e anodo si indica con il simbolo :



- Un ponte salino si indica con ||



ELETROLISI

Charles D. Winters

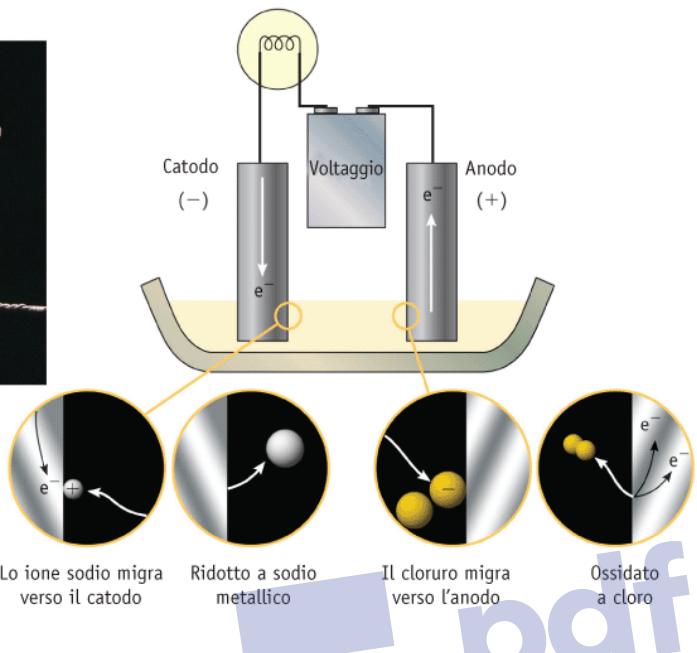
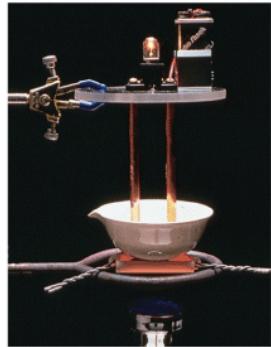
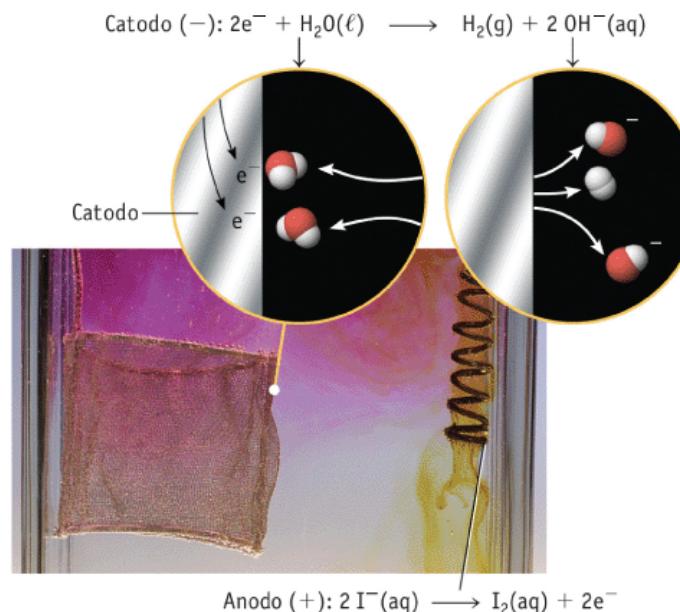
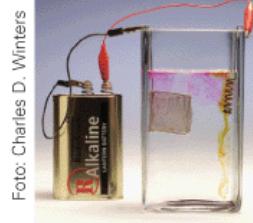


FIGURA 20.18 Preparazione di sodio e cloro per elettrolisi di NaCl fuso. Nello stato fuso, gli ioni sodio migrano dal catodo negativo, dove sono ridotti a sodio metallico. Gli ioni cloruro migrano all'anodo positivo, dove sono ossidati a cloro elementare.

Kotz, Treichel, Townsend
Chimica
EdiSES

FIGURA 20.19 Elettrolisi di NaI in soluzione acquosa. Una soluzione di NaI(aq) è sottoposta ad elettrolisi, applicando un potenziale con una sorgente esterna di elettricità. Alla soluzione si aggiunge una goccia di fenolftaleina in modo da evidenziare la formazione di ioni OH⁻(aq) (l'indicatore ha colore rosso in soluzione basica). All'anodo si ha formazione di iodio ed al catodo di H₂ e OH⁻.



Prima legge di Faraday

La massa di una sostanza che si libera agli elettrodi di una cella elettrolitica è direttamente proporzionale alla quantità di carica elettrica che la attraversa.

La quantità di materia che si libera agli elettrodi è proporzionale al numero di elettroni scambiati.

Poiché ogni elettrone porta con sé la medesima quantità di carica, risulta che la massa liberata agli elettrodi è proporzionale alla quantità di carica elettrica transitata.

La quantità di carica q che percorre un dato circuito dipende dalla intensità della corrente (i) misurata in ampere A (A = C/s) e dal tempo t espresso in secondi (s), secondo la relazione:

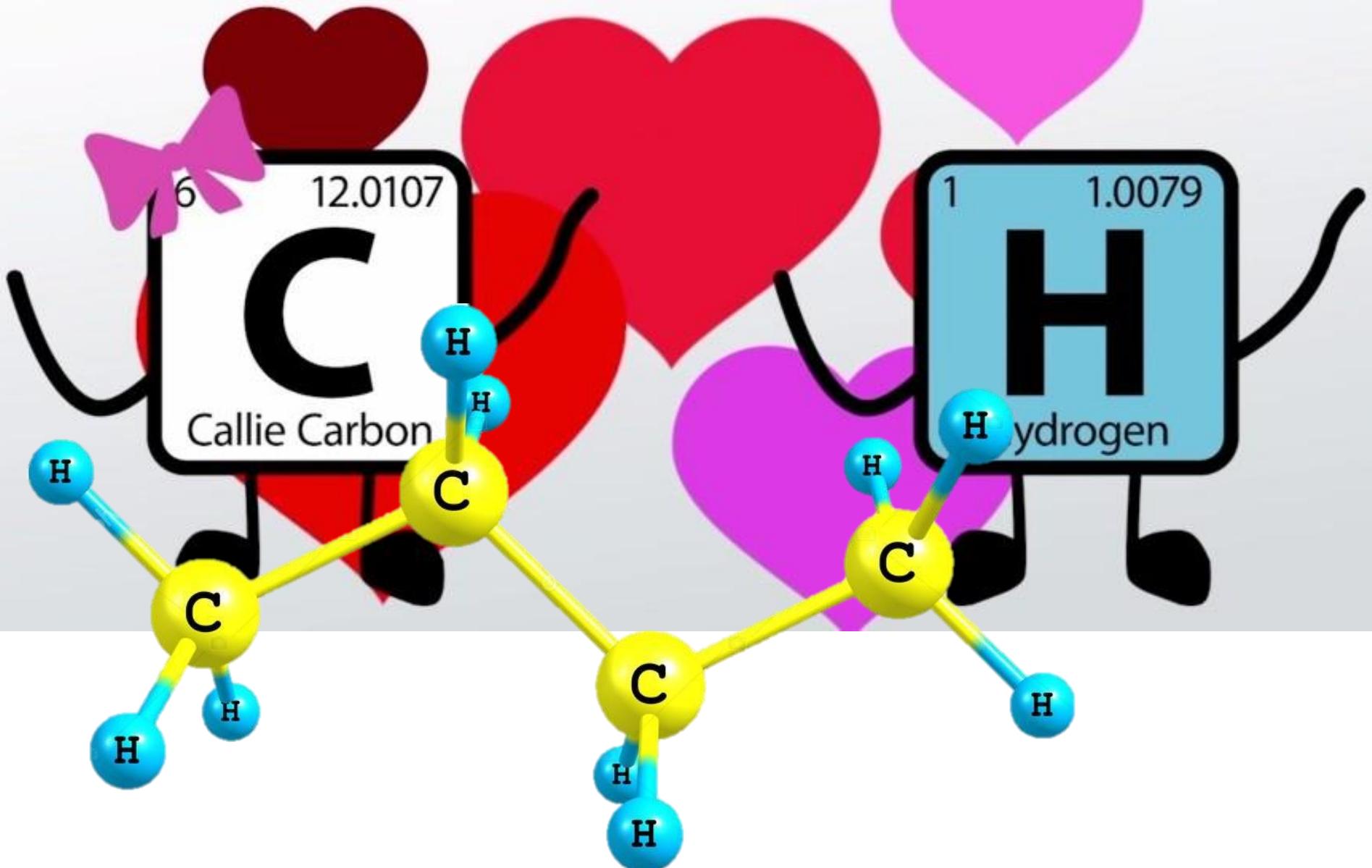
Seconda legge di Faraday

In una cella elettrolitica, al passaggio di 96485 Coulomb di carica elettrica, viene prodotta agli elettrodi una quantità di sostanza corrispondente al passaggio di una mole di elettroni.

Alla quantità di carica pari a 96485 Coulomb è stato assegnato il nome di Faraday (F)

$$1 \text{ F} = 96485 \text{ C}$$

1F corrisponde alla quantità di carica trasportata da una mole di elettroni

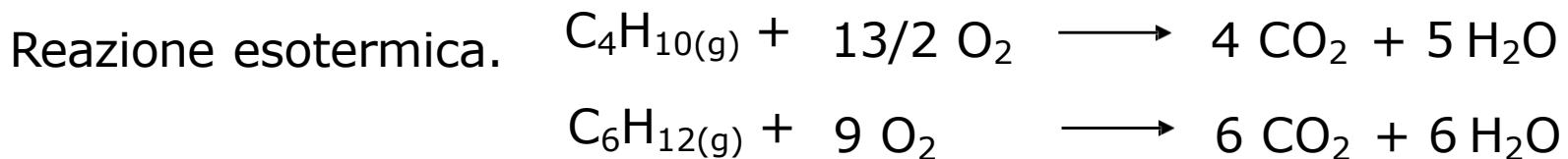


ALCANI

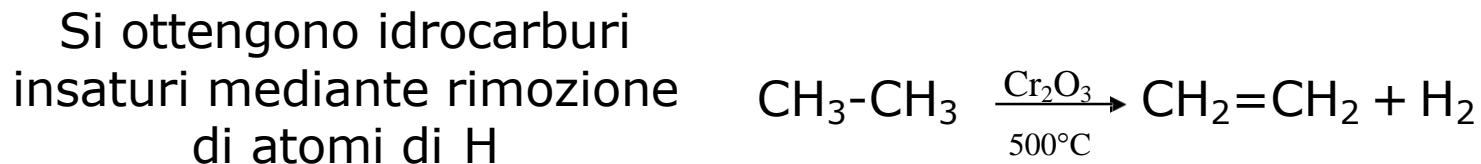
REAZIONI degli ALCANI

Gli alcani sono poco reattivi ma possono reagire ad alta temperatura

Reazione di COMBUSTIONE

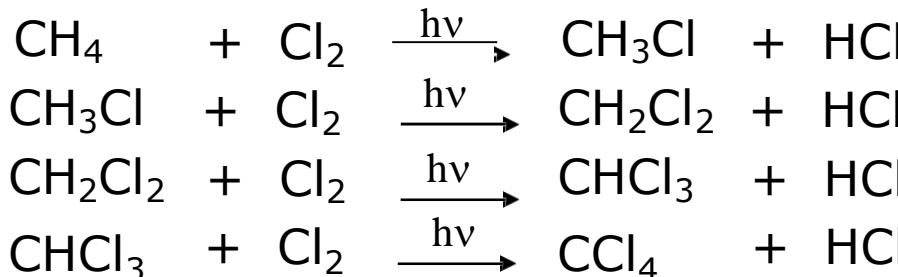


Reazione di DEIDROGENAZIONE



Reazioni di Alogenazione radicalica

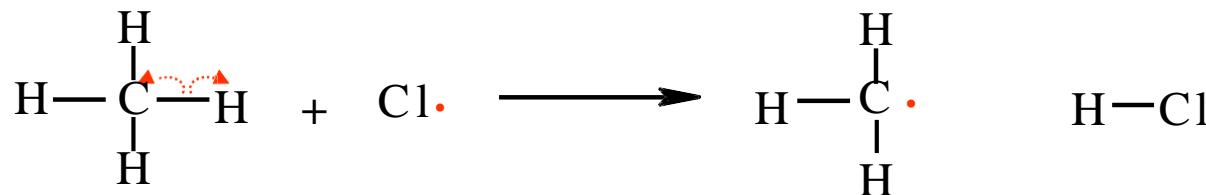
La reazione avviene con un meccanismo radicalico



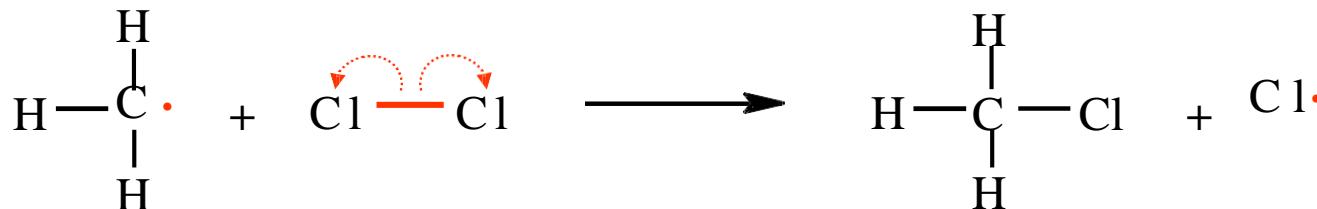
L'iniziatore può anche essere un perossido (es. H_2O_2), che ad alte temperature forma $\text{HO}\cdot$



Nella prima fase della reazione si scinde il legame Cl-Cl



Nella seconda fase un atomo (radicale) di cloro induce la scissione omolitica di un legame C-H del metano



Nella terza fase il radicale metile induce la scissione omolitica di una seconda molecola di cloro.

Reazioni di Alogenazione radicalica

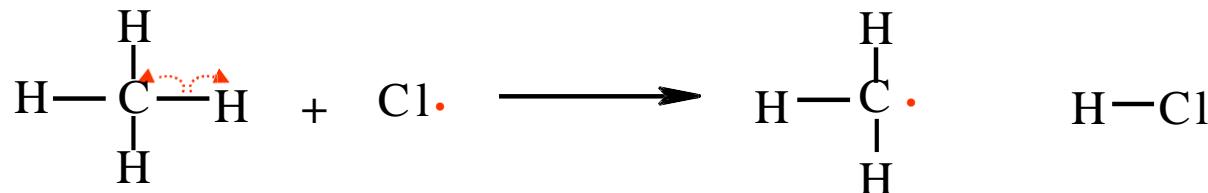
INIZIO → si formano radicali da specie che non lo sono

PROPAGAZIONE → una specie radicalica scompare, ma un'altra si forma

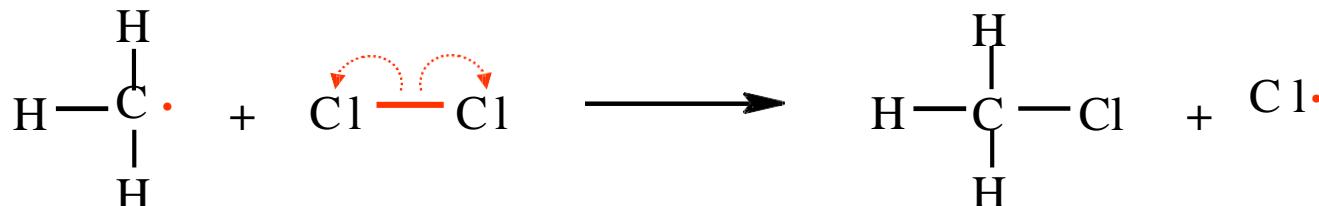
TERMINE → scompaiono i radicali



Nella prima fase della reazione si scinde il legame Cl-Cl

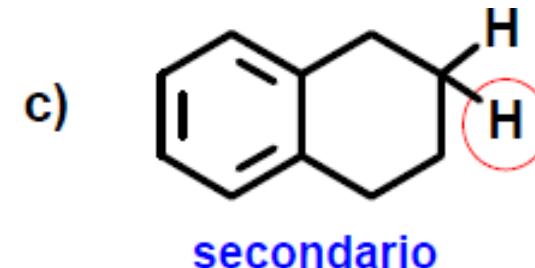
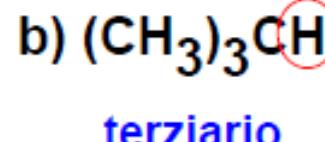
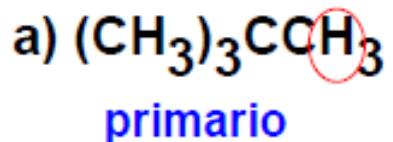


Nella seconda fase un atomo (radicale) di cloro induce la scissione omolitica di un legame C-H del metano



Nella terza fase il radicale metile induce la scissione omolitica di una seconda molecola di cloro.

Stabilità e reattività delle specie radicaliche

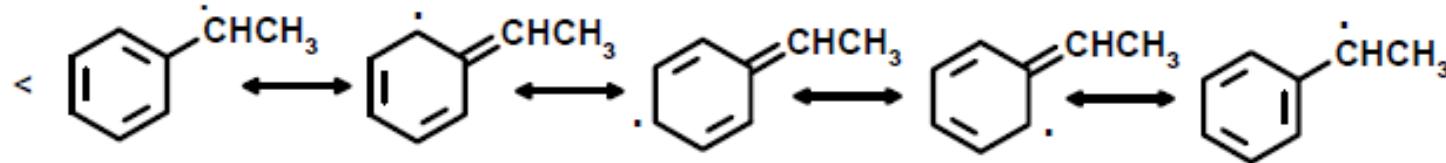
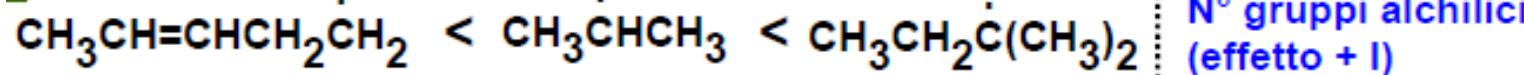


Idrogeno primario (legato ad un carbonio primario) potrà generare un **radicale primario**

Idrogeno secondario (legato ad un carbonio secondario) potrà generare un **radicale secondario**

Idrogeno terziario (legato ad un carbonio terziario) potrà generare un **radicale terziario**

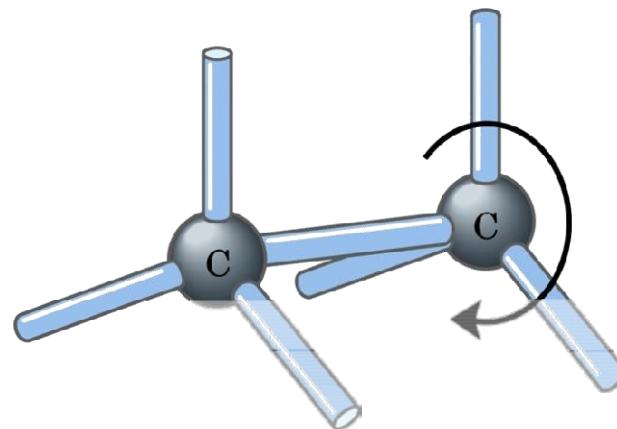
Un radicale al C è una specie in DIFETTO ELETTRONICO: è tanto più stabile quanto più questo difetto viene compensato (delocalizzazione o sostituenti a rilascio elettronico)



La reattività di una specie dipende dalla sua stabilità: più è stabile, meno è reattiva

Rotazione attorno al legame σ e ISOMERIA CONFORMATZIONALE negli ALCANI

Negli alcani i legami singoli C-C permettono la **LIBERA ROTAZIONE** dei gruppi leganti



La rotazione lungo l'asse carbonio-carbonio non influenza la sovrapposizione dei due orbitali sp^3 che formano il legame e quindi non modifica l'energia di legame.

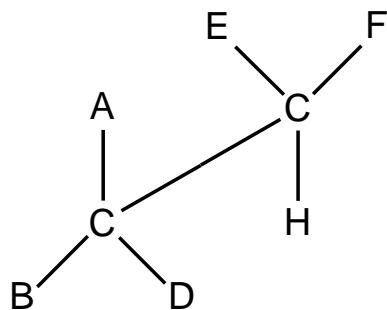
Due composti che si differenziano per l'orientamento spaziale relativo dei gruppi di atomi e possono trasformarsi l'uno nell'altro per semplice rotazione intorno ad un legame C-C (senza rottura di alcun legame) si definiscono

ISOMERI CONFORMATZIONALI o CONFORMERI

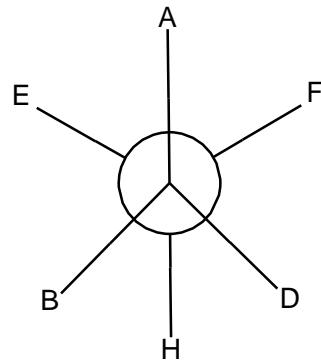
PROIEZIONI DI NEWMAN

La proiezione di Newman è un metodo utilizzato per la rappresentazione grafica di una struttura molecolare. E' particolarmente sfruttata nello studio della conformazione dei composti aciclici, in quanto riesce a evidenziare facilmente i diversi conformeri sfalsati o eclissati considerando semplicemente l'effetto della rotazione lungo l'asse di legame in cui è effettuata la proiezione.

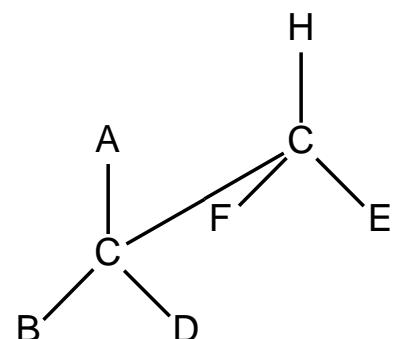
CAVALLETTO



NEWMAN



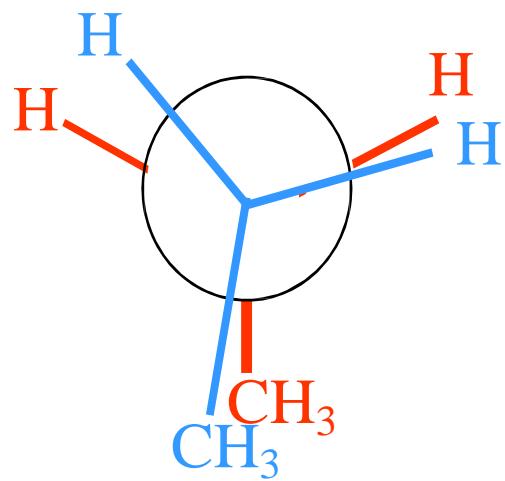
SFALSATA



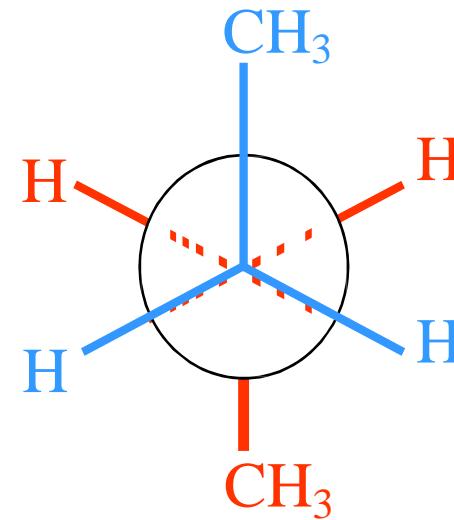
ECLISSATA

Per passare da una proiezione sfalsata a una eclissata basta ruotare di 60° il carbonio dietro

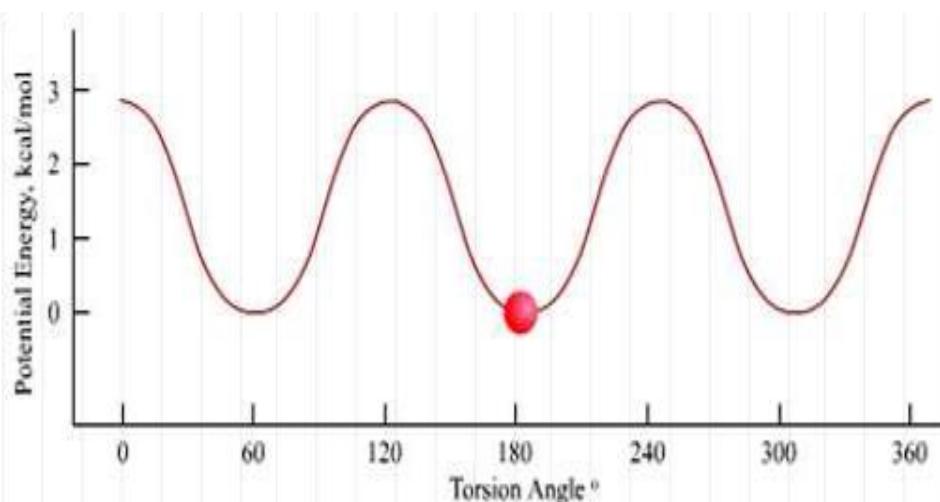
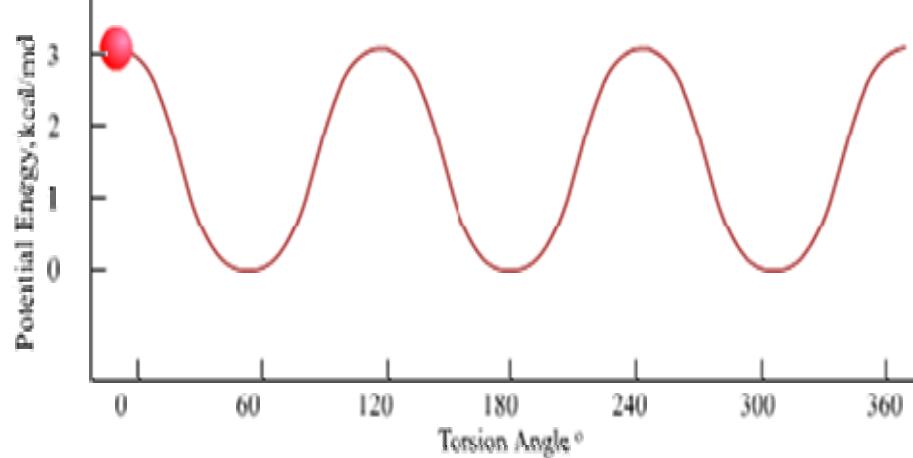
ISOMERI CONFORMATIZIONALI del BUTANO (C_4H_{10})



ECLISSATA (gauche)

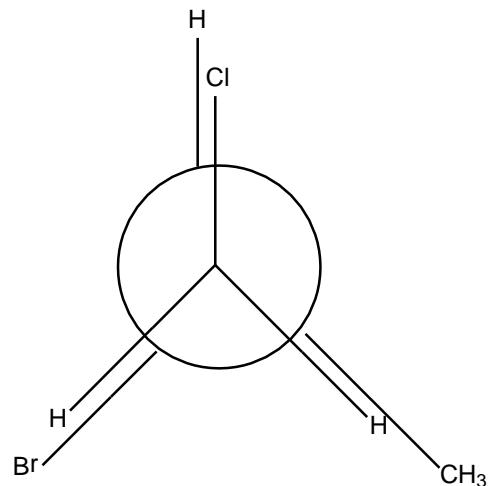


SFALSATA (anti)
ENERGIA MINORE

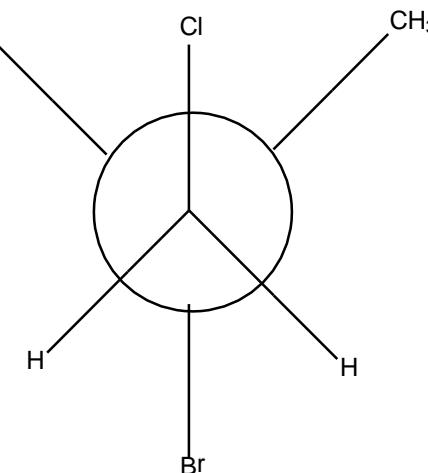


Le proiezioni sfalsate sono più stabili perché hanno energia minore (minor ingombro sterico)

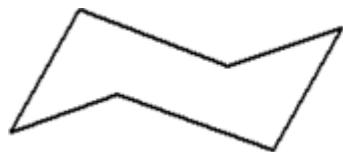
- La seguente proiezione di Newman è la più stabile possibile per il composto considerato? Se no, motivare la risposta e disegnare la proiezione più stabile.



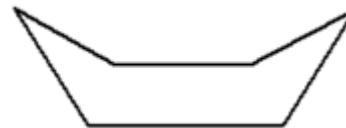
La proiezione di Newman più stabile è quella sfalsata, in cui i gruppi più ingombrati (**sia stericamente che elettronicamente**) si dispongono in posizione opposta l'uno rispetto all'altro.
Per cui:



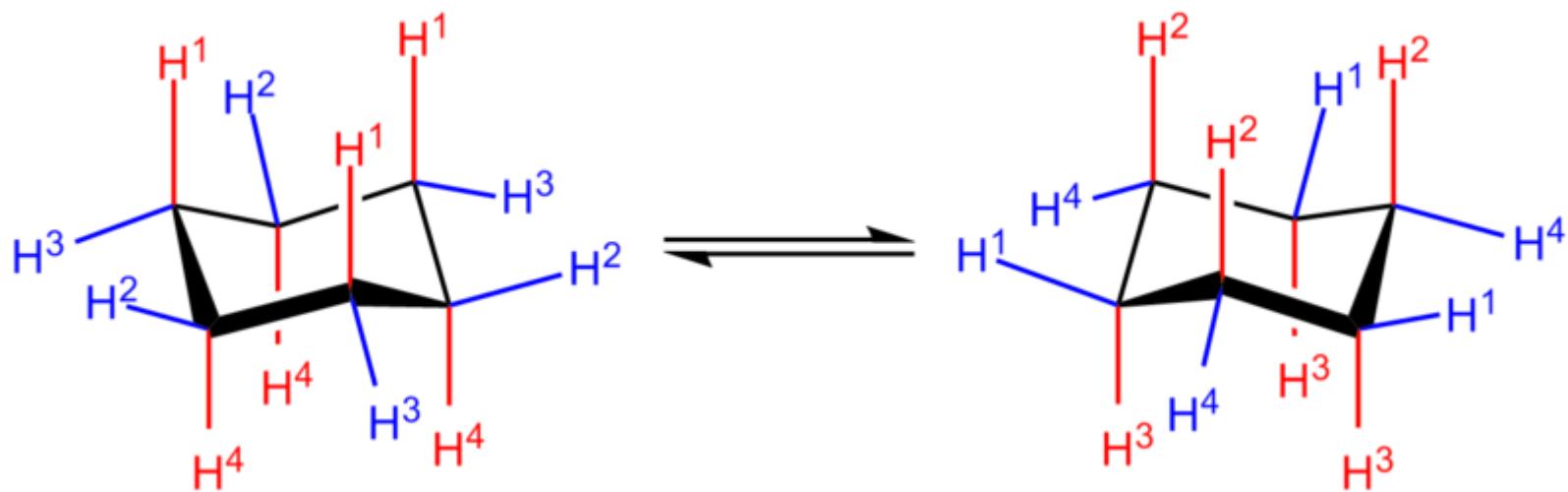
CONFORMAZIONI LIMITE DEL CICLOESANO



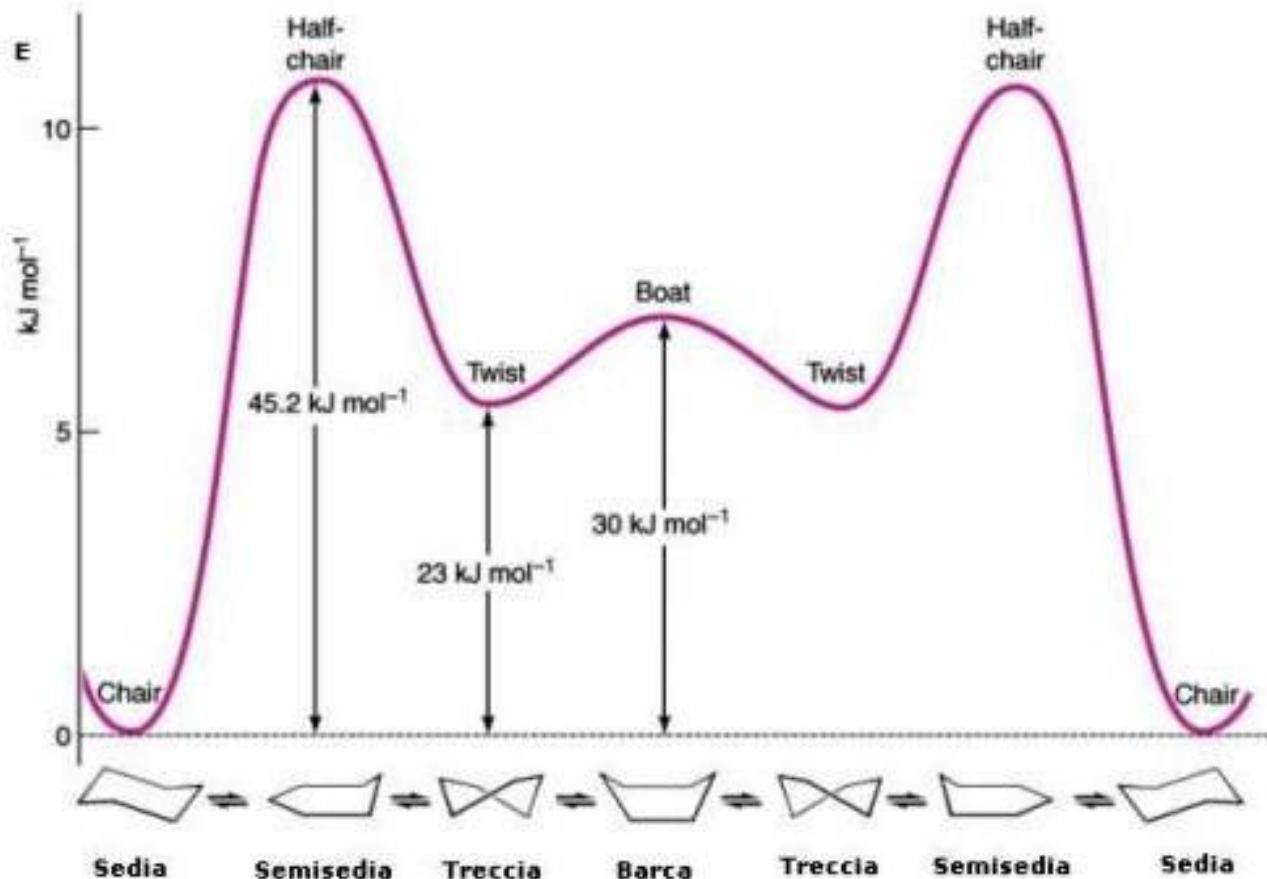
Conformazione
"a sedia"



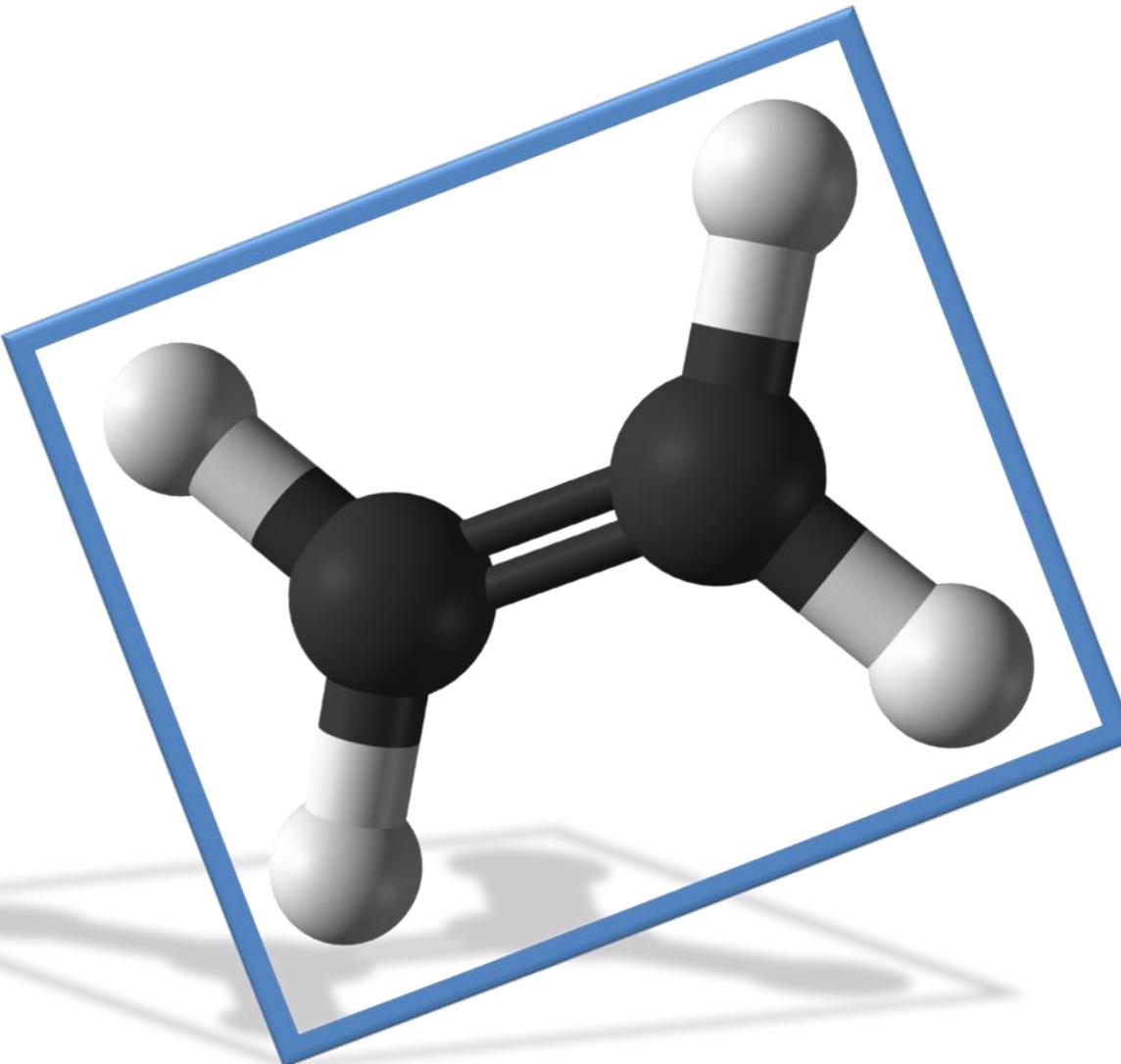
Conformazione
"a barca"



Posizioni assiali
Posizioni equatoriali



ALCHENI

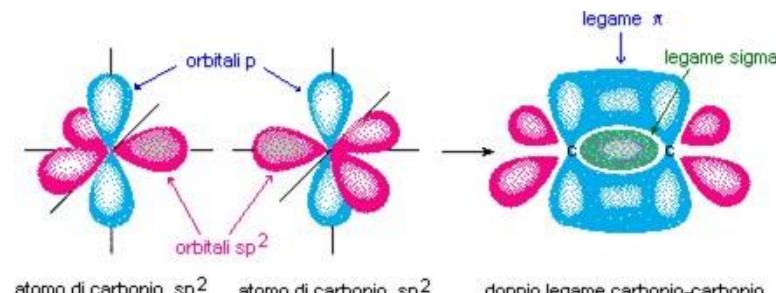


Idrocarburi insaturi: contengono almeno un legame C-C multiplo (cioè doppio o triplo)

- Alcheni (uno o più doppi legami C-C)
- Alchini (uno o più tripli legami C-C)
- Areni (idrocarburi aromatici)

Alcheni: ✓ contengono uno o più doppi legami C-C ($\sigma + \pi$)

- ✓ doppi legami $\rightarrow \text{sp}^2$
- ✓ la rotazione intorno al doppio legame C-C è impedita (barriera energetica = 63 kcal/mol)



- ✓ Isomeria cis-trans (Z-E): un alchene in cui ciascun carbonio del doppio legame ha legati ad esso 2 gruppi differenti mostra questo tipo di isomeria

Nomenclatura:

Prefisso + infisso + suffisso

Atomi di Carbonio:	
1	= Met-
2	= Et-
3	= Prop-
4	= But-
5	= pent-
6	= es-
7	= ept-
8	= ott-
9	= non-
10	= dec-

Natura dei legami C-C	
-AN-	legami semplici
-EN-	uno o più legami doppi
-IN-	uno o più legami tripli

Classe di composti	
-o, -e	idrocarburo
-olo	alcol
-ale	aldeide
-one	chetone
Acido -oico	Acido carbossilico

IUPAC:

- ✓ Numerare la catena carboniosa più lunga contenente il doppio legame, in modo da assegnare agli atomi di carbonio del doppio legame i numeri più bassi
- ✓ La posizione del doppio legame è indicata dal numero del primo carbonio del doppio legame!!
- ✓ Se vi sono sostituenti sulla catena carboniosa, sono indicati con la loro posizione e il loro nome prima della posizione e del nome dell'alchene

Isomeria cis-trans (Z-E) o isomeria geometrica

Affinché ci sia questo tipo di isomeria sono necessarie due condizioni:

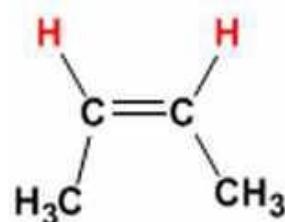
- non deve esserci rotazione attorno al legame tra i due atomi di carbonio;
- ciascuno dei due atomi di carbonio deve essere legato a due gruppi diversi.

→ Per la prima condizione non può esserci isomeria cis-trans negli alcani (nei quali gli atomi di carbonio possono ruotare liberamente attorno al legame semplice)

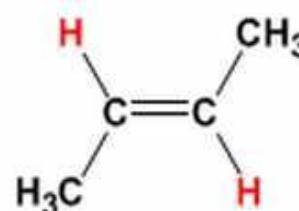
→ Per la seconda non può esserci negli alchini (in cui essendo i due atomi di carbonio legati tramite un legame triplo, possono fare soltanto un altro legame)

Pertanto l'isomeria cis-trans avviene solo negli alcheni (doppio legame) e in alcuni casi nei cicloalcani (un anello)!!

L'**isomero cis (Z)** è quello che ha due gruppi a priorità maggiore dalla stessa parte di un doppio legame o di un ciclo, l'**isomero trans (E)** li ha da parti opposte.



cis-2-butene
Z-2-butene



trans-2-butene
E-2-butene

Z: dal tedesco *Zusammen*
E: dal tedesco *Entgegen*

CRITERI PER L'ASSEGNAZIONE DELLA NOTAZIONE E,Z

1.

Se i due ATOMI legati allo stesso atomo di C del doppio legame sono diversi, l'ordine di priorità si basa sul **NUMERO ATOMICO** dei singoli atomi direttamente legati al C del doppio legame.

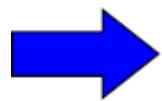
Numero atomico maggiore => priorità maggiore

2.

Se i due ATOMI legati allo stesso atomo di C del doppio legame sono ISOTOPI dello stesso elemento, ha priorità maggiore l'**ISOTopo DI MASSA MAGGIORE**.

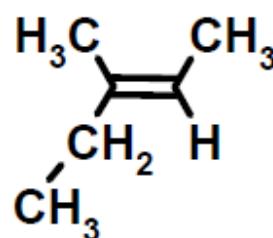
3.

Se i due ATOMI legati allo stesso atomo di C del doppio legame sono identici, l'ordine di priorità si basa sul **NUMERO ATOMICO** degli atomi successivi.

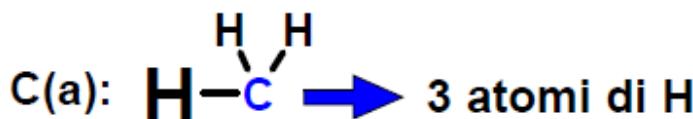
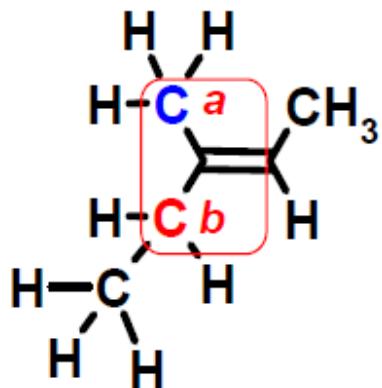
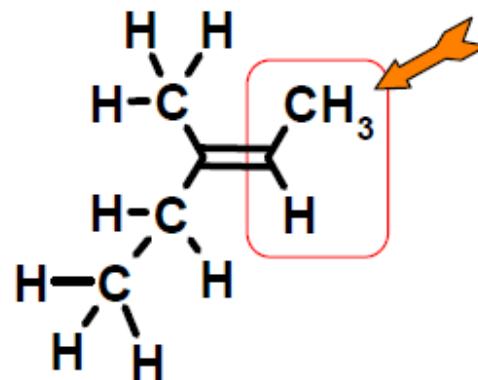


L'ATOMO CON NUMERO ATOMICO MAGGIORE ALLA PRIMA DIFFERENZA, CONFERISCE PRIORITA' MAGGIORE AL SUO GRUPPO

Esempio:



E o Z ?



priorità maggiore

E-3-metil-2-pentene

Il legame π è un sito elettron-donatore moderatamente nucleofilo che quindi viene attaccato da gruppi elettrofili → addizione elettrofila (rottura del legame π con formazione di due nuovi legami σ)

Un **nucleofilo** è una specie che prende parte ad una reazione **donando un doppietto elettronico** ad un'altra specie (l'elettrofilo), legandosi ad esso. È pertanto una **base di Lewis**.

Esempi di molecole che si comportano da nucleofilo sono:

- ✓ Molecole organiche neutre con doppietti elettronici non condivisi (alcoli - ROH, con due doppietti sull'ossigeno; eteri - ROR, con due doppietti sull'ossigeno; ammine (con un doppietto sull'azoto)
- ✓ Molecole inorganiche neutre con doppietti elettronici non condivisi (acqua - H₂O, con due doppietti sull'ossigeno; ammoniaca - NH₃, con un doppietto sull'azoto)
- ✓ Carboanioni organici (molecole con carica negativa);
- ✓ Anioni inorganici (ioni carichi negativamente, come ad esempio HO⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, HS⁻).

Un **elettrofilo** è una specie chimica che prende parte ad una reazione **accettando un doppietto elettronico** dal nucleofilo, instaurando un legame con esso. È un **acido di Lewis**.

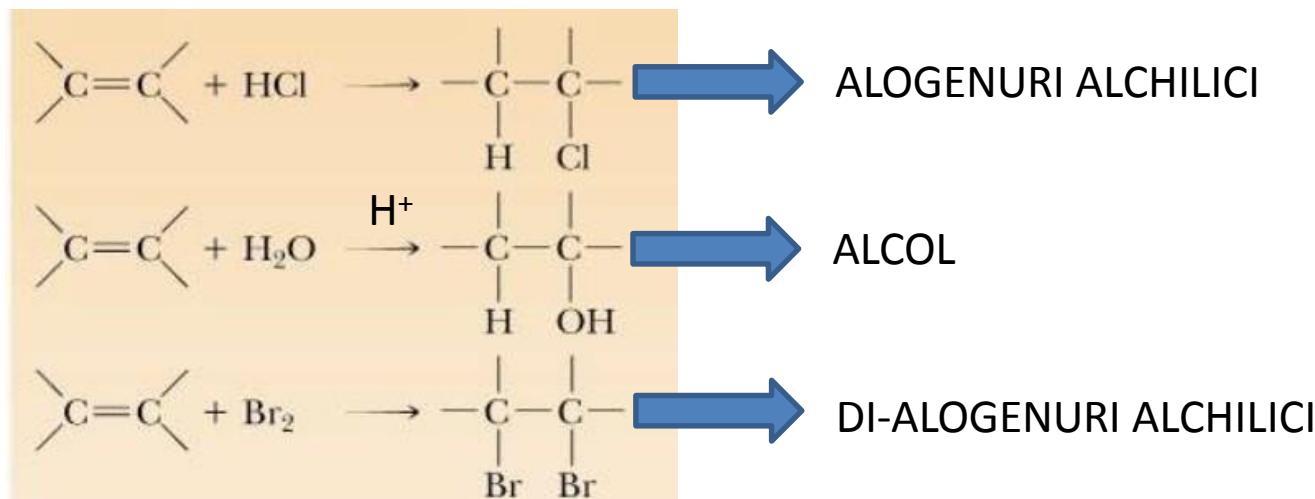
Esempi di molecole che si comportano da elettrofilo sono:

- ✓ Molecole organiche neutre nelle quali il carbonio si trovi in stato di carenza elettronica (chetoni e aldeidi; alogenuri alchilici e acilici)
- ✓ Carbocationi organici (molecole con carica positiva)
- ✓ Molecole inorganiche neutre polarizzate (come CO₂ ed HCl o polarizzabili come Br₂)
- ✓ Cationi inorganici (ioni positivi, come ad esempio NO⁺ e H₃O⁺)

Reattività alcheni:

1. Addizione elettrofila: un gruppo elettrofilo attacca il doppio legame (sito nucleofilo) con formazione di un carbocatione (specie con un carbonio carico positivamente); il carbocatione (gruppo elettrofilo) è infine attaccato da un gruppo nucleofilo portando alla formazione di una molecola contenente legami singoli.

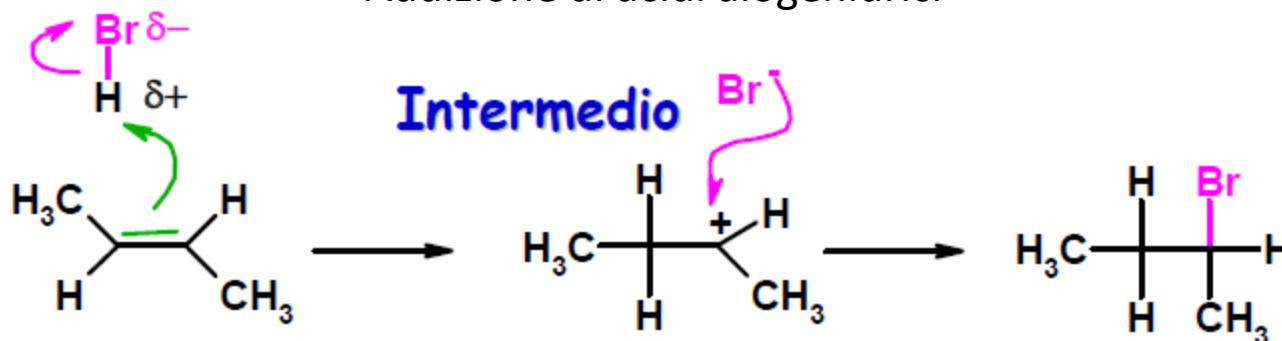
- Acidi alogenidrici (HX) → H^+ si comporta da elettrofilo e X^- da nucleofilo
- Acqua → H_3O^+ si comporta da elettrofilo e H_2O da nucleofilo
- Bromo (Br_2) e Cloro (Cl_2) → Br_2 o Cl_2 si comportano da elettrofili e Br^- o Cl^- da nucleofili



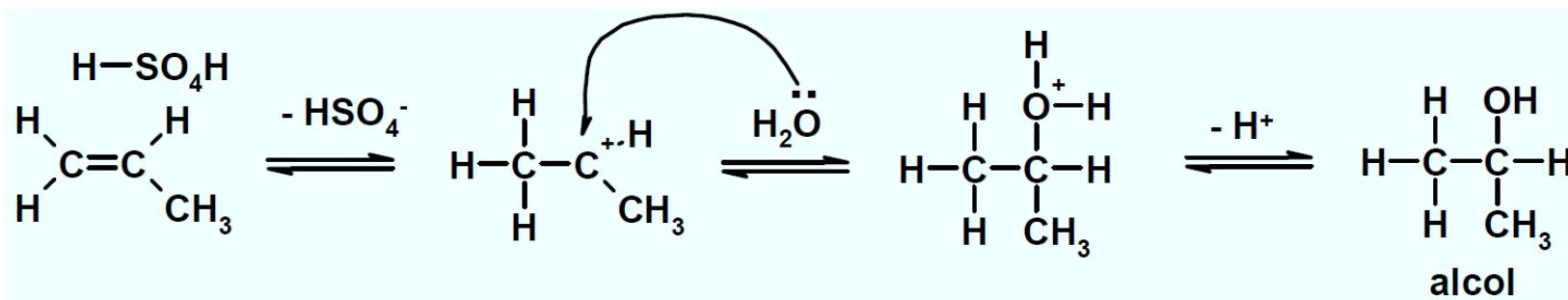
2. Riduzione o idrogenazione catalitica (H_2): rottura del doppio legame con formazione di un legame semplice (alcano) in presenza di un catalizzatore come un metallo di transizione (Pt, Pd, Ru, Ni)

Meccanismi addizioni elettrofile

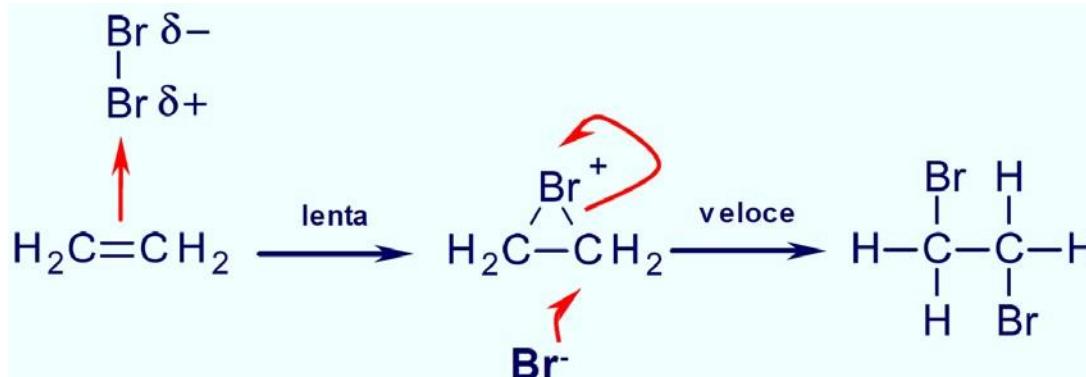
Addizione di acidi alogenidrici



Addizione di acqua: deve essere catalizzata da acidi

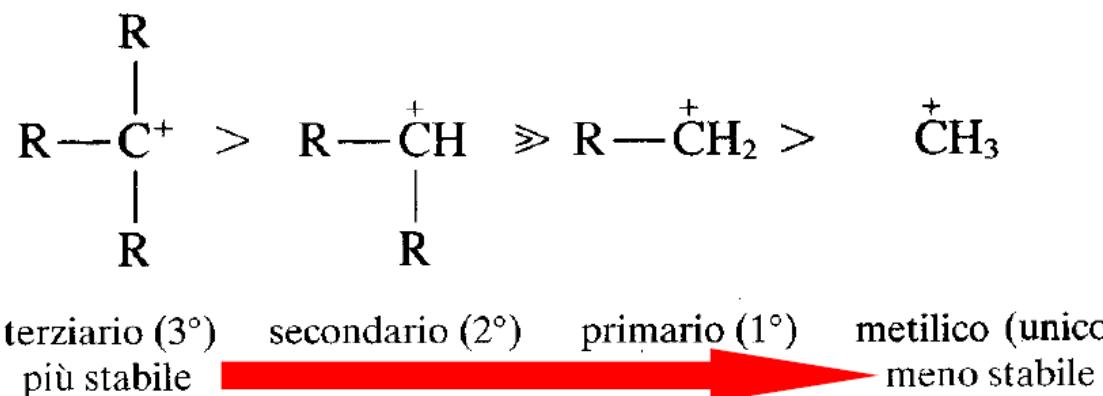


Addizione di alogeni: reazione stereospecifica



Regola di Markovnikov: in una reazione di addizione elettrofila l'idrogeno si lega al carbonio più idrogenato del doppio legame

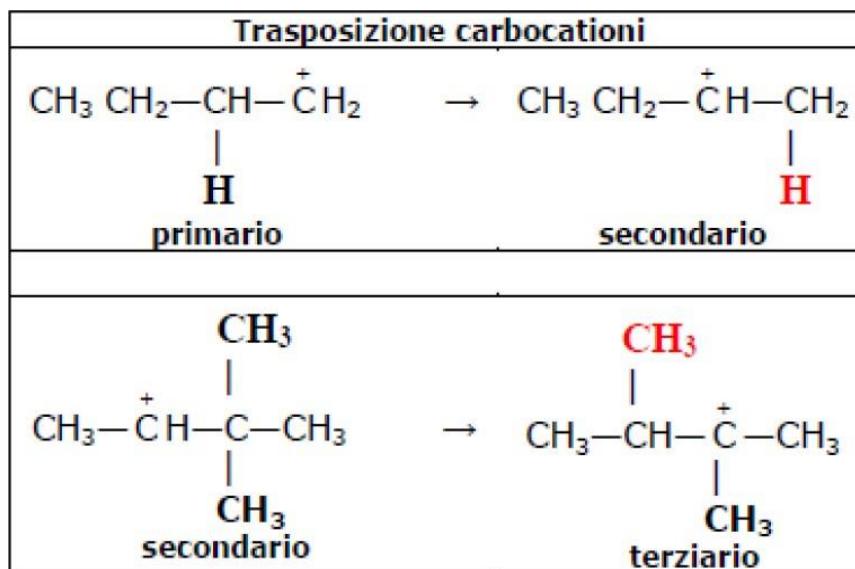
Questo fenomeno dipende dal fatto che quando un atomo di idrogeno o di alogeno si lega a uno dei due atomi di carbonio legati tramite doppio legame si forma un carbocatione. Un carbocatione è tanto più stabile quanto più la carica positiva può essere delocalizzata su altri atomi.



Trasposizione o riarrangiamento dei carbocationi

Allo scopo di assumere una struttura più stabile, i carbocationi possono subire riarrangiamenti (o trasposizioni), ovvero la migrazione di un atomo di idrogeno o di un gruppo alchilico da un atomo di carbonio adiacente al carbonio che reca la carica positiva (trasposizione 1-2).

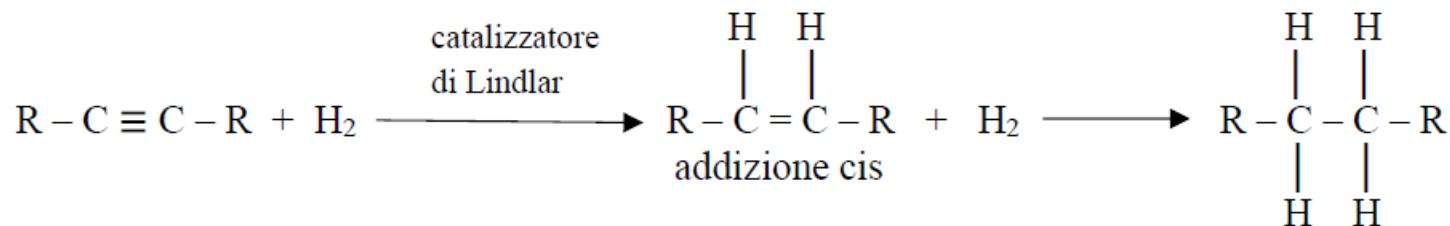
Il riarrangiamento avviene sempre in modo tale da stabilizzare il carbocatione, quindi i carbocationi primari possono trasporre a carbocationi secondari, mentre i carbocationi secondari possono trasporre a carbocationi terziari.



Reattività Alchini

Addizione Eletrofila

Idrogenazione



In presenza di un classico catalizzatore al platino, palladio o nichel, l'idrogenazione è completa (addizione di due moli) con formazione del corrispondente alcano.

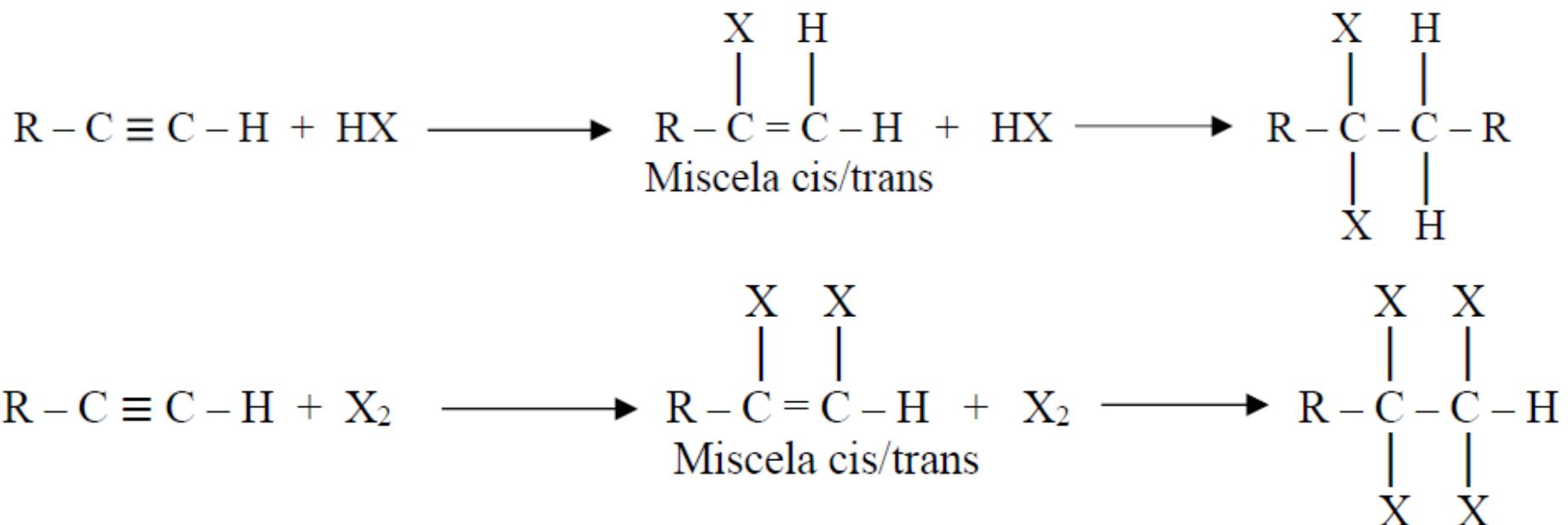
Se si utilizza un **catalizzatore di Lindlar (palladio su CaCO_3 avvelenato con tracce di un sale di piombo)** è possibile addizionare una sola mole di idrogeno e ottenere l'alchene; L'addizione è “*cis*” perché gli atomi di idrogeno, trovandosi entrambi sulla matrice del catalizzatore si addizionano dalla stessa parte.

Per ottenere l'alchene *trans* l'idrogenazione deve avvenire con Na in NH_3 liquida.

Reattività Alchini

Addizione Eletrofila

Addizione di acidi alogenidrici (HCl, HBr, HI) e alogeni (Cl₂, Br₂)



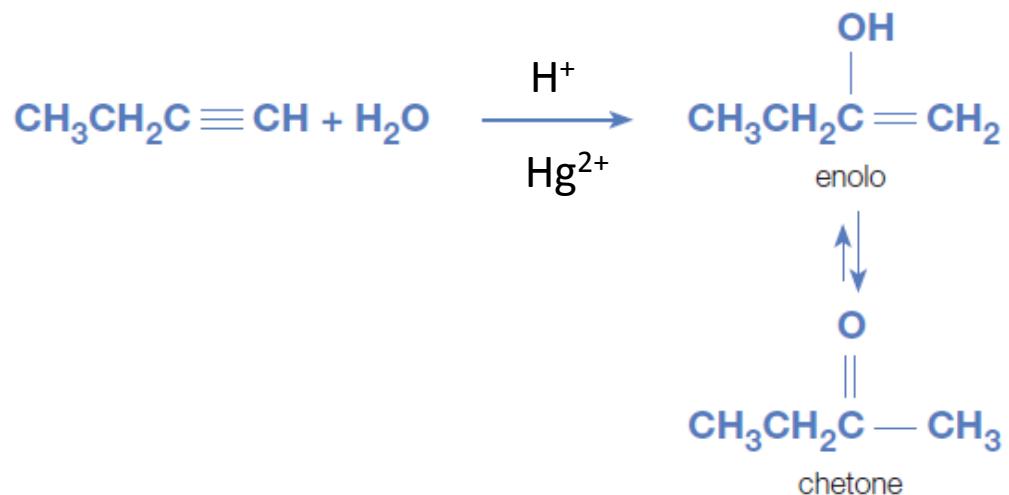
A seconda delle quantità stocchiometriche di reagente e/o condizioni operative, è possibile fermarsi alla singola addizione (formazione alchene), o ottenere una doppia addizione, con formazione di un composto saturo.

In alcuni casi è possibile fermarsi al primo stadio, perché gli atomi introdotti nel primo passaggio potrebbero sfavorire l'ulteriore addizione.

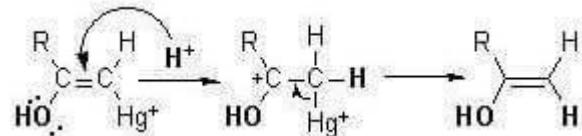
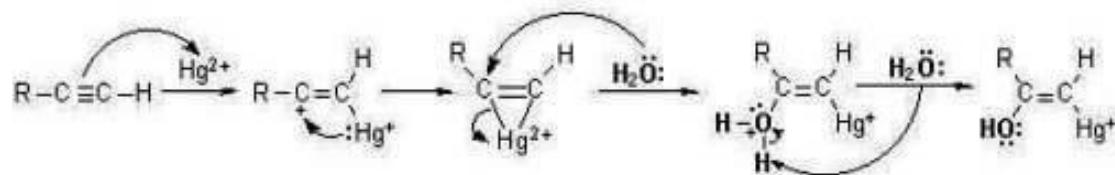
Reattività Alchini

Addizione Eletrofila

Addizione di acqua (idratazione)



Meccanismo



Reattività Alchini

Acetiluri e sostituzioni nucleofile

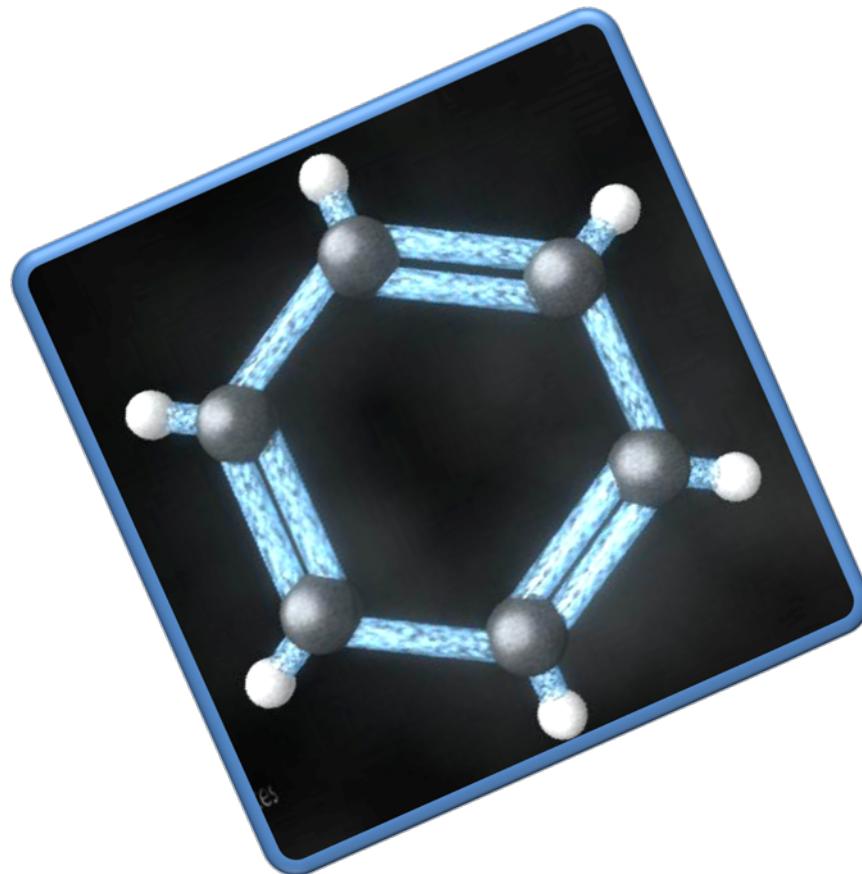


Gli idrogeni di un alchino terminale sono in grado di reagire con una base molto forte, come la **sodio ammide**, per formare il corrispondente **ione acetiluro**, molto utile nella preparazione di alchini a catena lunga.

La reazione di **sostituzione nucleofila** di un acetiluro, permette di preparare un alchino a catena più lunga per reazione con un alogenuro alchilico R-X.

La **maggior acidità degli alchini rispetto alcani ed alcheni** è dovuta al fatto che un elettrone in un orbitale p (più distante dal nucleo) è meno trattenuto di un elettrone posto in un orbitale s e quindi, poiché gli orbitali sp hanno più carattere s e meno carattere p degli altri due tipi di ibridi, trattengono di più il doppietto di elettroni favorendo il distacco dell'ione H⁺.

BENZENE E SUOI DERIVATI



CARATTERISTICHE DEL BENZENE

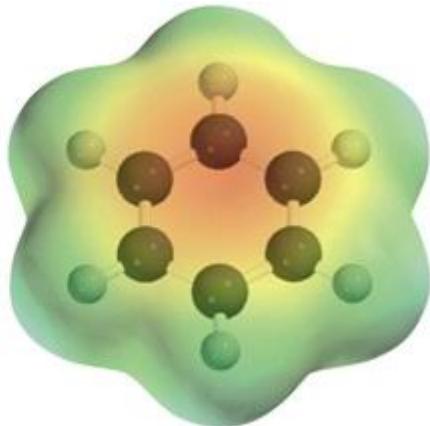
Il benzene è il capostipite di tutta una classe di composti che presentano nella propria struttura molecolare un anello a sei atomi di carbonio con un sistema di elettroni p delocalizzati.

Molti di questi composti sono caratterizzati da particolari fragranze, e per questo motivo è stato dato loro il nome di composti “aromatici”.

Attualmente, nella terminologia chimica, l'aggettivo “aromatico” non individua una specie caratterizzata da un odore gradevole, ma un composto che abbia reattività e caratteristiche strutturali analoghe a quelle del benzene.



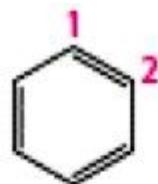
benzene



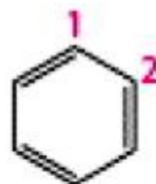
- Molecola ciclica e planare
- Tutti i carboni ibridati sp^2
- Tutti i legami C-C hanno la stessa lunghezza

RISONANZA

Il benzene è una molecola coniugata con elettroni p delocalizzati. La descrizione della risonanza nel benzene viene fatta con due strutture di Lewis equivalenti definite strutture limite di risonanza. La struttura reale del benzene è rappresentata dall' ibrido di risonanza



struttura limite di risonanza



struttura limite di risonanza



ibrido di risonanza

Attenzione!!!

Come l'unicorno e il drago, le strutture limite di risonanza sono immaginarie. Soltanto l'ibrido di risonanza, come il rinoceronte, è reale



unicorno
struttura limite di risonanza



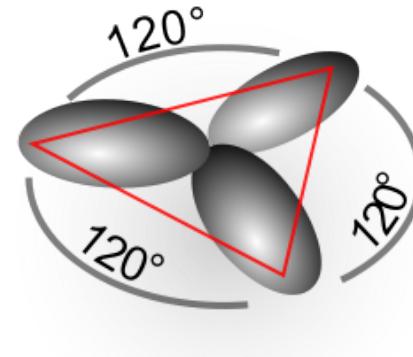
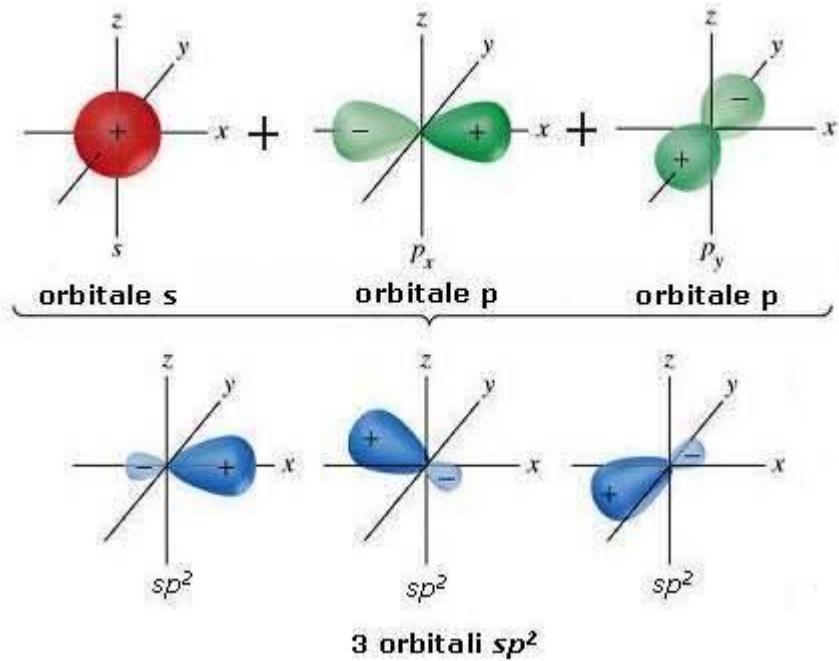
drago
struttura limite di risonanza



rinoceronte
ibrido di risonanza

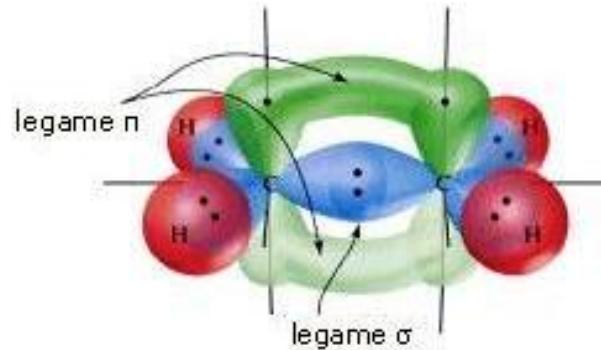
DELOCALIZZAZIONE ELETTRONICA

- ✓ I sei carboni del benzene sono ibridati sp^2 , hanno geometria planare con gli angoli di legame di 120° .

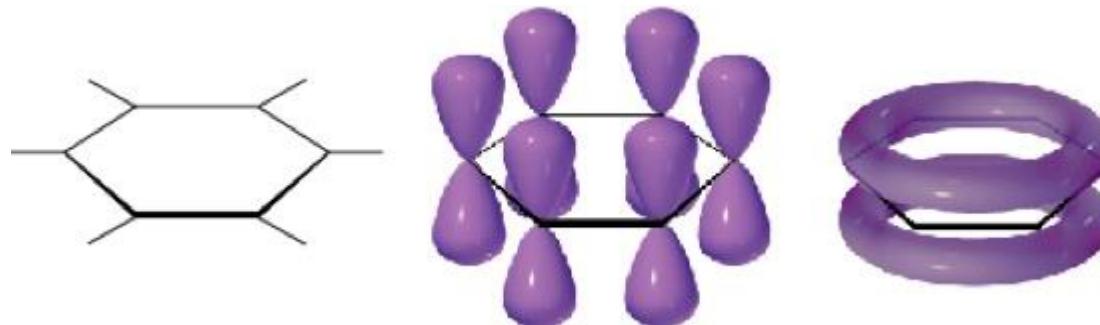


Dalla combinazione tra un orbitale s e due orbitali di tipo p si ottengono 3 orbitali ibridi detti orbitali sp^2 che si dispongono su di un piano formando angoli di 120° l'uno dall'altro (geometria trigonale planare). L'orbitale p non coinvolto nell'ibridazione si dispone perpendicolarmente al piano formato dai tre orbitali ibridi sp^2 .

- ✓ Ogni atomo di carbonio ha un orbitale p che si estende sotto e sopra il piano della molecola definito dai legami σ .



- ✓ I 6 orbitali p adiacenti si sovrappongono, delocalizzando i 6 elettroni sui sei atomi dell'anello e rendono il benzene una molecola coniugata.
- ✓ La delocalizzazione elettronica π viene normalmente rappresentata con due ciambelle sopra e sotto il piano dell'anello benzenico.



AROMATICITA'

La regola di Hückel consente di prevedere se un composto chimico possegga proprietà aromatiche oppure no.

Secondo questa regola, tra tutti i composti ciclici, quelli aromatici

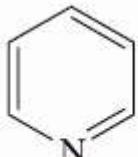
- hanno struttura planare e atomi di carbonio ibridati sp^2
- hanno un numero di elettroni π delocalizzati su tutto il ciclo, pari a $4n + 2$, dove n è un numero intero maggiore o uguale a 0.

Sono pertanto aromatici quei composti o quegli ioni ciclici che possiedono un orbitale π delocalizzato su tutto l'anello che contiene 2, 6, 10, 14... elettroni.

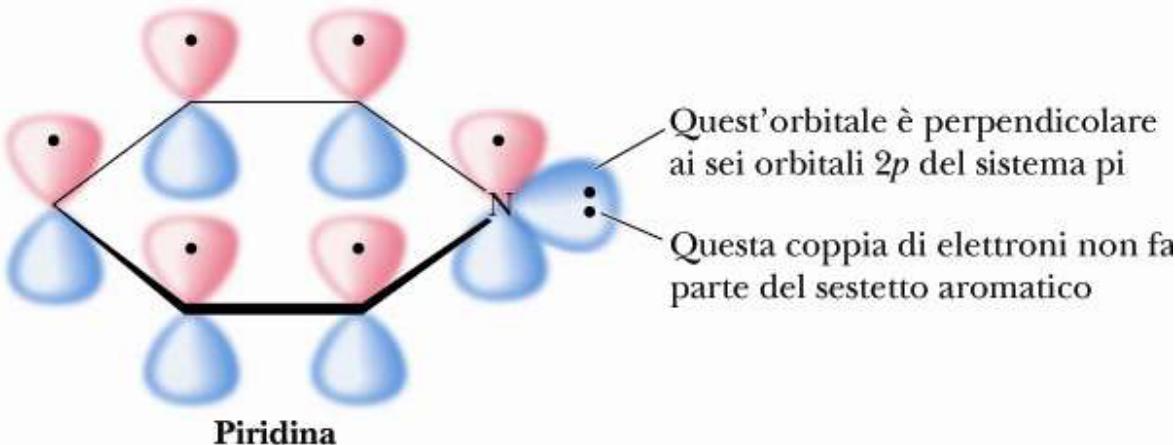
NB:

- ✓ Esistono composti aromatici che non sono idrocarburi in quanto contengono uno o più atomi diversi dal carbonio. Si definiscono composti eterociclici.
- ✓ Un composto eterociclico è un composto ciclico in cui uno o più atomi dell'anello sono diversi dal carbonio. L'atomo diverso dal carbonio si chiama eteroatomo.
- ✓ Gli elementi comunemente presenti sono azoto, ossigeno e zolfo.

ESEMPI DI ETEROCICLI



Piridina

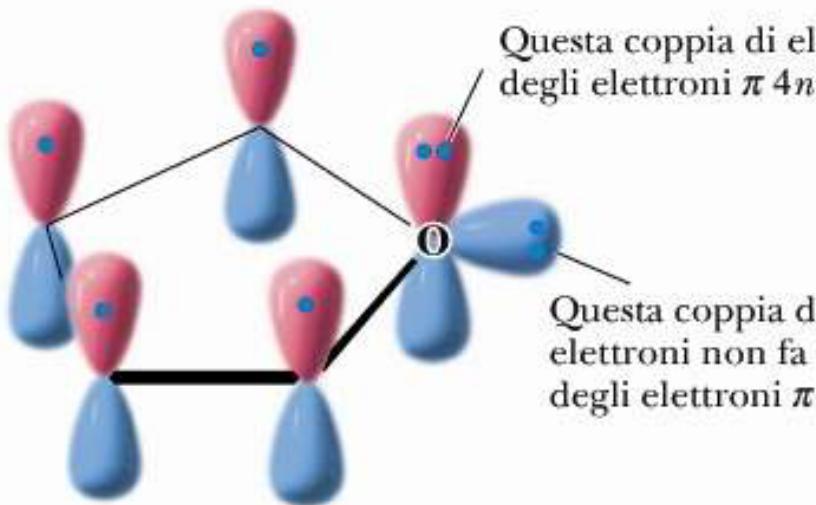


Quest'orbitale è perpendicolare ai sei orbitali $2p$ del sistema pi

Questa coppia di elettroni non fa parte del sestetto aromatico



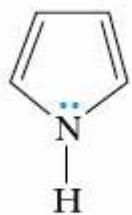
Furano



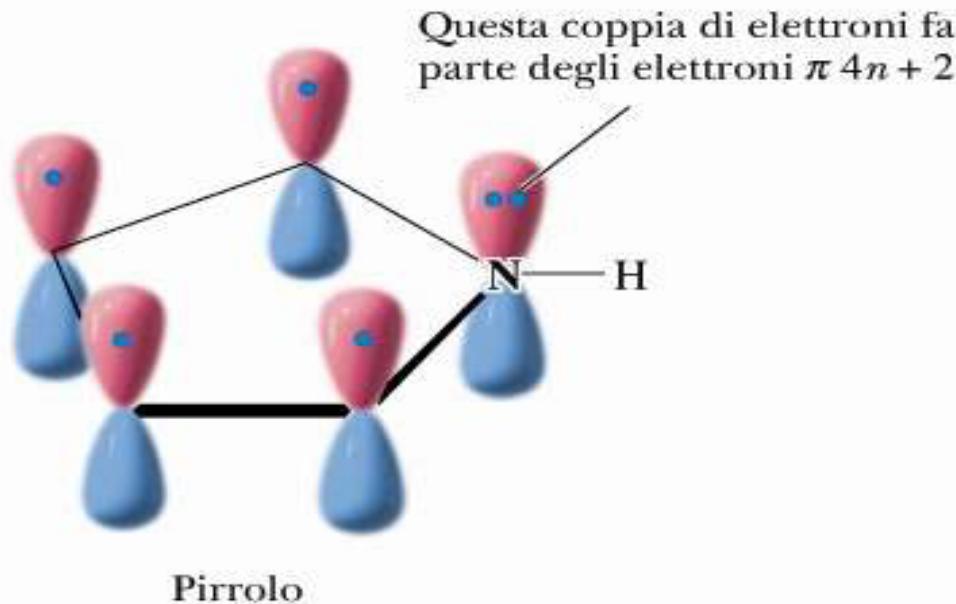
Questa coppia di elettroni fa parte degli elettroni $\pi 4n + 2$

Questa coppia di elettroni non fa parte degli elettroni $\pi 4n + 2$

Furano



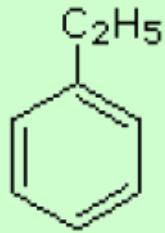
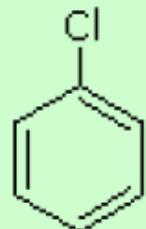
Pirrolo



NOMENCLATURA

❖ Benzeni monosostituiti

Gli alchilbenzeni monosostituiti sono denominati come derivati del benzene.



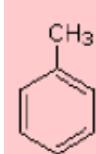
Clorobenzene

Bromobenzene

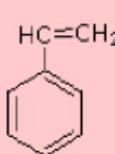
Etilbenzene

Nitrobenzene

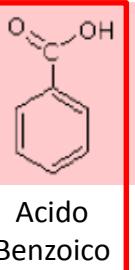
Il sistema IUPAC, però, conserva alcuni nomi d'uso per diversi semplici alchilbenzeni monosostituiti:



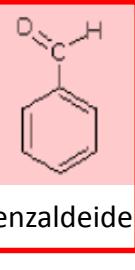
Toluene



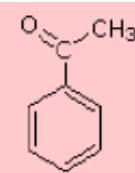
Stirene



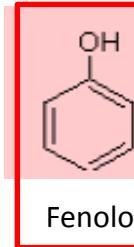
Acido Benzoico



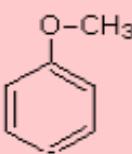
Benzaldeide



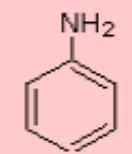
Acetofenone



Fenolo



Anisolo



Anilina

Fenil-ammina
(o amminobenzene)

Metil-
benzene

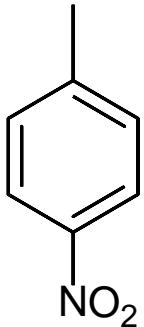
Fenil-
etene

Fenil-
etanone

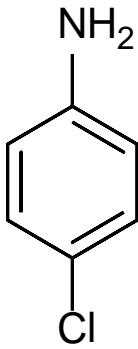
Metossi-benzene
(o fenilmetiletere)

❖ Benzeni disostituiti e polisostituiti

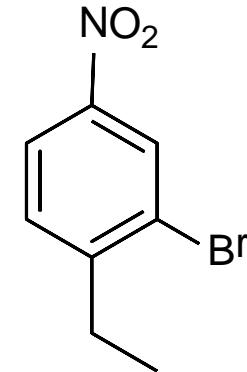
I sostituenti sono numerati in ordine alfabetico, tranne nel caso di sostituenti su fenolo, acido benzoico e benzaldeide.



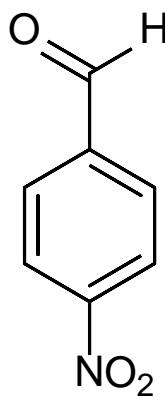
1-metil-4-nitro-benzene



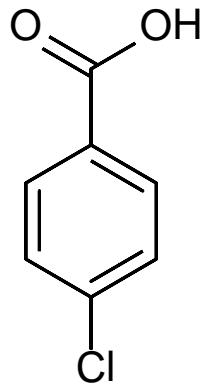
1-ammino-4-clorobenzene



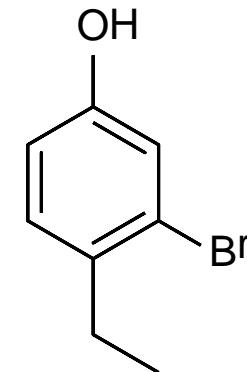
2-bromo-1-etil-4-nitrobenzene



4-nitro-benzaldeide



Acido 4-clorobenzoico

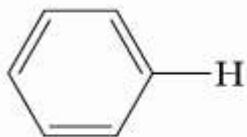


3-bromo-4-etil-fenolo

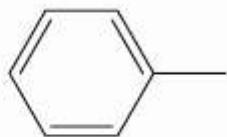
I sostituenti possono essere localizzati usando i prefissi **orto** (1,2-), **meta** (1,3-) e **para** (1,4-)



I più Comuni Gruppi Sostituenti Contenenti l'Anello Aromatico a 6 Atomi di Carbonio sono:

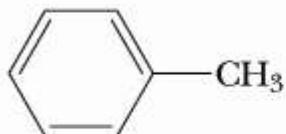


Benzene

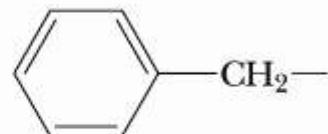


Gruppo fenilico (Ph)

Il gruppo sostituente derivato per perdita di un H dal benzene si chiama FENILE (Ph)



Toluene



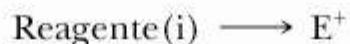
Gruppo benzilico (Bn)

Il gruppo sostituente derivato per perdita di un H dal gruppo metile del toluene si chiama BENZILE (Bn)

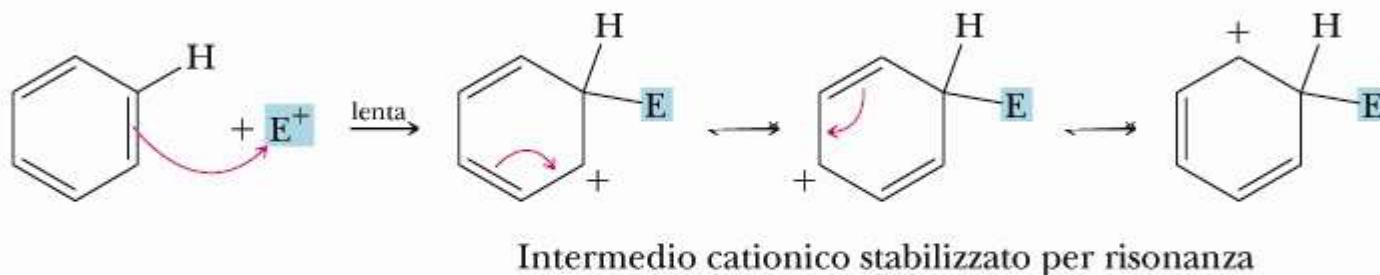
SOSTITUZIONE ELETROFILA AROMATICA

Per sostituzione eletrofila aromatico si intende la sostituzione di un atomo di idrogeno di un composto aromatico con un elettrofilo

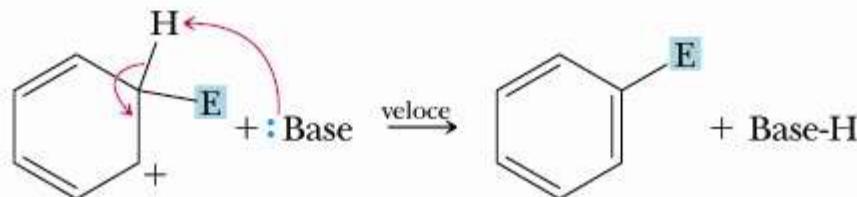
Stadio 1: Generazione dell'elettrofilo:

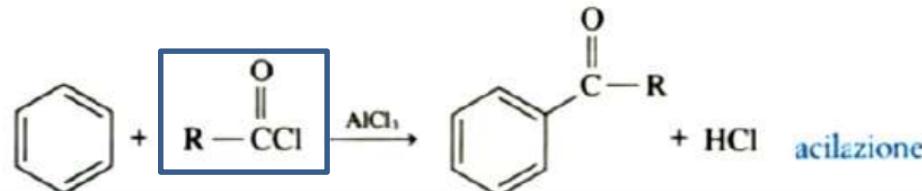
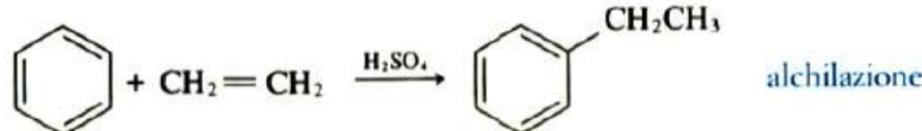
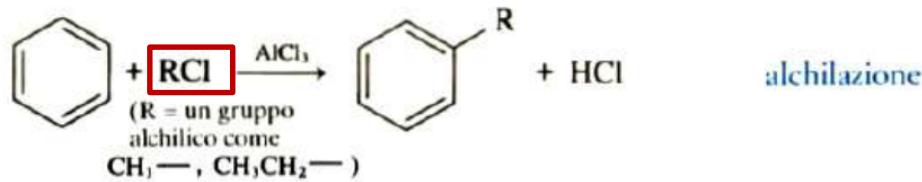
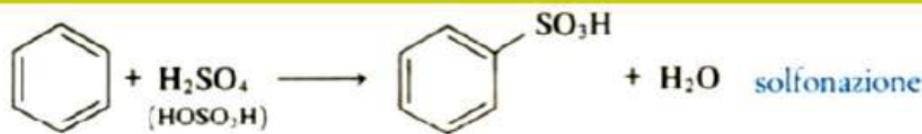
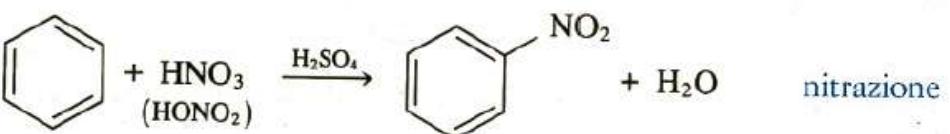
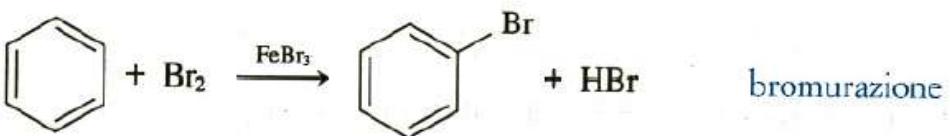
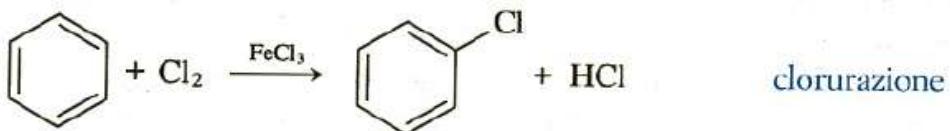


Stadio 2: Attacco dell'eletrofilo all'anello aromatico per dare un intermedio cationico stabilizzato per risonanza:



Stadio 3: Trasferimento di un protone ad una base per rigenerare l'anello aromatico:





Alogenuro alchilico:

Composto contenente un atomo di alogeno legato covalentemente ad un gruppo alchilico

Alogenuro acilico:

Derivato di un acido carbossilico nel quale l'OH è stato sostituito da un alogeno

CATALIZZATORI E SPECIE ELETTROFILE

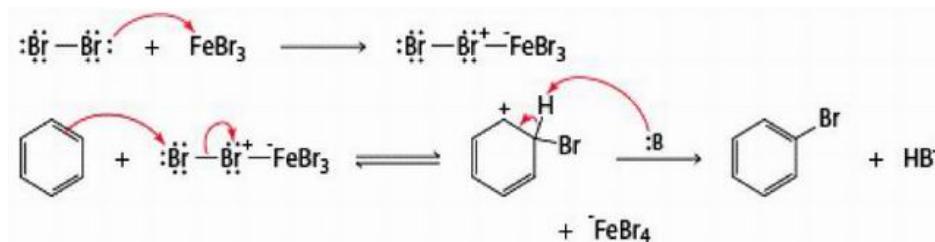
I catalizzatori più utilizzati sono gli acidi di Lewis. In particolare:

- per le alogenazioni viene utilizzato l'alogenuro ferrico (per es. per una bromurazione si utilizzerà bromuro ferrico)
- per la solfonazione non è necessario alcun catalizzatore
- per l'alchilazione in genere viene utilizzato AlCl_3 quando il reagente è un alogenuro alchilico; acido solforico quando il reagente è un alchene
- per le acilazioni è comunemente utilizzato AlCl_3 (tricloruro di alluminio)

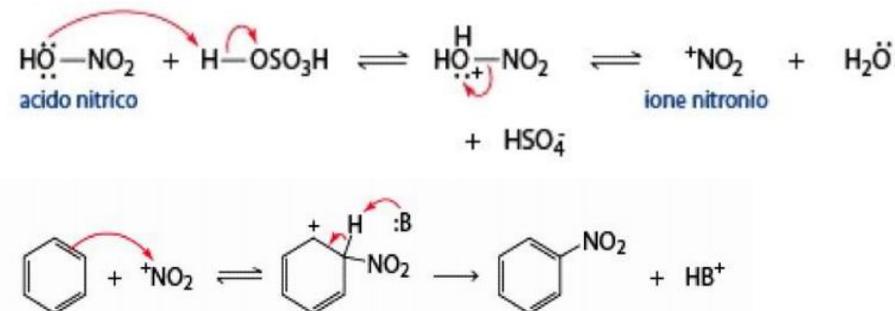
specie elettrofila E^+
HSO_3^+
NO_2^+
Cl^+
R^+
$\text{R}-\text{CO}^+$

Generazione della specie elettrofila

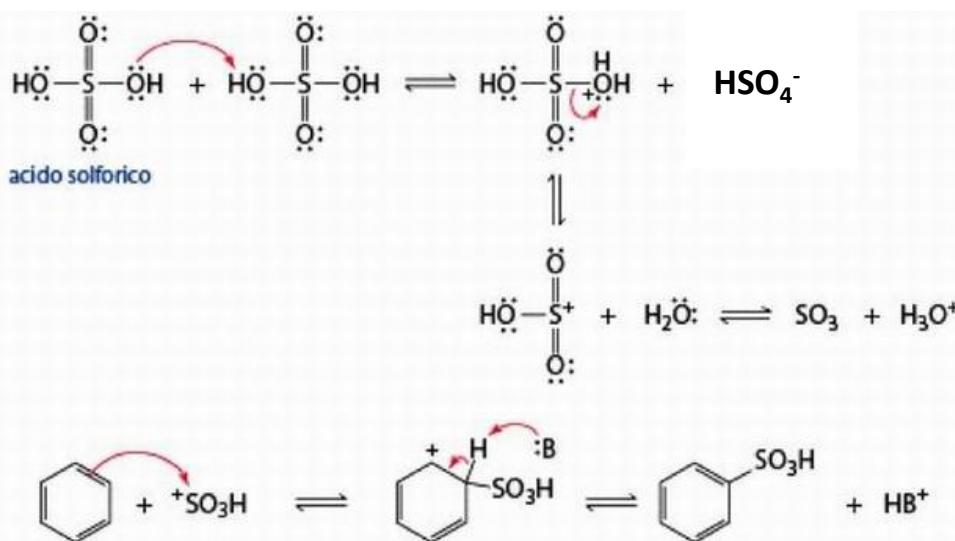
Alogenazione



Nitrazione

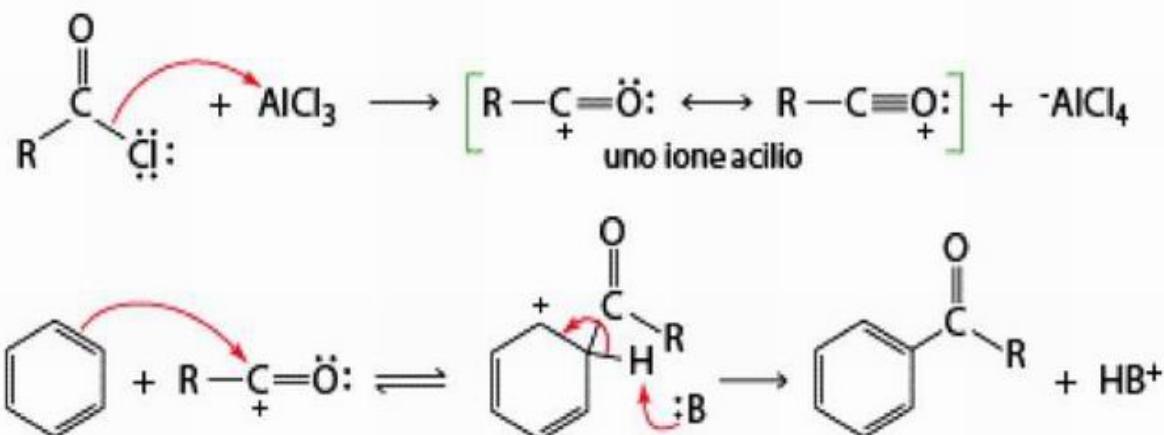


Solfonazione

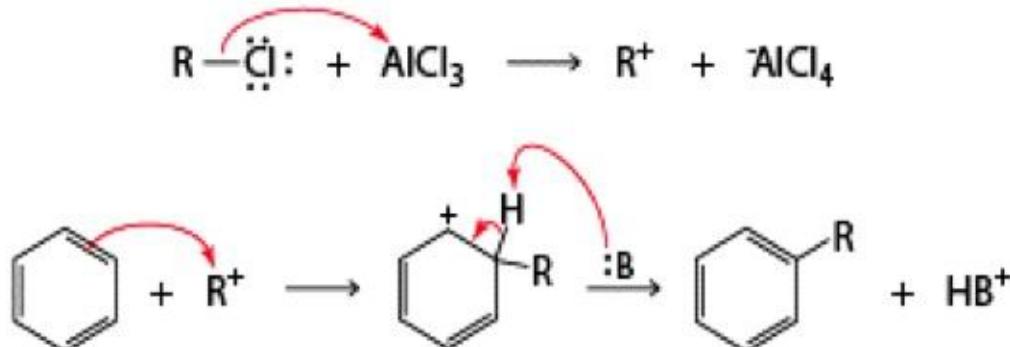


Generazione della specie elettrofila

Acilazione



Alchilazione



DISOSTITUZIONE E POLISOSTITUZIONE

- Nella sostituzione eletrofila aromatica di un benzene monosostituito:

- I sostituenti influenzano l'orientazione di nuovi gruppi. I sostituenti presenti su un anello benzenico possono essere classificati come orto-para orientanti o come meta-orientanti.
- I sostituenti influenzano la velocità di una ulteriore sostituzione. I gruppi su un anello benzenico possono essere classificati come attivanti o disattivanti rispetto ad un'ulteriore sostituzione.

TABELLA 9.1 Effetto dei sostituenti su un'ulteriore sostituzione eletrofila aromatica

Orto-para orientanti	fortemente attivanti	$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$-\ddot{\text{N}}\text{HR}$	$-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$	$-\ddot{\text{O}}\text{H}$	$-\ddot{\text{O}}\text{R}$
	moderatamente attivanti	$-\ddot{\text{N}}\text{HCR}$	$-\ddot{\text{N}}\text{HCAr}$	$-\ddot{\text{O}}\text{CR}$	$-\ddot{\text{O}}\text{CAr}$	
debolmente attivanti	$-\text{R}$					
debolmente disattivanti	$-\text{F}$	$-\text{Cl}$	$-\text{Br}$	$-\text{I}$		
Meta' orientanti						
moderatamente disattivanti	$-\text{CH}$	$-\text{CR}$	$-\text{COH}$	$-\text{COR}$	$-\text{CNH}_2$	$-\text{SOH}$
fortemente disattivanti	$-\text{NO}_2$	$-\text{NH}_3^+$	$-\text{CF}_3$	$-\text{CCl}_3$		

Importanza relativa nell'influenzare l'ulteriore sostituzione

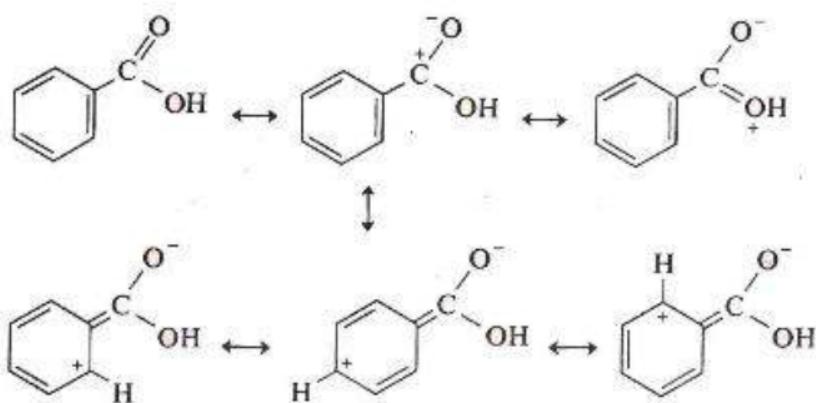
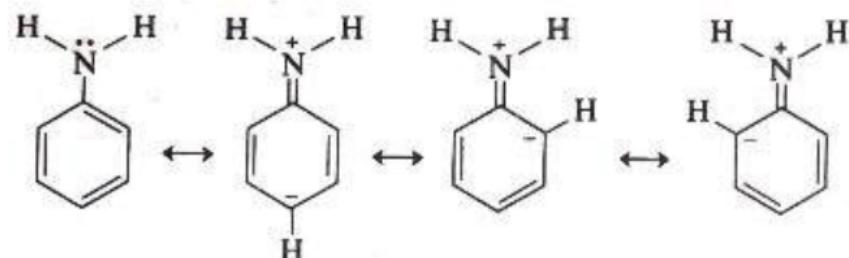
- I gruppi alchilici, i gruppi fenilici e i sostituenti nei quali l'atomo legato all'anello ha una coppia non condivisa di elettroni sono orto-para orientanti.
- Eccetto gli alogeni (che sono deboli disattivanti), tutti i gruppi orto-para orientanti sono attivanti verso un'ulteriore sostituzione.
- Tutti i gruppi meta' orientanti hanno una carica positiva, parziale o intera, sull'atomo legato all'anello.

- Nel caso di un benzene disostituito:

- Se vi sono un gruppo orto-para orientante e uno meta' orientante vince sempre quello orto-para orientante.
- Se vi sono due gruppi orto-para orientanti o due gruppi meta' orientanti vince quello più attivante.

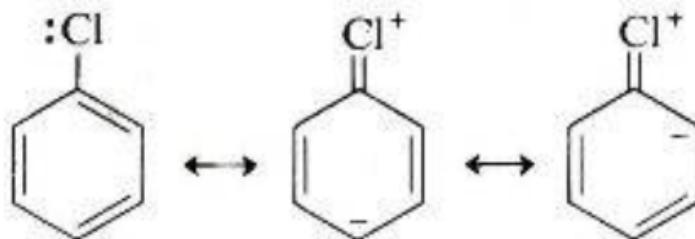
Effetto induttivo e di risonanza

Effetto di risonanza, doppietto solitario dell'azoto parzialmente delocalizzato nell'anello aromatico



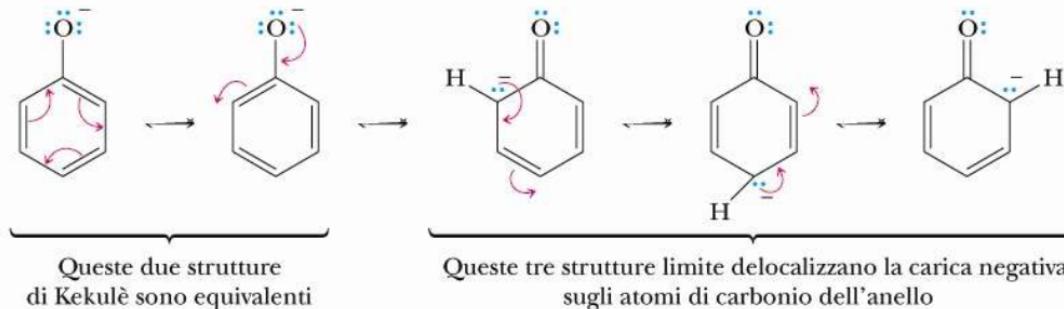
Effetto induttivo, l'elettronegatività del gruppo COOH disattiva l'anello

Negli alogeno-benzeni effetto induttivo e di risonanza si annullano quasi completamente. Prevale un leggero effetto di risonanza che orienta una seconda sostituzione in posizione *ortho*-*para*

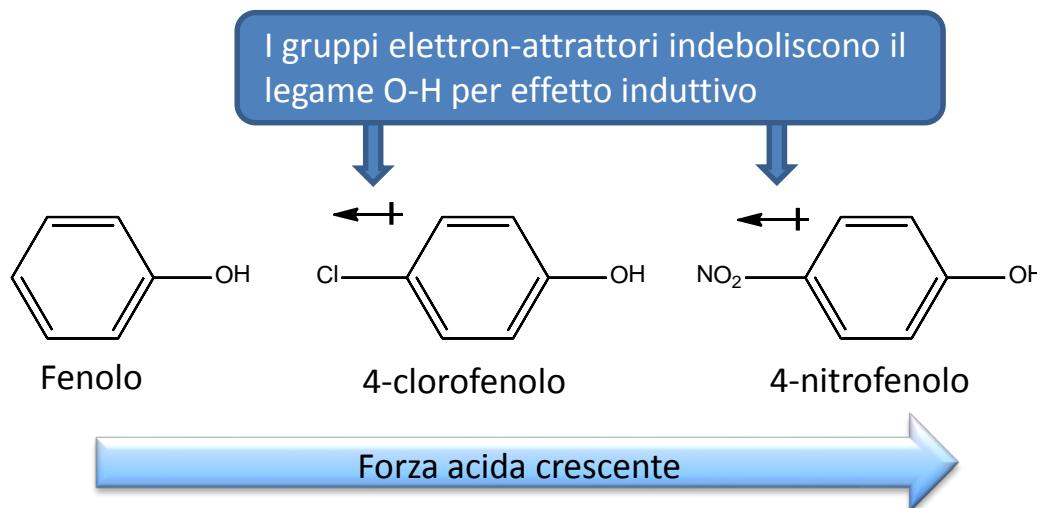


FENOLI E ACIDITÀ'

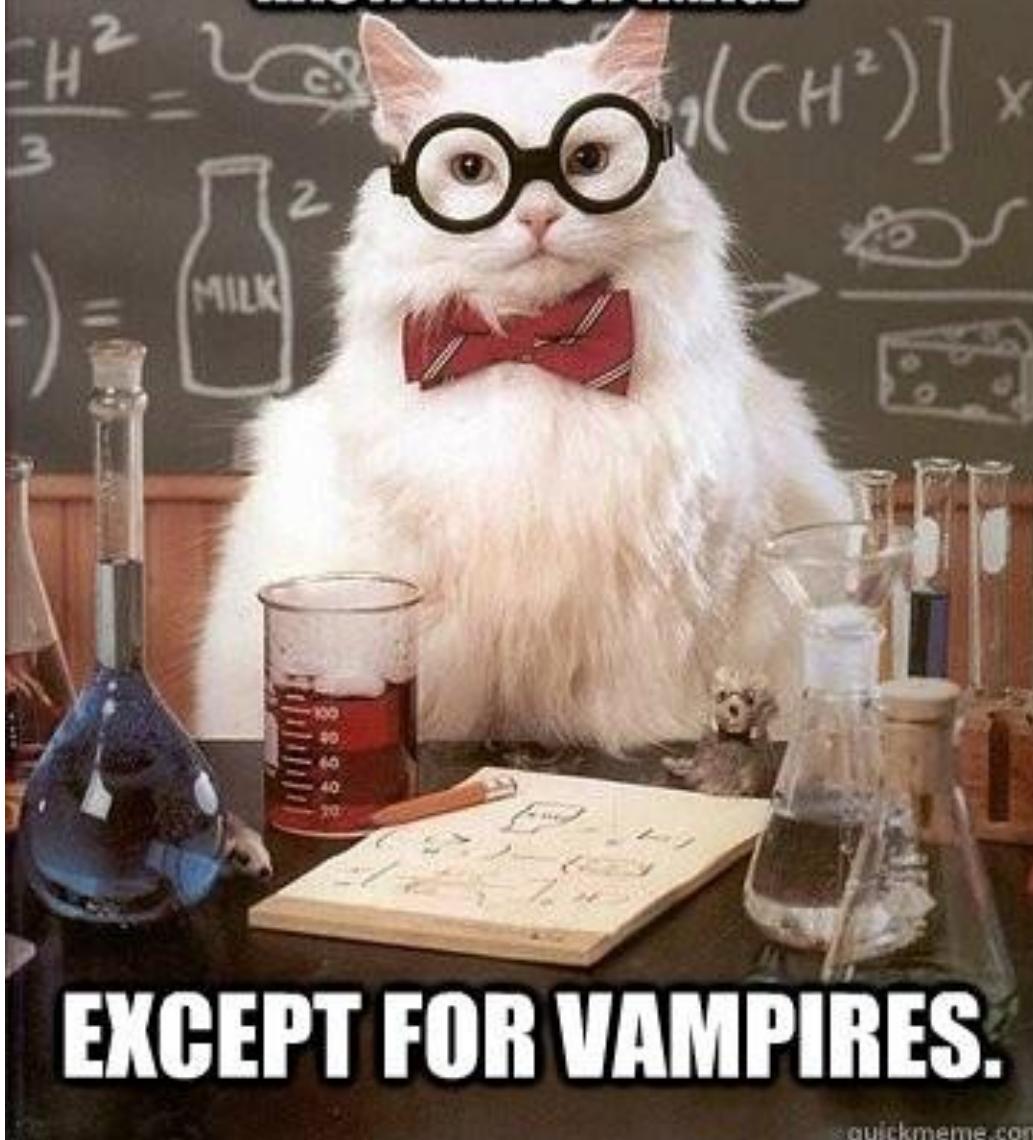
La maggiore acidità dei fenoli rispetto agli alcoli deriva dalla maggiore stabilizzazione dello ione fenossido rispetto all'alcossido. La carica negativa sullo ione fenossido è delocalizzata per risonanza.



Nelle due strutture a sinistra, la carica negativa è posta sull'ossigeno, mentre le tre strutture sulla destra portano la carica negativa nelle posizioni orto e para dell'anello. Così, nell'ibrido di risonanza, la carica negativa dello ione fenossido è delocalizzata su 4 atomi: ciò stabilizza lo ione fenossido rispetto ad uno ione alcossido per il quale nessuna delocalizzazione è possibile



**IF THERE'S ONE THING YOU LEARN FROM
ENANTIOMERS, IT'S THAT EVERYTHING
HAS A MIRROR IMAGE**



EXCEPT FOR VAMPIRES.

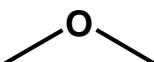
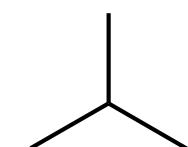
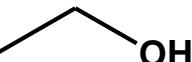
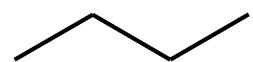
ISOMERI
composti differenti con
la stessa formula bruta

*diversa formula
di costituzione*

*uguale formula
di costituzione*

ISOMERI DI COSTITUZIONE
isomeri con un ordine diverso con
cui sono legati gli atomi nelle
molecole

STEREOISOMERI
isomeri con uguale formula di
costituzione, ma con una **differente**
disposizione spaziale degli atomi o
gruppi che li compongono



ENANTIOMERI
stereoisomeri che sono l'uno
l'immagine speculare dell'altro

DIASTEREOISOMERI
stereoisomeri che **non** sono
l'uno l'immagine speculare
dell'altro

Concetto di chiralità

Qualunque oggetto (e quindi qualunque molecola) ha un'immagine speculare (con l'eccezione dei vampiri).

Alcuni oggetti sono **identici (sovrapponibili)** alla propria immagine speculare.



Oggetti /molecole ACHIRALI

Altri oggetti **non** sono **identici (sovrapponibili)** alla propria immagine speculare.



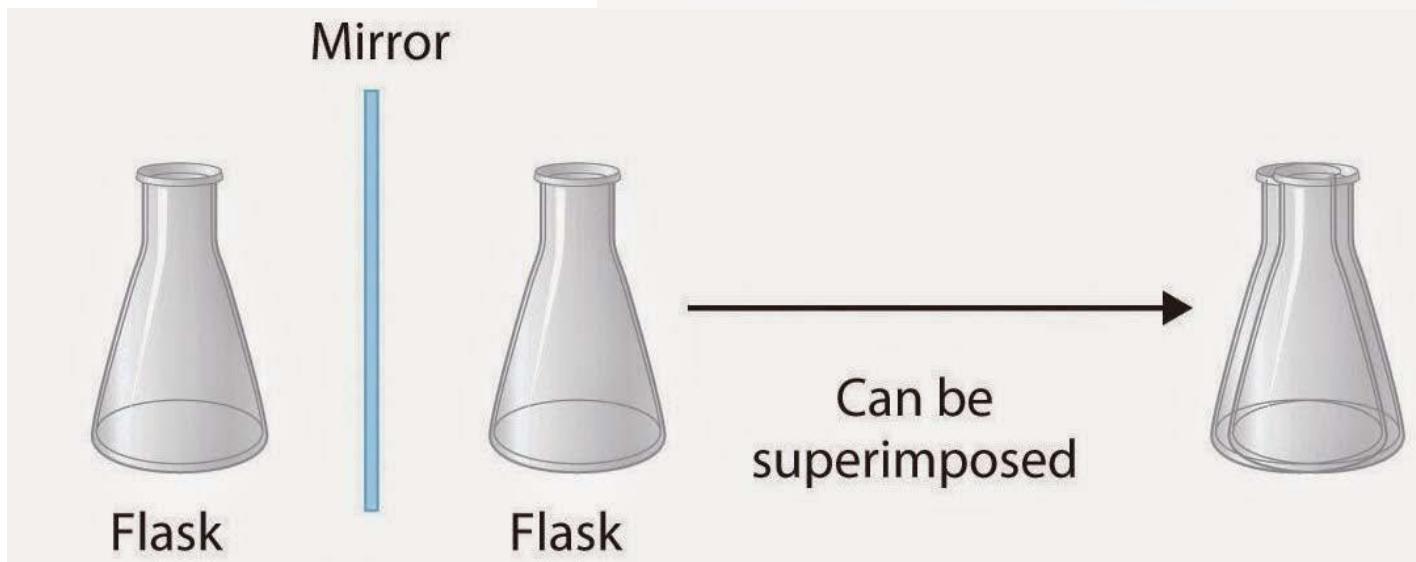
Oggetti /molecole CHIRALI

Le **immagini speculari non sovrapponibili** di una molecola CHIRALE vengono chiamate **ENANTIOMERI**.

La presenza di **un piano di simmetria** è **condizione sufficiente** affinché un oggetto (o una molecola) sia **ACHIRALE**.



CHIRAL OBJECTS

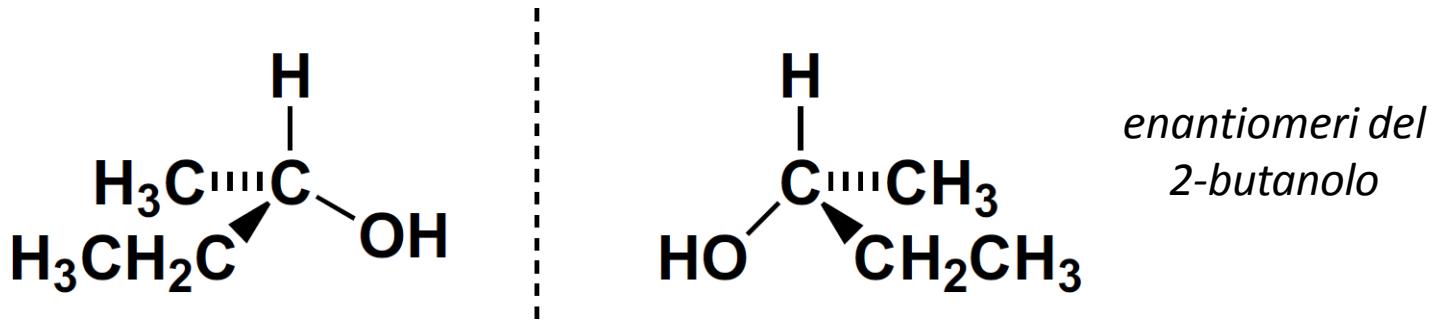


ACHIRAL OBJECTS

Quando una molecola è chirale?

La più comune causa di chiralità è la presenza di un **centro stereogenico** (o **stereocentro**).

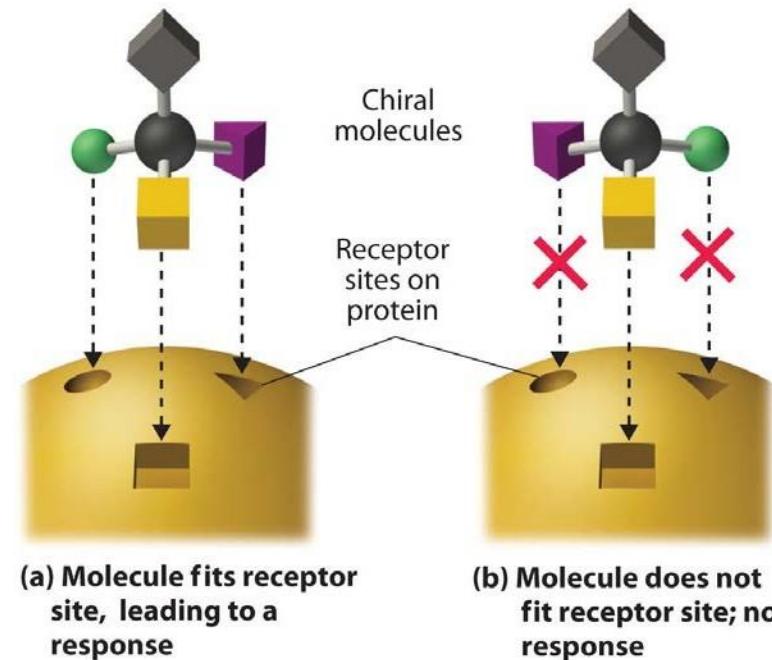
Uno stereocentro è un atomo di carbonio **tetraedrico recante 4 sostituenti diversi**.



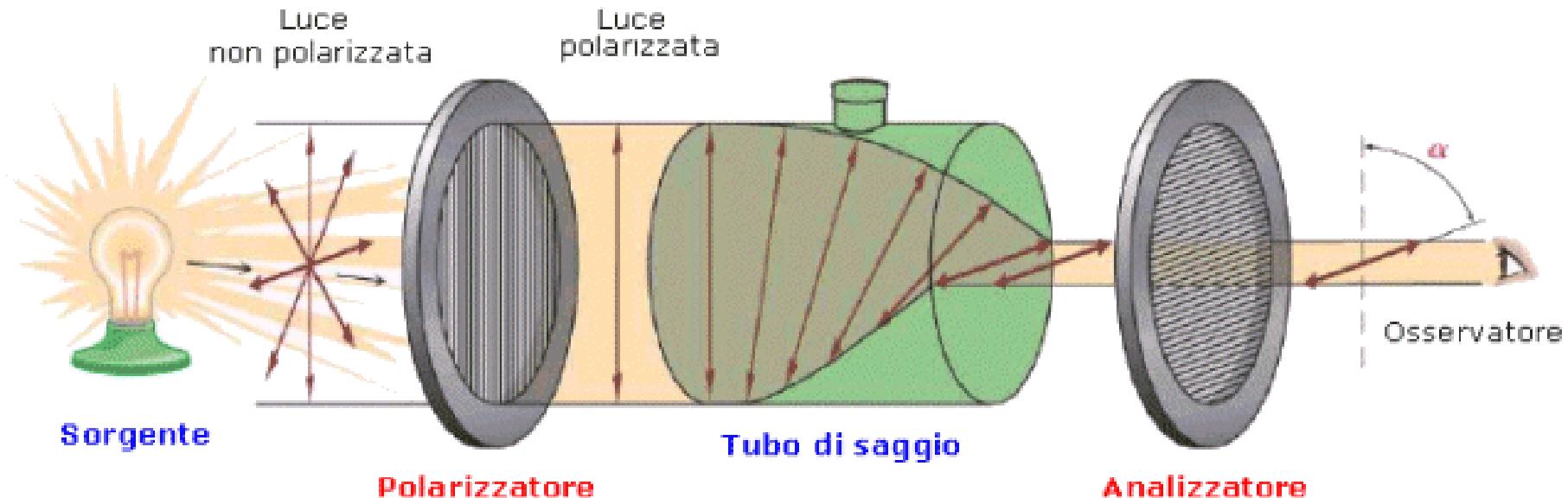
Basta che 2 dei 4 sostituenti ad un carbonio tetraedrico siano uguali per avere un piano di simmetria, quindi una molecola achirale.

Due **enantiomeri hanno in comune quasi tutte le proprietà fisiche**: solubilità, punto di fusione, punto di ebollizione, pKa ...

Danno **identici spettri con le comuni tecniche di analisi strumentale**. Hanno identico comportamento cromatografico.



Attività ottica



Ciascun enantiomero, preso separatamente dall'altro, è in grado di ruotare un piano di luce polarizzata ed è perciò detto **otticamente attivo**.

Due enantiomeri ruotano il piano della luce polarizzata di un angolo identico, ma in direzioni opposte.

Due enantiomeri possono essere identificati tramite il segno del potere ottico rotatorio.

(+) → destrogiro (D) ruota verso destra il piano della luce polarizzata

(-) → levogiro (L) ruota verso sinistra il piano della luce polarizzata

Miscele di enantiomeri

Cosa succede se ho una miscela di due enantiomeri? Si possono presentare due casi:

A) I due enantiomeri sono presenti in uguale quantità

In tal caso si dice che si ha un racemo. La rotazione specifica è nulla, come per una sostanza achirale:

Una racemo ha in generale le stesse proprietà fisiche dei singoli enantiomeri.

B) I due enantiomeri sono presenti in diverse quantità

In tal caso la miscela è ancora otticamente attiva, ma il potere ottico rotatorio specifico sarà più basso, in valore assoluto, rispetto a quello di un enantiomero puro.

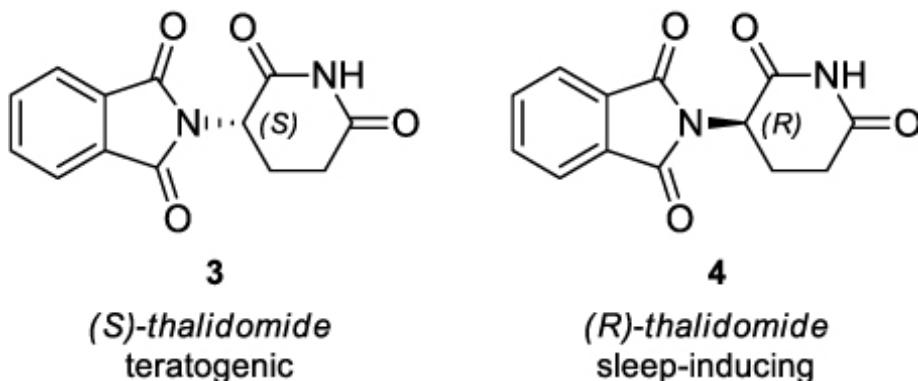
Dal potere ottico rotatorio specifico è possibile ricavare la proporzione dei due enantiomeri.

Enantiomeri e profumi

Nel 1971 viene ufficialmente riconosciuto che gli enantiomeri di alcune molecole possono differire nel tipo di odore o nell'intensità.



Enantiomeri e azione farmacologica

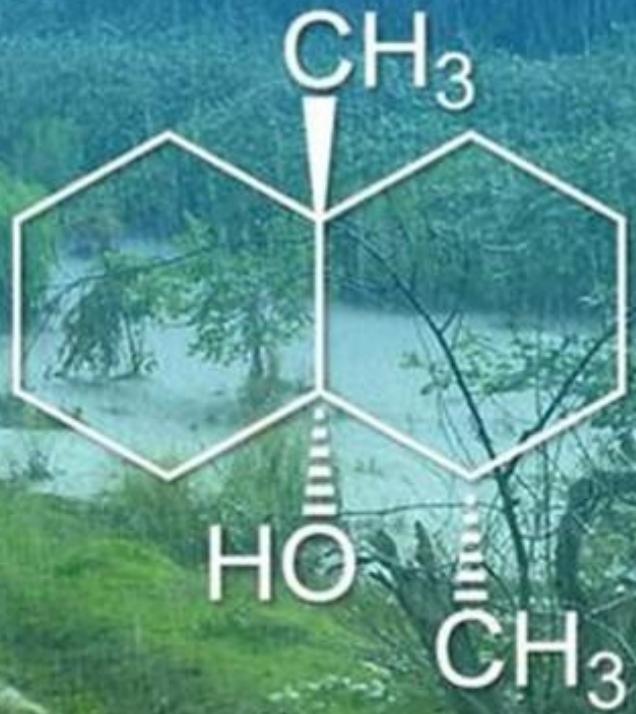


Tali comportamenti sono determinati da differenti interazioni con molecole chirali:

-) Enzimi (differenti attività farmacologiche)
-) Recettori del sapore, odore, ecc.

The smell of rain

“Geosmin has a distinct earthy flavor and aroma, and is responsible for the earthy taste of beets and a contributor to the scent (petrichor) in the air when rain falls after a dry spell of weather. It is produced by a type of Actinobacteria.”



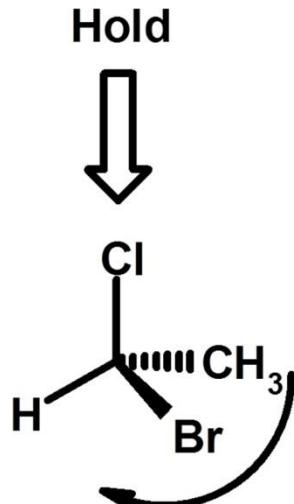
Proiezioni a cuneo e tratteggio

Nella **proiezione a cuneo e a tratteggio** i quattro sostituenti del carbonio si rappresentano:

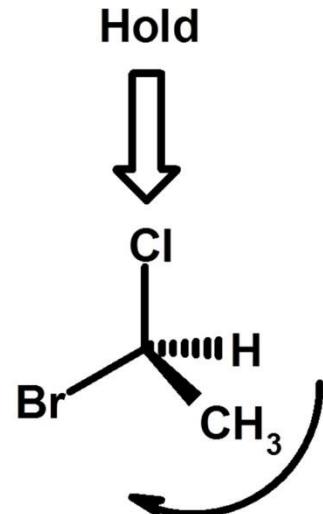
- a) due sul piano (segmento normale)
- b) uno avanti, intendendo verso l'osservatore (il cuneo pieno)
- c) uno dietro, intendendo dalla parte opposta del foglio (il tratteggio)

I due sostituenti fuori dal piano devono essere sistemati dalla stessa parte e nell'angolo più grande tra i due individuati dai segmenti sul piano.

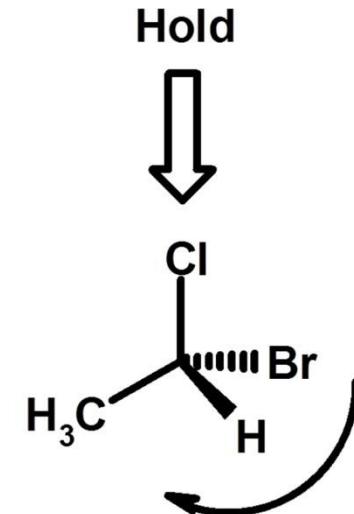
Diverse rappresentazioni dello stesso enantiomero: rotazione intorno ad un legame



is the
same as



is the
same as

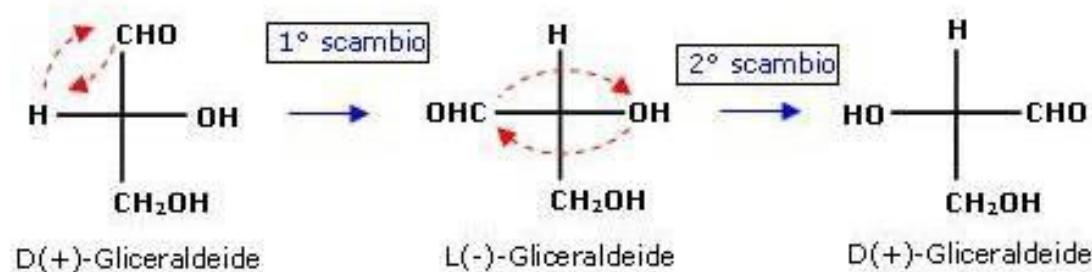


Proiezioni di Fischer

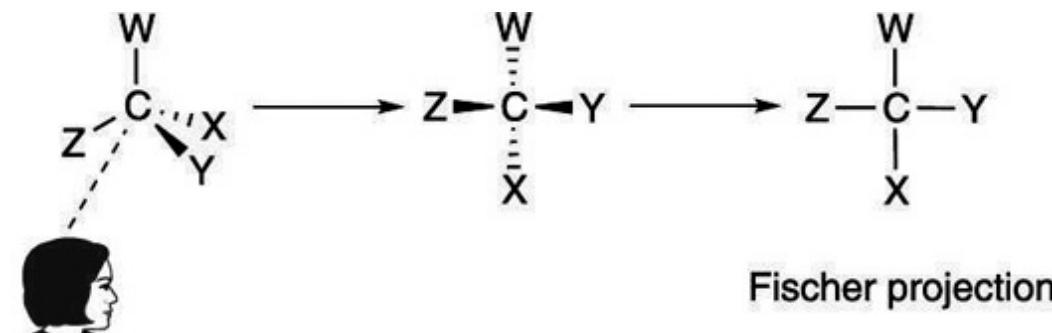
Nella **proiezione di Fischer** il tetraedro si rappresenta con una croce (croce di Fischer) in cui i sostituenti sulla linea orizzontale sono rivolti verso l'osservatore e quelli sulla linea verticale sono rivolti dalla parte opposta rispetto all'osservatore.

Un numero dispari di scambi di sostituente permette di rappresentare l'enantiomero (immagine speculare) della molecola di partenza.

Un numero pari di scambi di sostituente permette di rappresentare in modo diverso la stessa molecola di partenza.



Come passare da una rappresentazione cuneo-tratteggio ad una proiezione di Fischer



Configurazione assoluta

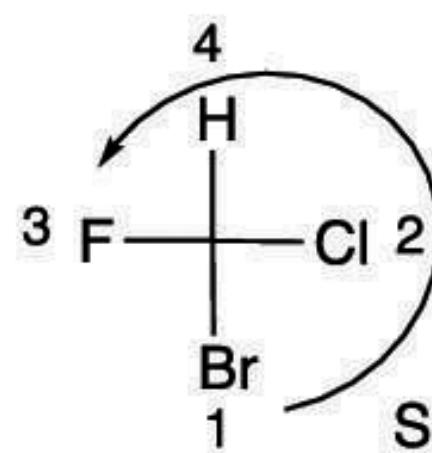
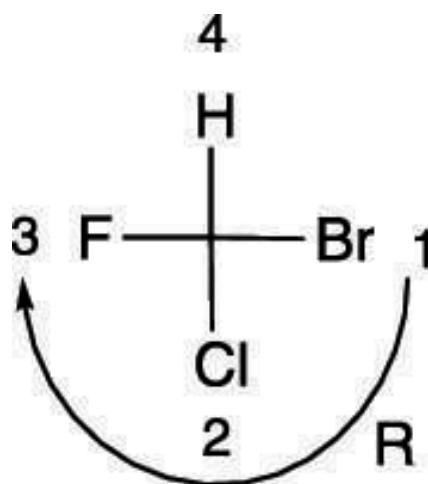
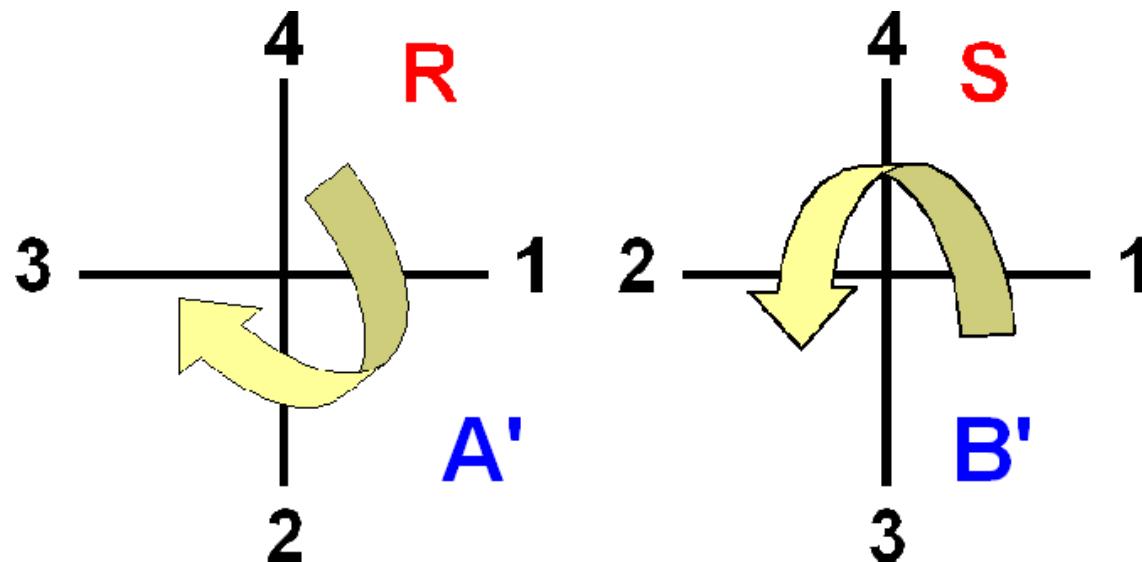
Per distinguere due enantiomeri, vengono usate le lettere *R* e *S* che sono riferite alla configurazione di uno stereocentro.

La configurazione *R* o *S* è assegnata allo stereocentro usando le regole di sequenza CIP [iniziali di Robert Sidney **Cahn** (1899–1981), Christopher Kelk **Ingold** (1893–1970), Vladimir **Prelog** (1906–1998)]

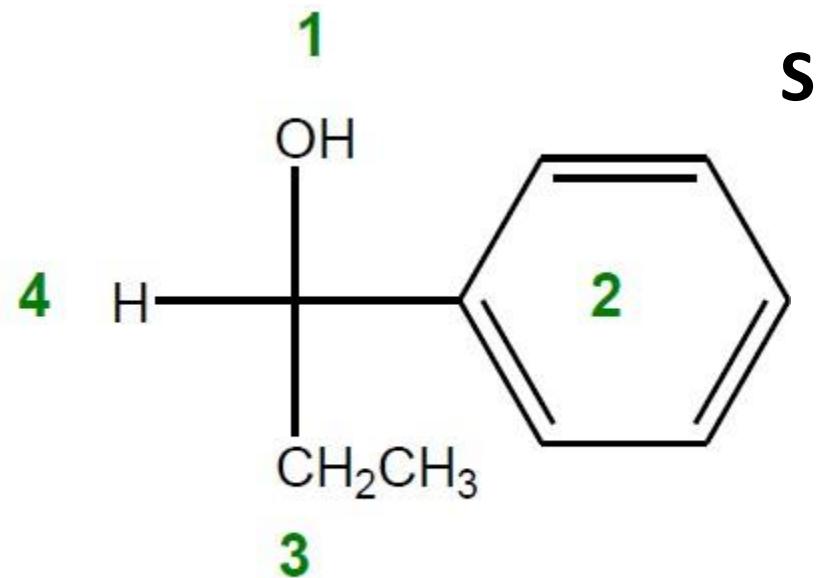
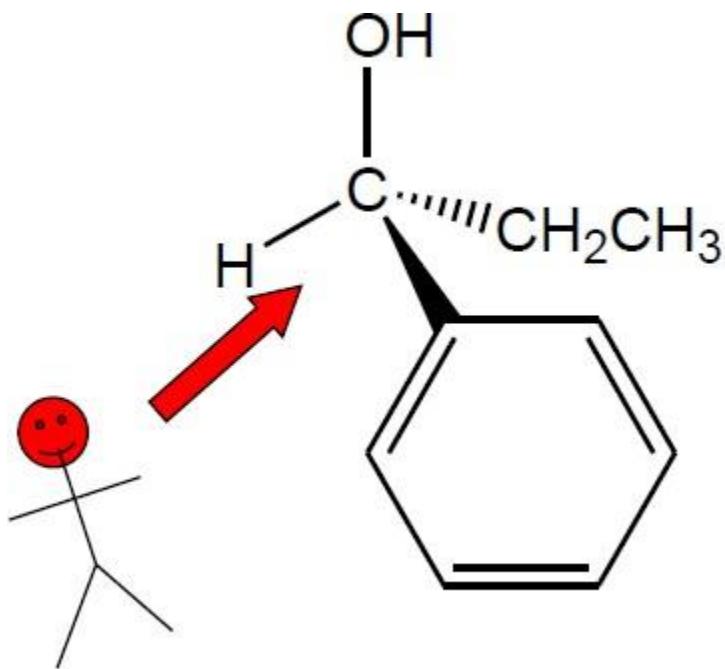
- 1) L'atomo legato al C* che ha numero atomico maggiore precede quello che ha numero atomico minore. Nel caso di isotopi, la massa atomica maggiore precede quella minore.
- 2) Se gli atomi direttamente legati sono gli stessi, si procede lungo le catene, atomo per atomo, finché non si raggiunge un punto in cui le catene sono diverse e si assegna la priorità seguendo quanto scritto al punto 1.
- 3) I doppi e i tripli legami vengono considerati come se ogni atomo legato in questo modo fosse raddoppiato o triplicato.

Per assegnare la configurazione assoluta si utilizzano le proiezioni di Fisher. Il sostituente a minore priorità (4) deve trovarsi sulla verticale. Una volta assegnata la priorità ai vari sostituenti si valuterà se la sequenza 1,2,3 procede in senso orario (*R* = Rectus) o antiorario (*S* = Sinister).

Configurazione assoluta



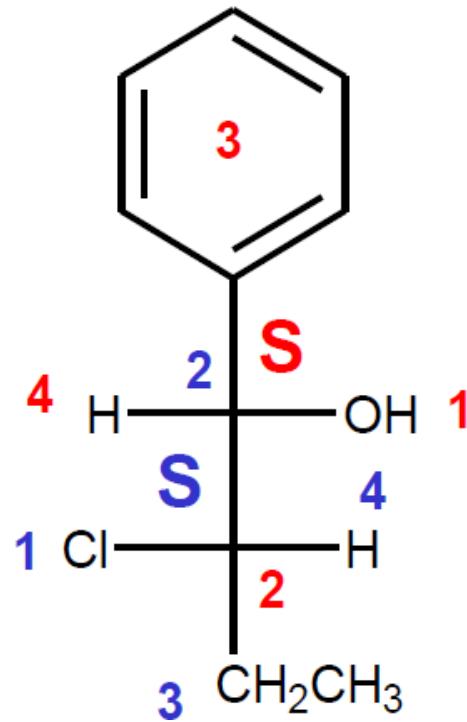
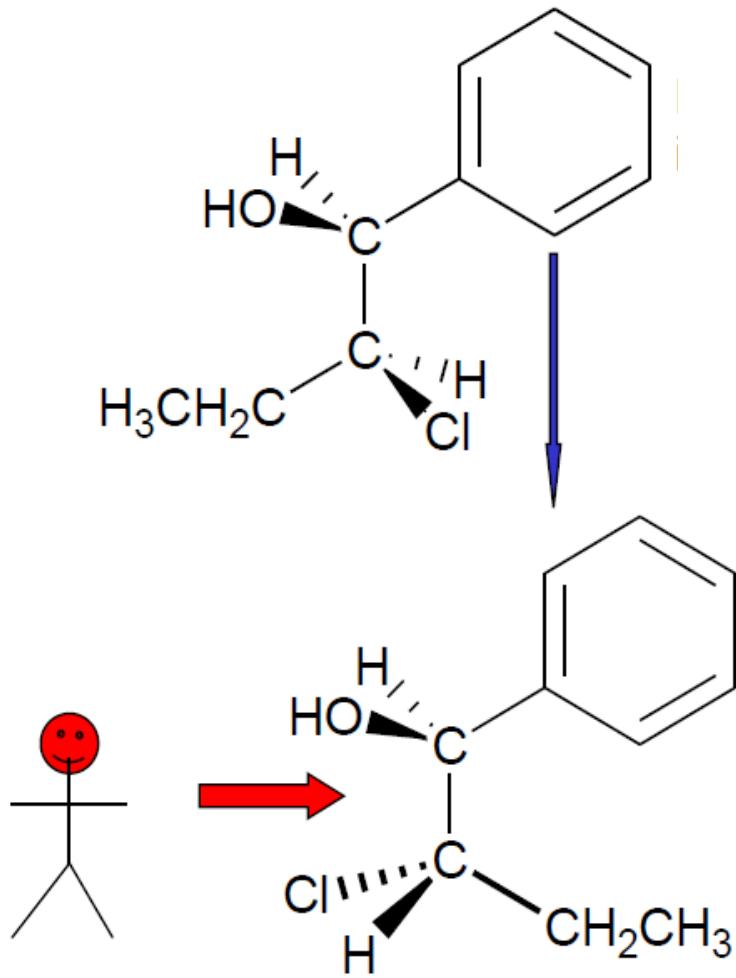
Esempio di utilizzo delle proiezioni di Fischer per stabilire la configurazione assoluta di uno stereocentro



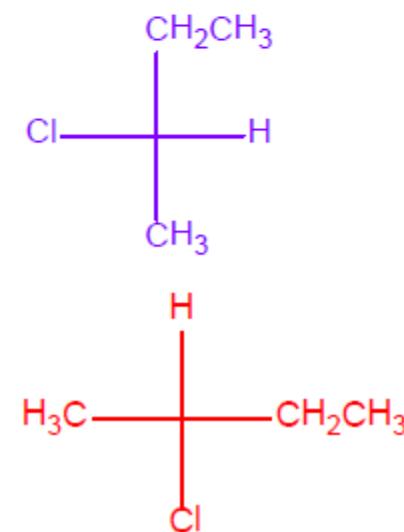
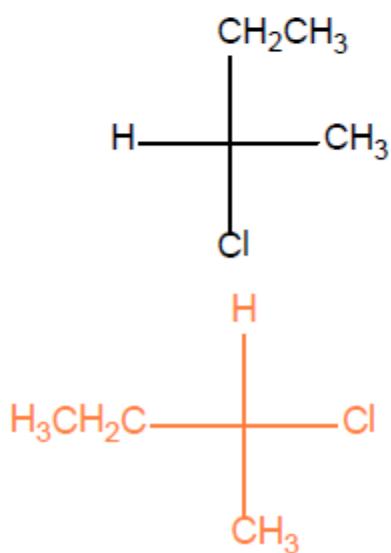
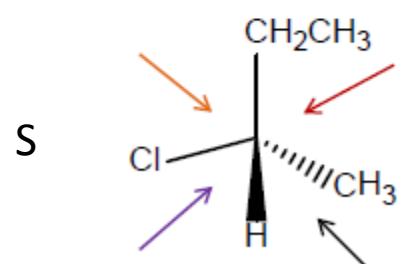
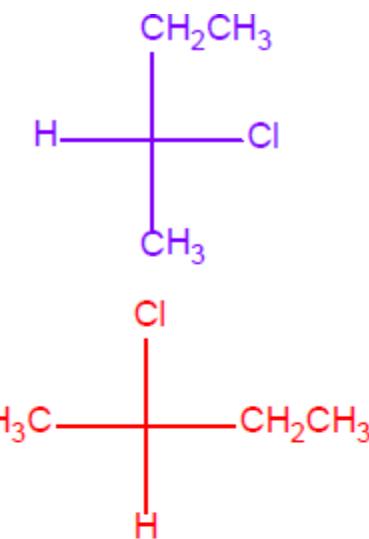
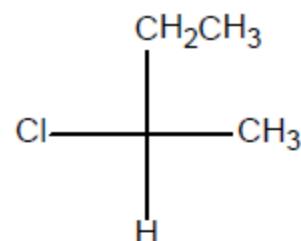
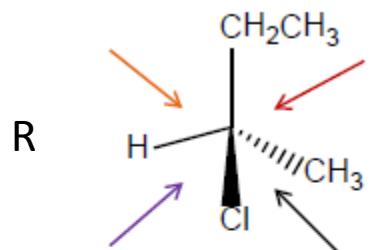
In questo caso il gruppo a priorità 4 si trova sull'asse orizzontale, diretto verso l'osservatore, quindi bisognerebbe effettuare scambi di sostituenti (in numero pari) facendo in modo che l'idrogeno si trovi sulla verticale.

Nella pratica è sufficiente utilizzare direttamente la proiezione qui rappresentata, ricordandosi però che la rotazione delle priorità va invertita.

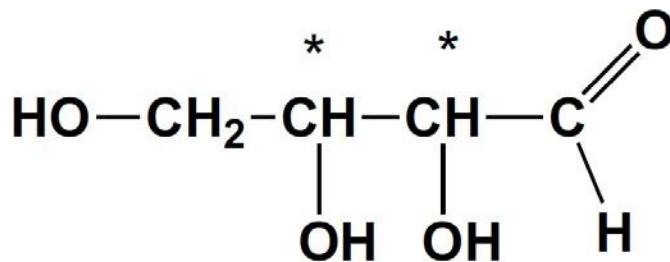
Esempio di utilizzo delle proiezioni di Fischer per stabilire la configurazione assoluta di uno stereocentro



Esempio di utilizzo delle proiezioni di Fischer per stabilire la configurazione assoluta di uno stereocentro



Molecole con più stereocentri



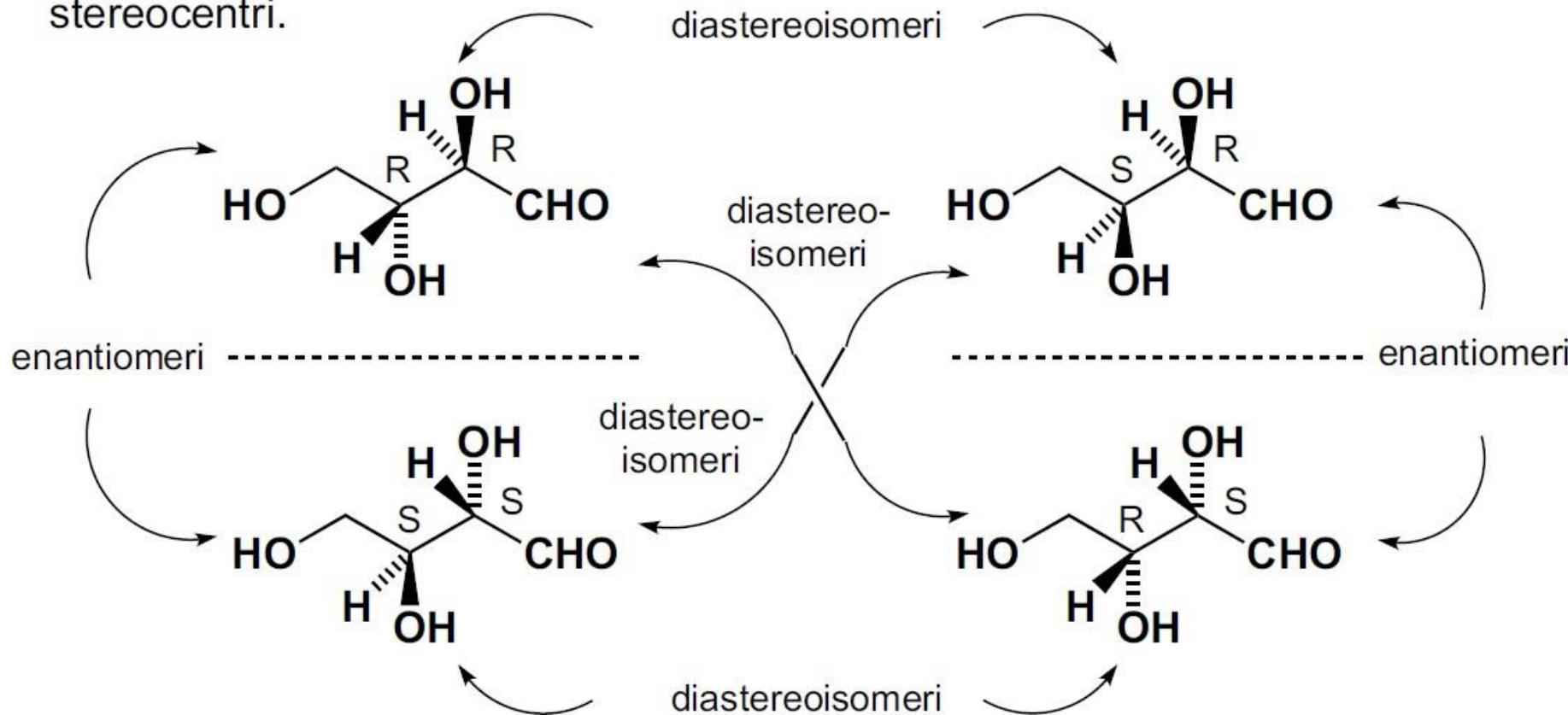
2,3,4-Triidrossibutanale

stereocentri.

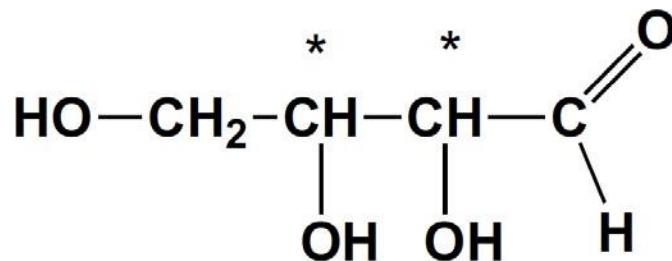
Ogni centro stereogenico può avere 2 configurazioni.
Le combinazioni possibili saranno perciò 4:

2R,3R 2R,3S 2S,3R 2S,3S

In generale, il numero degli stereoisomeri è pari a 2^n dove n è il numero di stereocentri.



Molecole con più stereocentri



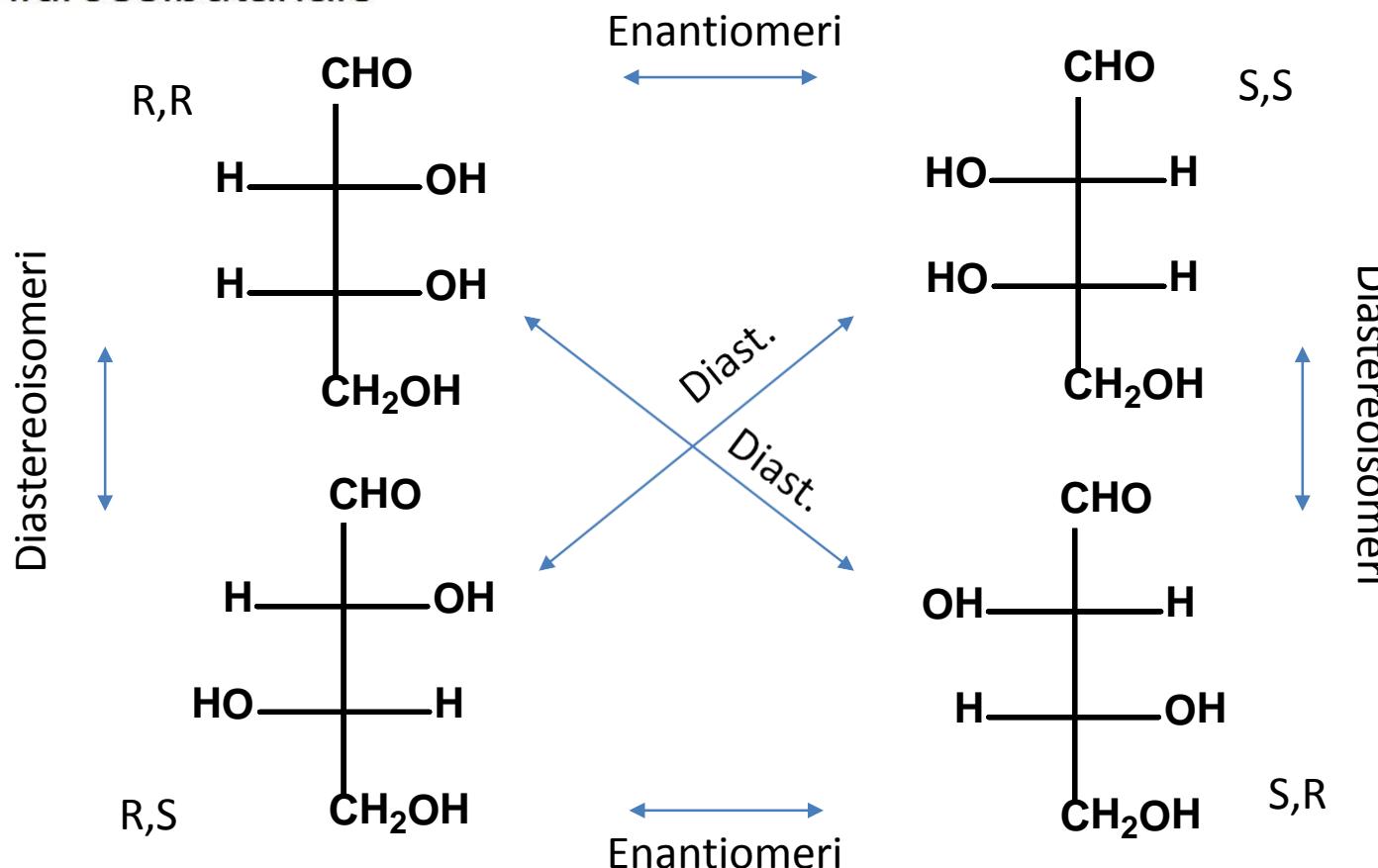
2,3,4-Triidrossibutanale

Ogni centro stereogenico può avere 2 configurazioni.

Le combinazioni possibili saranno perciò 4:

2R,3R 2R,3S 2S,3R 2S,3S

In generale, il numero degli stereoisomeri è pari a 2^n
dove n è il numero di stereocentri.



Il concetto di diastereoisomero

Le molecole che hanno tutti i centri di chiralità di **configurazione opposta** sono **enantiomeri (RR-SS, RS-SR)**.

Le altre molecole sono tra loro **DIASTEREOISOMERI**

I diastereoisomeri sono molecole che **non sono una l'immagine speculare dell'altra.**

Hanno proprietà chimico-fisiche diverse, a differenza degli enantiomeri che hanno proprietà identiche.

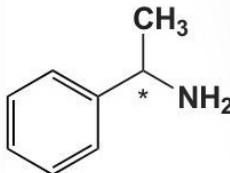
Risoluzione mediante Sali diastereoisomerici

Due enantiomeri hanno uguali proprietà fisiche e non possono essere separati per cristallizzazione, distillazione o cromatografia.

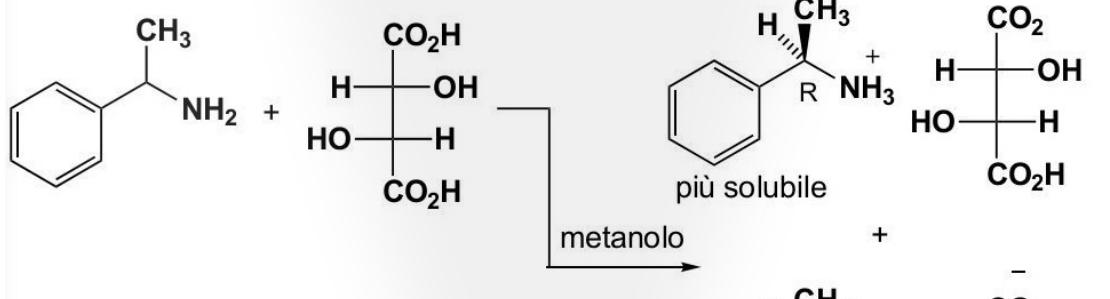
Al contrario due diastereoisomeri possono essere separati per cristallizzazione, distillazione o cromatografia.

La **risoluzione classica** consiste nel trasformare una coppia di enantiomeri in una coppia di diastereoisomeri, per reazione con un **agente risolvente**, cioè una sostanza **enantiometricamente pura** (in genere una sostanza naturale di basso costo).

RISOLUZIONE DELL' α -METILBENZILAMMINA

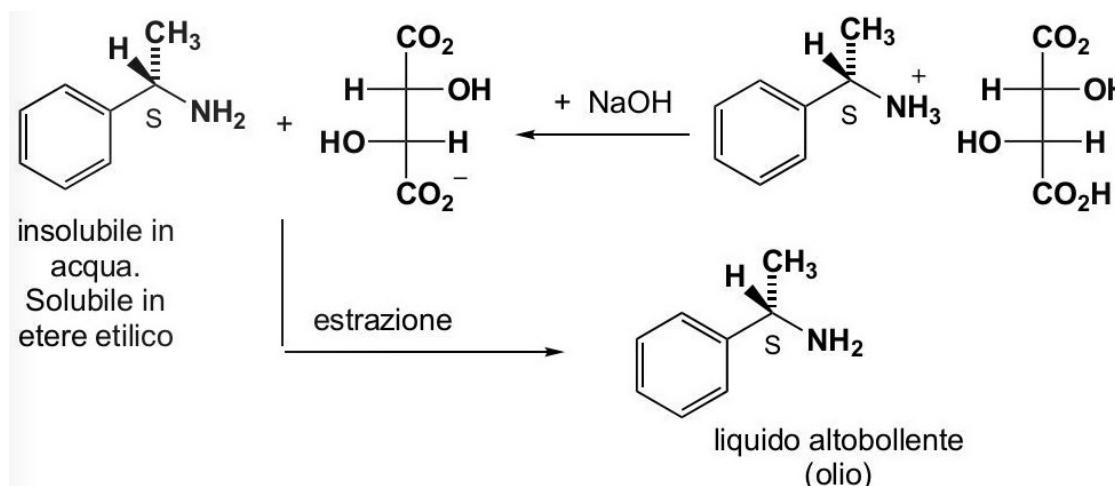


In questo caso faremo uso di un acido carbossilico chirale enantiomericamente puro, l'acido (+)-tartarico



Note

- A) Bisogna usare una stechiometria 1:1. Usando 2 equivalenti di ammina la situazione si complica: si possono formare ben tre sali doppi
- B) Per recuperare l'ammina risolta, bisogna impiegare almeno 2 equivalenti di NaOH. Il primo equivalente reagisce infatti con il secondo gruppo carbossilico dell'acido tartarico

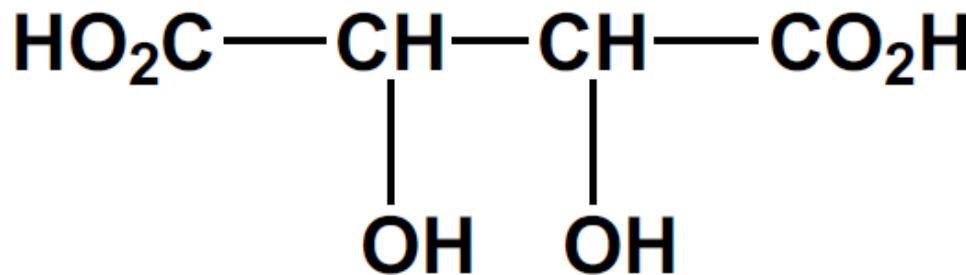


Centri stereogenici equivalenti

Esiste un caso in cui l'equazione:

n° stereoisomeri = 2^n (n = numero di stereocentri) non è rispettata.

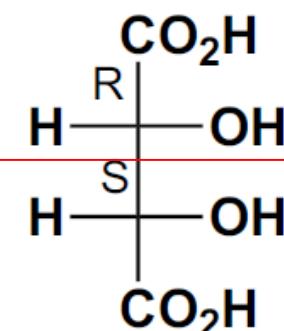
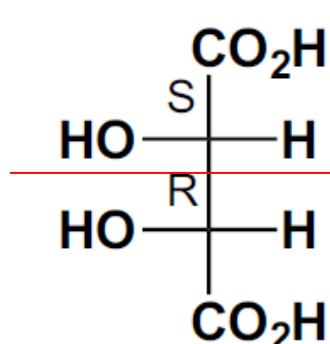
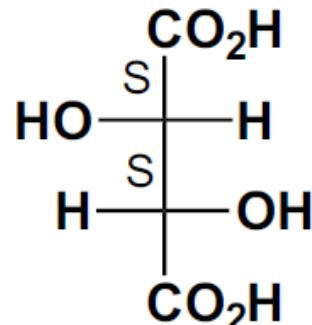
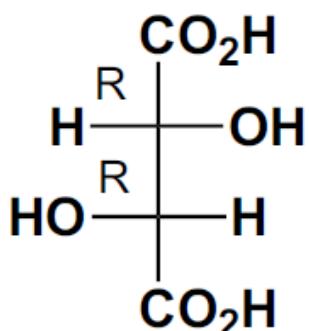
Ciò si verifica quando **due stereocentri sono equivalenti**, ovvero quando i 4 sostituenti diversi legati a ciascuno stereocentro sono gli stessi



Acido tartarico
(acido 2,3-didrossibutandioico)

Coppia di enantiomeri

C'è un piano di simmetria in questa coppia di molecole



Composti Meso

La coppia di stereoisomeri avente il piano di simmetria è composta da due immagini speculari. Tuttavia **la presenza del piano di simmetria le rende sovrapponibili**.

Questo significa che queste due molecole **sono identiche**, non sono enantiomeri!!

La coppia è in realtà **un composto solo**, che viene chiamato **MESO**.

Le attività ottiche uguali ed opposte associate a ciascun stereocentro presente nella molecola si annullano reciprocamente.



Nel complesso **un composto MESO è ACHIRALE**

Gli isomeri dell'acido tartarico non sono 4 (2^2) ma soltanto 3, perché la coppia meso è in realtà lo stesso isomero

3 isomeri di cui:

2 enantiomeri

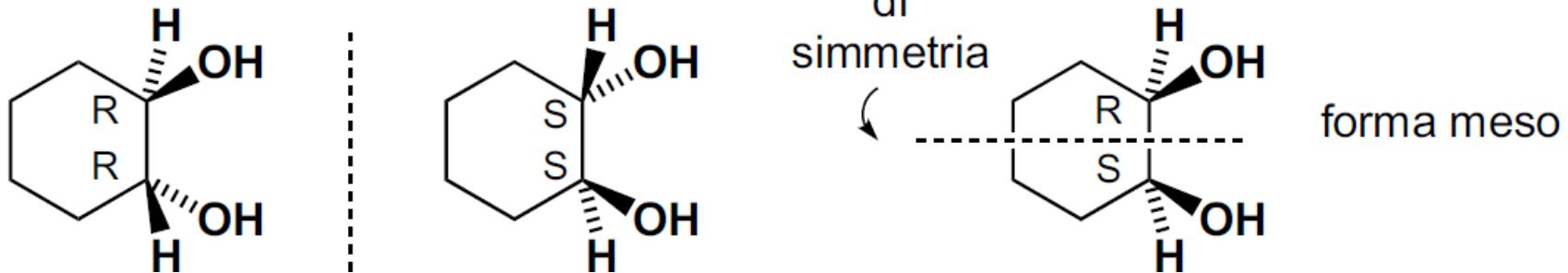
1 composto meso, che è diastereoisomero degli altri due

Molecole cicliche con più stereocentri

Caso dell'1,2-cicloesandiolo

anche qui abbiamo due centri stereogenici equivalenti. Avremo quindi una coppia di enantiomeri ed una forma meso.

piano
di
simmetria



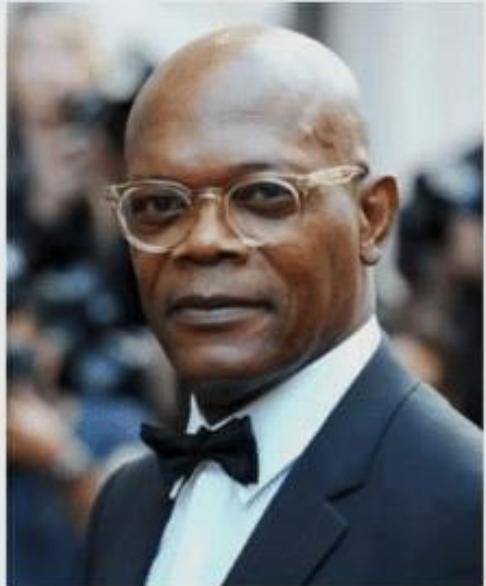
Molecole cicliche i cui sostituenti a maggiore priorità si trovano **dalla stessa parte** rispetto al piano dell'anello vengono anche dette **isomeri cis**.

Molecole cicliche i cui sostituenti a maggiore priorità si trovano **da parti opposte** rispetto al piano dell'anello vengono anche dette isomeri **trans**.

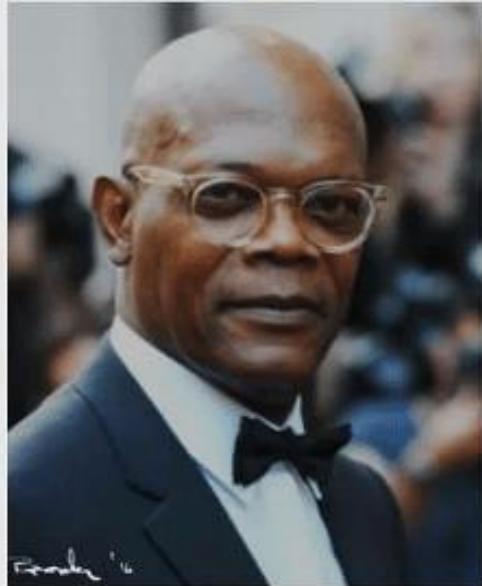
Chirale o meso?



Chirale o meso?



Samuel-L-Jackson

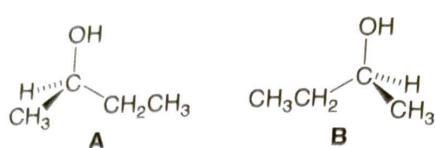


Samuel-D-Jackson



Come Designare un centro stereogenico come R o S

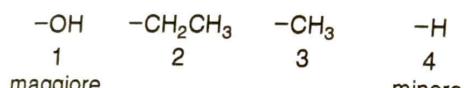
Esempio Identifica ciascun enantiomero come *R* o *S*.



I due enantiomeri del 2-butanolo

Stadio [1] Assegna le priorità da 1 a 4 a ciascun gruppo legato al centro stereogenico.

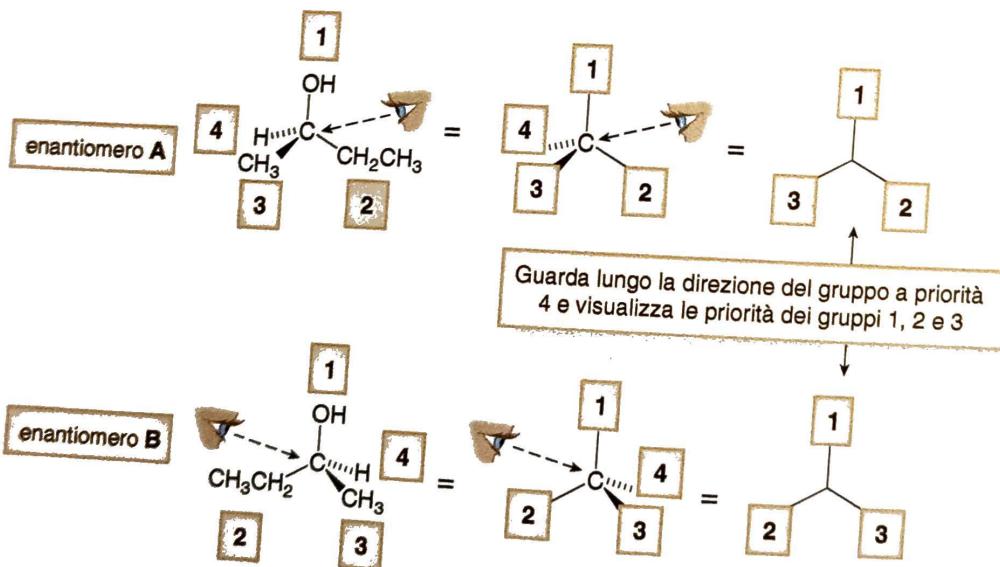
- Le priorità per i quattro gruppi attorno al centro stereogenico nel 2-butanolo sono state assegnate nella regola 2, nel Paragrafo 5.6.



Priorità decrescente

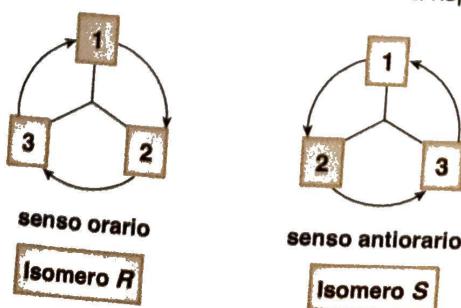
Stadio [2] Orienta la molecola in modo che il gruppo a priorità minore (4) si trovi lontano rispetto all'osservatore (perciò su un tratteggio) e visualizza le posizioni relative dei tre restanti gruppi (priorità 1, 2, 3).

- Per ciascun enantiomero del 2-butanolo osserva lo stereocentro dalla parte opposta rispetto al gruppo a minor priorità, disegnato sotto il piano, lungo la direzione del legame C-H.

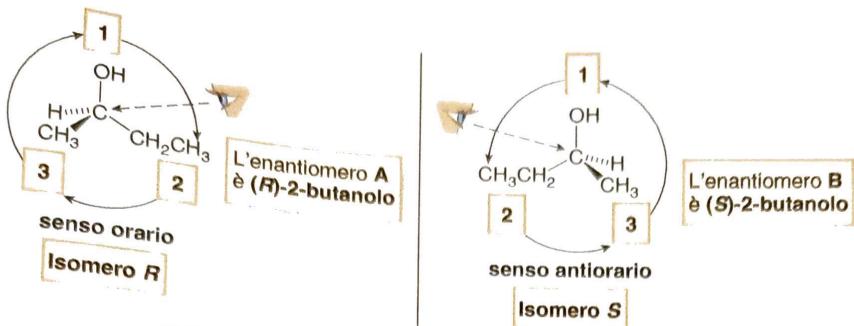


Stadio [3] Traccia un cerchio dalla priorità $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$

- Se tracciando il cerchio si procede in senso **orario** (verso destra rispetto alle 12), l'isomero è chiamato **R**.
 - Se tracciando il cerchio si procede in senso **antiorario** (verso sinistra rispetto alle 12), l'isomero è chiamato **S**.

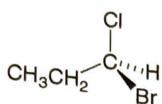


- La lettera R o S precede il nome IUPAC della molecola. Per gli enantiomeri del 2-butanol:



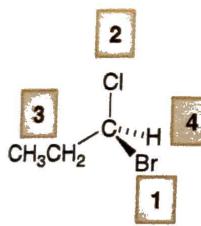
Classifica il seguente composto come *R* o *S*.

Problema svolto 5.2

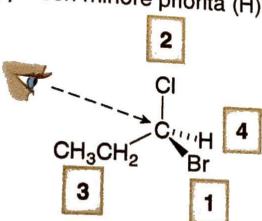


Soluzione

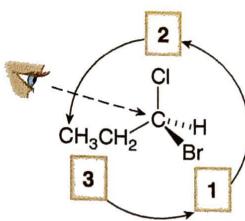
[1] Assegna le priorità



[2] Guarda la molecola lungo il legame C–H, dalla parte opposta al gruppo con minore priorità (H)



[3] Traccia un cerchio, 1→2→3



senso antiorario

Risposta: Isomero **S**

Come puoi assegnare *R* o *S* a una molecola, se il gruppo a priorità minore non è già correttamente orientato lontano dall'osservatore (cioè sul tratteggio)? In questo caso dovrà ruotare e girare la molecola fino a quando il gruppo con la priorità più bassa andrà dietro, come mostrato nella Figura 5.4; a questo punto, puoi applicare la procedura a stadi per l'assegnazione della configurazione. In alternativa, se la manipolazione e la visualizzazione delle molecole nelle tre dimensioni ti risulta difficile, prova con la procedura suggerita nel Problema svolto 5.3.

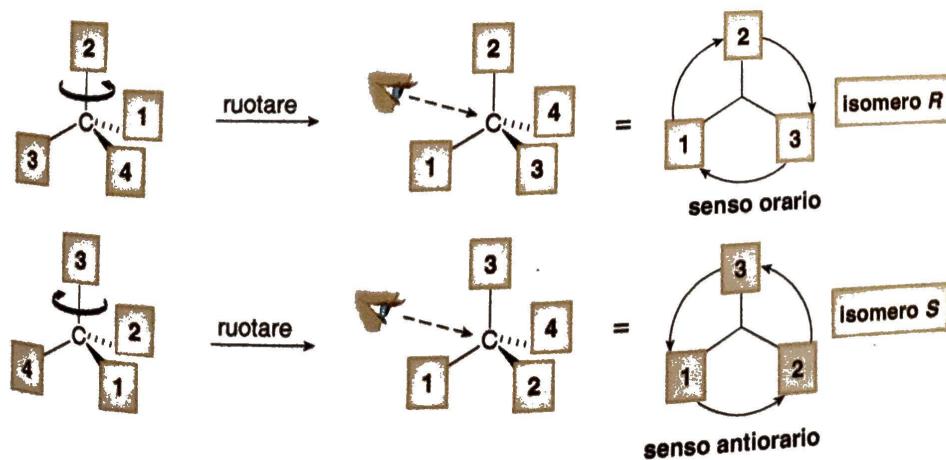


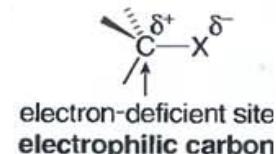
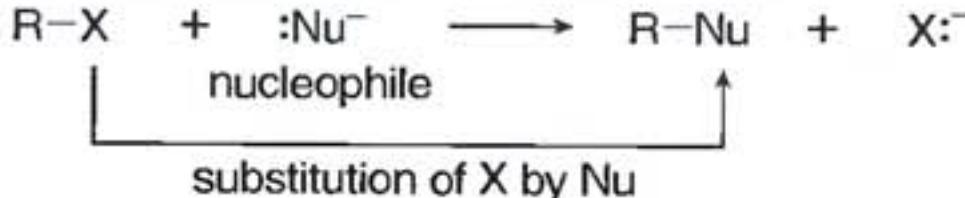
Figura 5.4

Come orientare correttamente il gruppo a priorità minore: esempi.

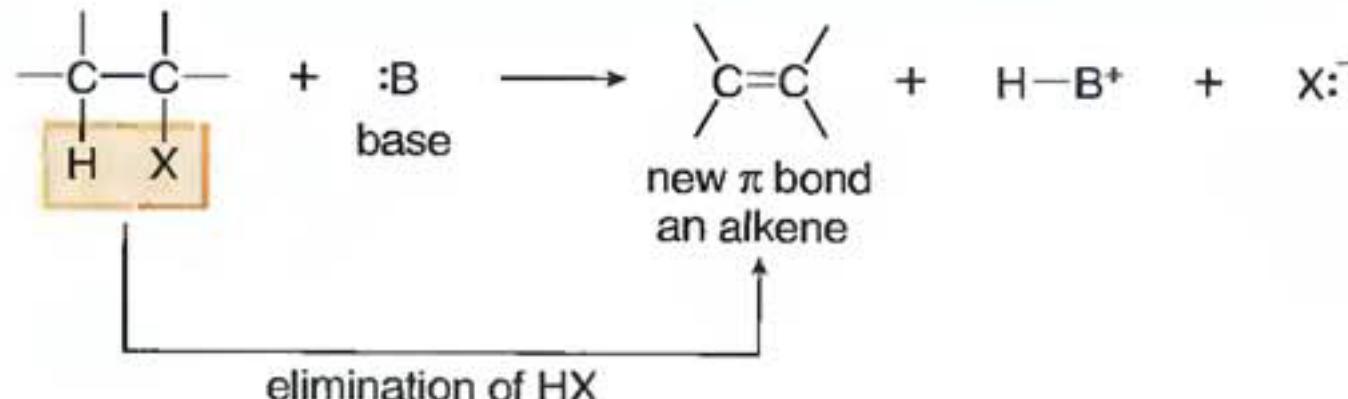
Reazioni di sostituzione nucleofila ed eliminazione

La reattività degli alogenuri alchilici è determinata dalla polarità del legame C-X (X=Cl, Br, I). L'alta elettronegatività degli alogeni determina una minore densità elettronica (δ^+) sull'atomo di carbonio a cui l'alogeno è legato.

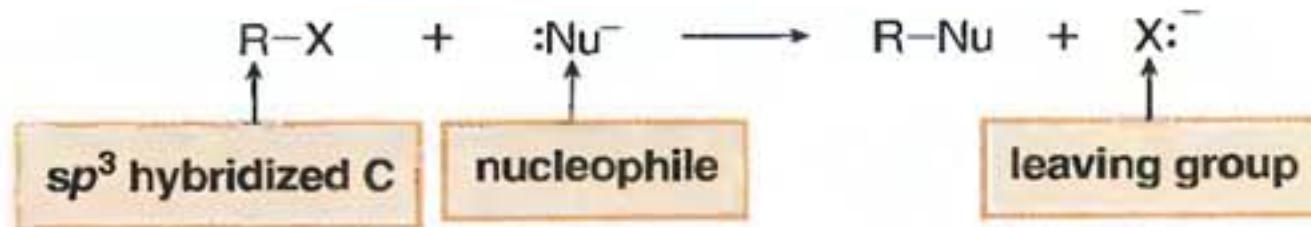
Sostituzione nucleofila



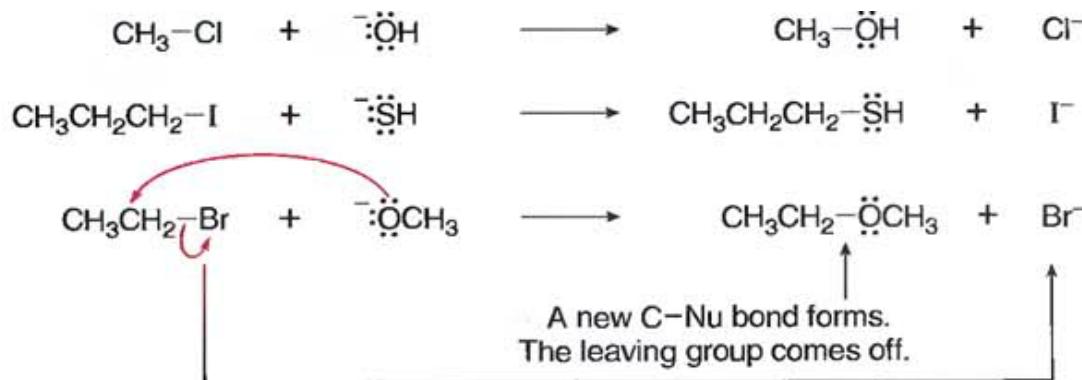
Eliminazione



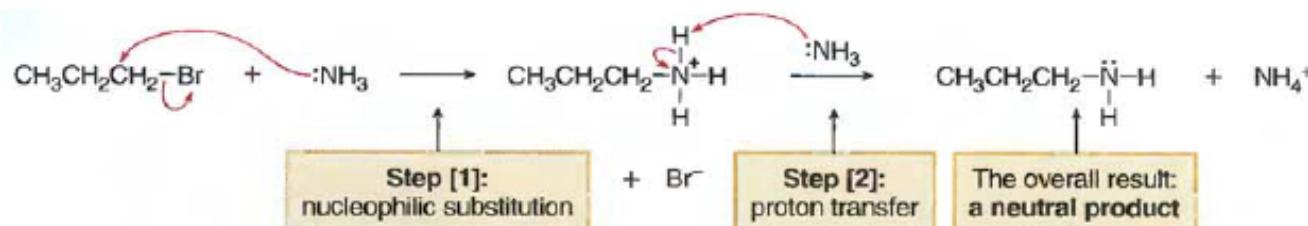
Caratteristiche generali della sostituzione nucleofila



Un nucleofilo contiene una coppia elettronica solitaria o un legame π , ma non necessariamente una carica negativa
Nucleofili aventi carica negativa vengono usati come sali (i loro controioni più comuni sono Li^+ , Na^+ , K^+)



Quando il nucleofilo è neutro, se sono presenti dei protoni la molecola sostituita cede un protone per tornare ad avere carica neutra.



Caratteristiche del gruppo uscente

Più un composto è una base debole, meglio si comporterà come gruppo uscente

Acido	Base coniugata	pK _a	Acido	Base coniugata	pK _a
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-8	HI	I ⁻	-10
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-3	HBr	Br ⁻	-9
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	2	HCl	Cl ⁻	-7
HNO ₃	NO ₃ ⁻	-1.64	HF	F ⁻	3.17
HNO ₂	NO ₂ ⁻	3.29	NH ₄ ⁺	NH ₃	9.24
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	6.35	NH ₃	NH ₂ ⁻	38
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	10.33	H ₂ S	HS ⁻	7.00
H ₃ O ⁺	H ₂ O	-1.74	H ₂	H ⁻	35
H ₂ O	OH ⁻	15.74			

Acido	Base coniugata	pK _a	Acido	Base coniugata	pK _a
ROH ₂ ⁺	ROH	-2	RSH ₂ ⁺	RSH	-7
CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	15.2	RSH	RS ⁻	10-11
ROH	RO ⁻	16-17			
ArOH ₂ ⁺	ArOH	-6.5			
ArOH	ArO ⁻	8-11			

Un buon gruppo uscente è una base debole il cui corrispondente acido coniugato è forte, con valori di pK_a molto bassi. Più è bassa la pK_a dell'acido coniugato, migliore sarà il gruppo uscente

I⁻ è un miglior gruppo uscente rispetto a Br⁻

H₂O è un miglior gruppo uscente rispetto ad HO⁻

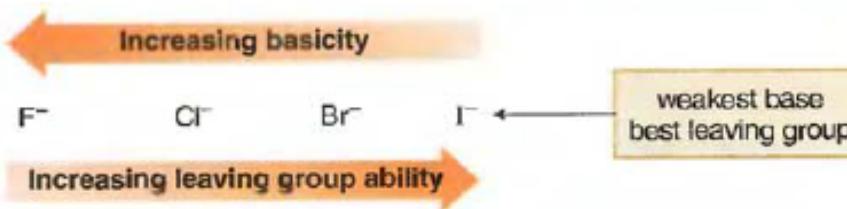
NH₃ è un miglior gruppo uscente rispetto ad NH₂⁻

ROH è un miglior gruppo uscente rispetto ad RO⁻

Caratteristiche del gruppo uscente

I seguenti gruppi NON si comporteranno mai da gruppo uscente!!

Starting material	Leaving group	Conjugate acid	pK _a
R—F	F ⁻	HF	3.2
R—OH	OH ⁻	H ₂ O	15.7
R—NH ₂	NH ₂ ⁻	NH ₃	38
R—H	H ⁻	H ₂	35
R—R	R ⁻	RH	50



In generale, scendendo lungo un gruppo della tavola periodica (quindi all'aumentare del raggio atomico) la basicità diminuisce, quindi aumenterà la capacità di comportarsi da gruppo uscente

Le basi più deboli sono migliori gruppi uscenti perché si “tengono stretto” il doppietto elettronico (*lone pair*) che al contrario altre basi più forti userebbero per reagire con una specie acida.

Caratteristiche del nucleofilo

In generale, più un composto è una base forte, più sarà un buon nucleofilo

L'andamento è esattamente opposto a quello visto in precedenza per i gruppi uscenti

Maggiore sarà il pK_a del corrispondente acido coniugato, maggiore sarà la capacità di un composto ad agire come nucleofilo

HO^- sarà un nucleofilo più forte rispetto a CH_3COO^- . Infatti la pK_a di H_2O (acido coniugato di HO^-) è maggiore della pK_a di CH_3COOH (acido coniugato di CH_3COO^-)

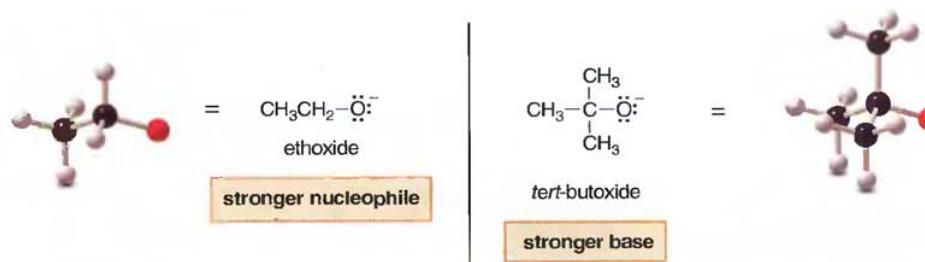
$$pK_a \text{ H}_2\text{O} = 15.74 \quad pK_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 4.76$$

Un nucleofilo che ha carica negativa è sempre più forte rispetto al corrispondente acido coniugato

HO^- sarà un nucleofilo più forte rispetto ad H_2O .

Effetti sterici

Basi stericamente ingombrate sono cattive nucleofili anche se hanno elevate basicità



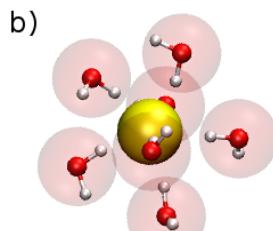
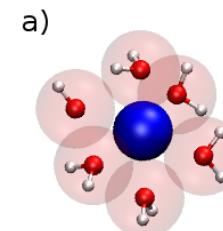
Effetto del solvente

Poichè le reazioni di sostituzione coinvolgono reagenti polari, si utilizzeranno dei solventi polari

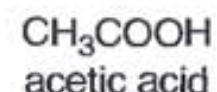
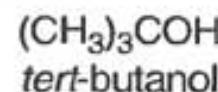
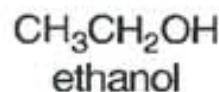
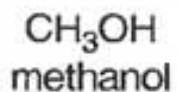
I solventi polari si dividono in

Polari protici (possono formare legami ad idrogeno)

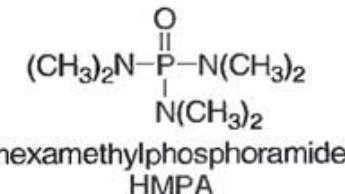
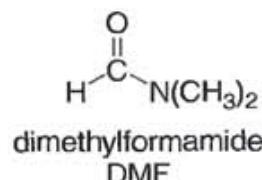
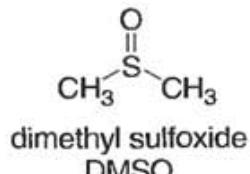
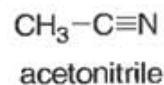
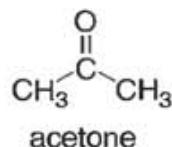
Polari aprotici (non formano legami ad idrogeno)



Comuni solventi polari protici

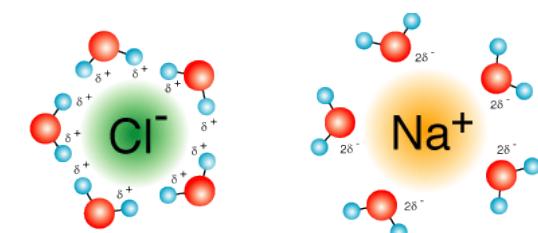


Comuni solventi polari aprotici



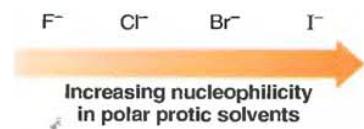
Effetto del solvente

Solventi polari protici (possono formare legami ad idrogeno)



- Solvatano i cationi (specie cariche positivamente) mediante interazioni ione-dipolo
- Solvatano gli anioni (specie cariche negativamente) mediante legami ad idrogeno

Più un nucleofilo è grande, più sarà difficile da solvatare

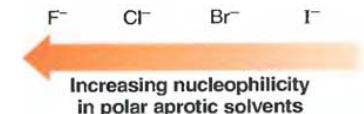


Nucleofili di grandi dimensioni (come I⁻) risulteranno meno schermati dalle molecole di solvente e risulteranno pertanto più attivi rispetto a nucleofili di piccole dimensioni (come F⁻)

Solventi polari aprotici (non formano legami ad idrogeno)

- Solvatano i cationi (specie cariche positivamente) mediante interazioni ione-dipolo
- Gli anioni (specie cariche negativamente) non vengono solvatati

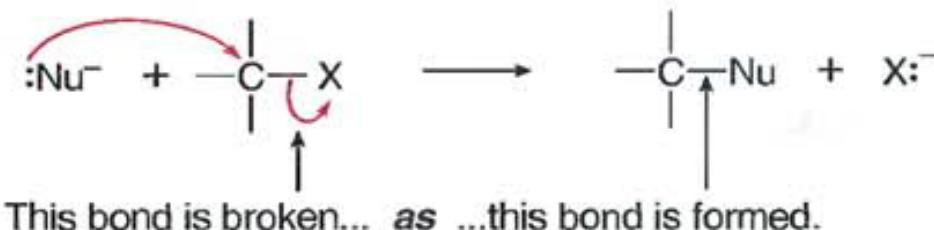
Poiché gli anioni non vengono solvatati, non c'è da considerare alcun effetto derivato dalle dimensioni del nucleofilo.



Si considera solo la basicità. **Maggiore sarà la basicità di un composto, maggiore sarà la sua capacità di agire come nucleofilo**

Possibili meccanismi della sostituzione nucleofila

One-step mechanism



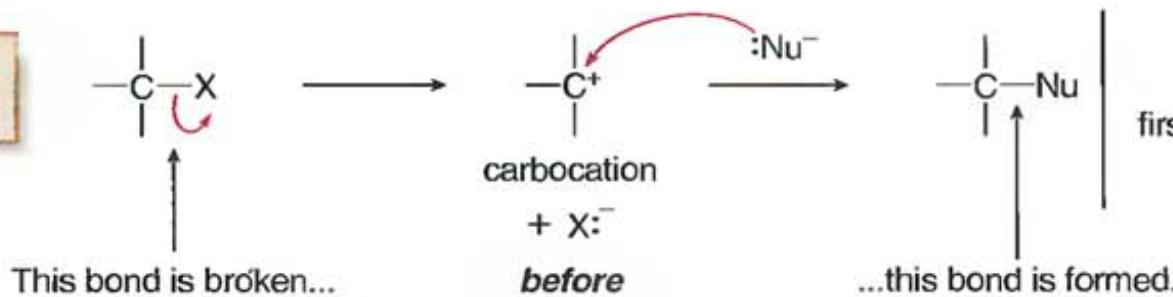
$$\text{rate} = k[\text{RX}][:\text{Nu}^-]$$

second-order rate equation

S_N2

La velocità di reazione dipende dalla concentrazione dell'alogenuro alchilico e del nucleofilo

Two-step mechanism



$$\text{rate} = k[\text{RX}]$$

first-order rate equation

S_N1

La formazione del carbocatione è lo step cineticamente determinante

La velocità di reazione dipende solo dalla concentrazione dell'alogenuro alchilico

Le caratteristiche dell'alogenuro alchilico, del nucleofilo e del solvente, determinano quale di questi due meccanismi avviene preferenzialmente.

Se l'alogenuro alchilico è chirale, i prodotti che si possono ottenere variano a seconda del meccanismo della sostituzione nucleofila

Stereochimica di una S_N2

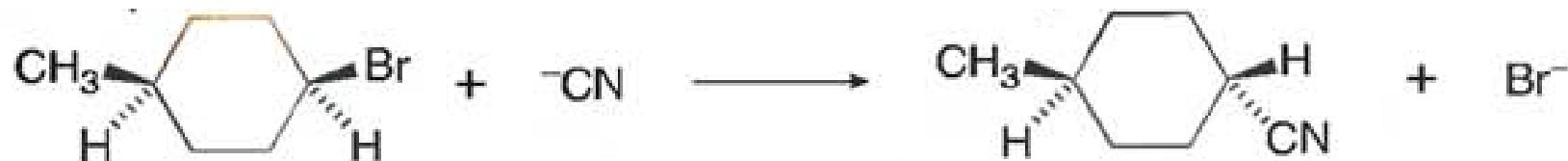
Backside attack



Nu replaces Br on the opposite side.

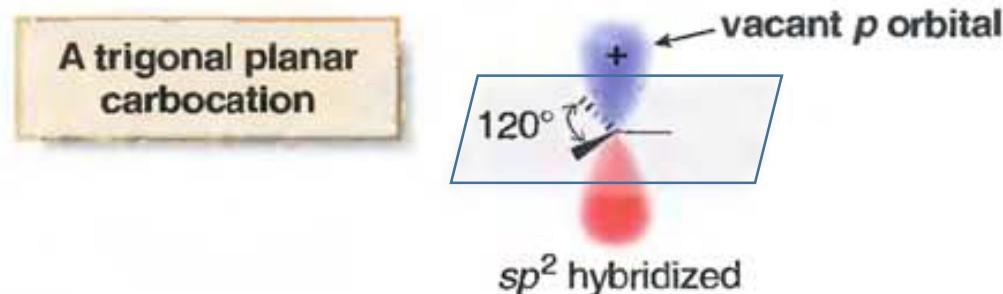
Il nucleofilo attacca l'alogenuro alchilico in direzione opposta rispetto al gruppo uscente

Il risultato finale è uno stereocentro la cui configurazione è invertita.



Nel prodotto finale il nucleofilo viene a trovarsi in posizione opposta rispetto a quella che il gruppo uscente aveva nel prodotto di partenza

Stereochemica di una S_N1

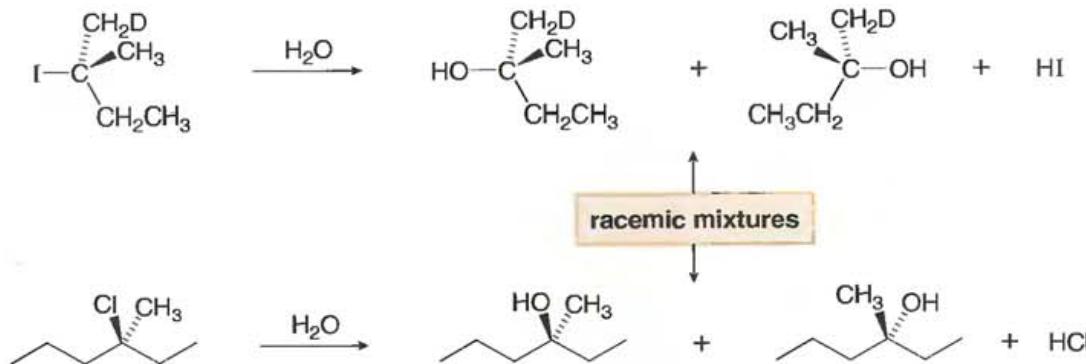


In una S_N1, la prima fase della reazione prevede la formazione di un carbocatione, la cui geometria è trigonale planare.

Tale planarità fa sì che il nucleofilo potrà attaccare il carbocatione da entrambi i lati del piano con la stessa probabilità.

Nel caso sia presente uno stereocentro sul carbonio che subisce la sostituzione, si formeranno due prodotti aventi configurazione stereoisomerica opposta.

Si formeranno due enantiomeri in uguale quantità, si ottiene cioè una miscela racemica.

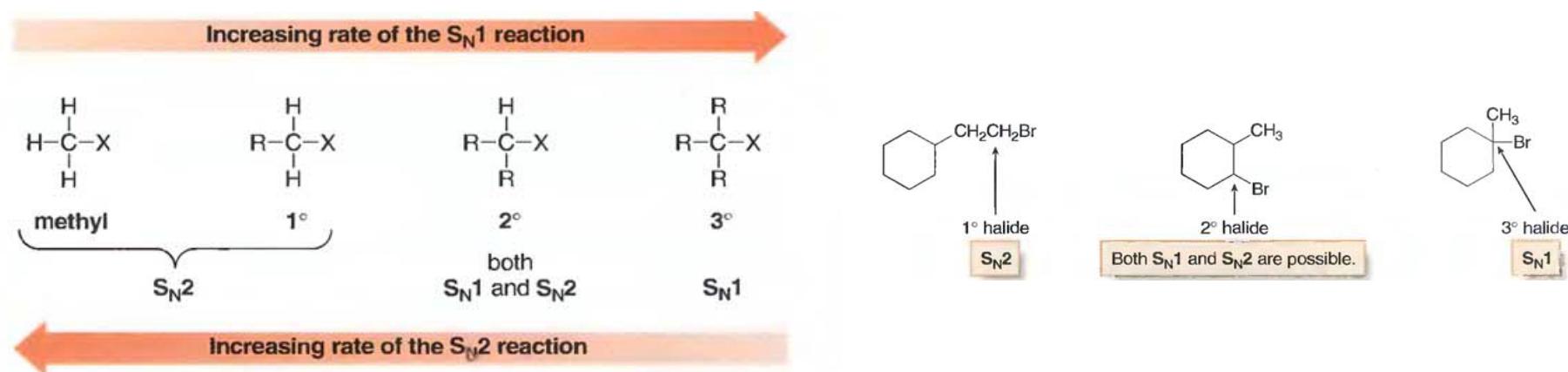


Quando un meccanismo è S_N1 o S_N2 ?

Tre differenti fattori determinano con quale dei due meccanismi avviene una sostituzione nucleofila

-) Alogenuro alchilico
-) Nucleofilo
-) Solvente

Alogenuro alchilico



Carboni terziari favoriscono il meccanismo S_N1 perché maggiori sono le sostituzioni sul carbonio, maggiore sarà la stabilità del carbocatione che si forma come intermedio della reazione.

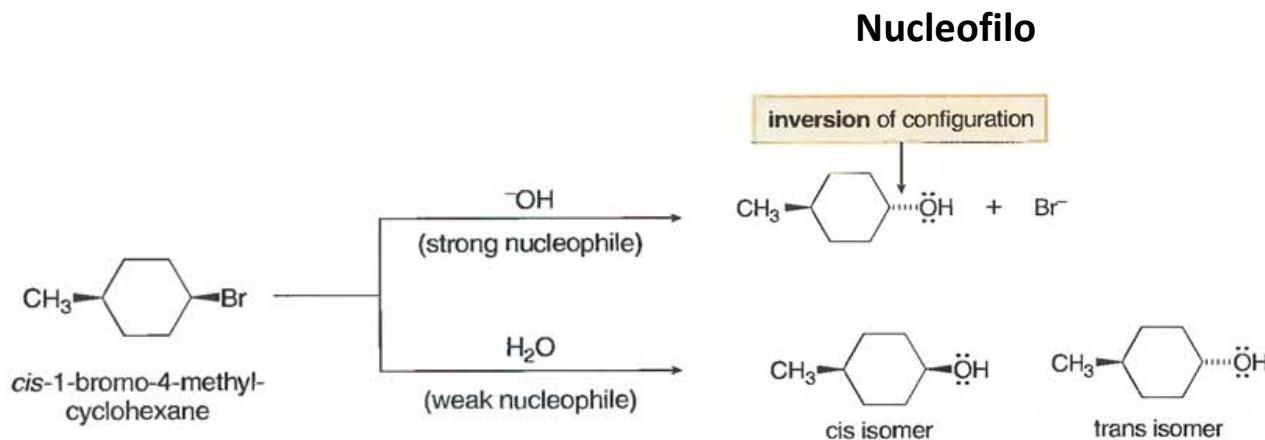
Carboni primari favoriscono il meccanismo S_N2 . Essendoci meno sostituenti che possono stabilizzare l'eventuale carbocatione, questo non si forma e la reazione procede seguendo il meccanismo S_N2 .

Carboni secondari possono potenzialmente dare origine ad entrambi i meccanismi. In questo caso entrano in gioco il nucleofilo e il solvente come fattori discriminanti

Quando un meccanismo è S_N1 o S_N2 ?

Tre differenti fattori determinano con quale dei due meccanismi avviene una sostituzione nucleofila

-) Alogenuro alchilico
-) Nucleofilo
-) Solvente



Nucleofili forti presenti ad alte concentrazioni favoriscono il meccanismo S_N2 . I più comuni nucleofili in una S_N2 hanno una carica negativa.

Nucleofili deboli favoriscono il meccanismo S_N1 . I più comuni nucleofili in una S_N1 sono neutri.

Nucleofili deboli favoriscono le S_N1 perché rallentano il meccanismo di reazioni S_N2 competitive. Infatti nell'equazione cinetica di una S_N2 il nucleofilo è un fattore che determina la velocità di reazione.

$$v = k [RX] [\text{Nu}]$$

Quando un meccanismo è S_N1 o S_N2 ?

Tre differenti fattori determinano con quale dei due meccanismi avviene una sostituzione nucleofila

-) Alogenuro alchilico
-) Nucleofilo
-) Solvente

Solvente

Solventi **polari PROTICI** favoriscono il meccanismo **S_N1**

Solventi **polari APROTICI** favoriscono il meccanismo **S_N2**

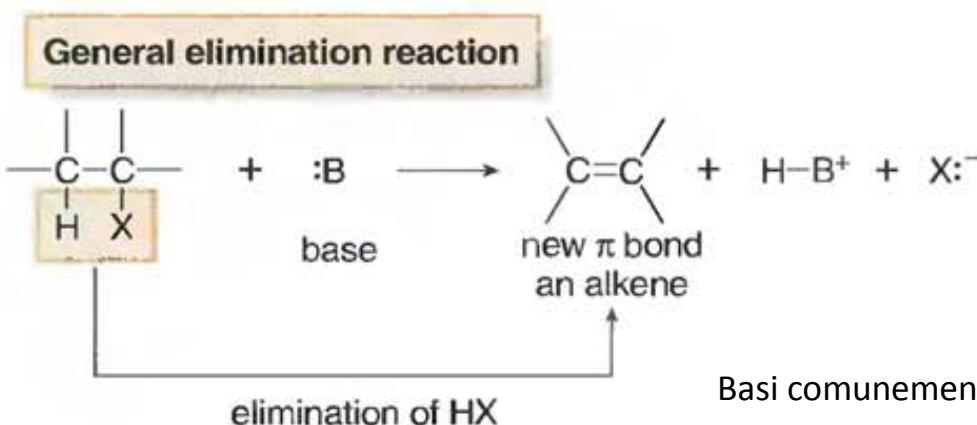
Solventi polari protici solvatano sia cationi che anioni, stabilizzandoli. Questa è la condizione ideale per un meccanismo S_N1 , dove il primo stadio del processo consiste nella scissione di un legame C-X, da cui si ottengono un carbocatione e un anione X⁻.

Solventi polari aprotici non formano legami ad idrogeno, quindi non solvatano gli anioni. Questo rende ancora più marcata la forza nucleofilica da parte di anioni nucleofili. Questa è la condizione ideale di un meccanismo S_N2 , in cui la velocità del processo dipende anche dalla forza del nucleofilo. Non essendo schermato dal solvente, un nucleofilo risulterà ancora più forte.

Quando un meccanismo è S_N1 o S_N2 ?

Alogenuro alchilico (R-X)	Meccanismo	Altri fattori
CH_3X $\text{R}-\text{CH}_2\text{X}$ (I)	S_N2	Favorita da:) nucleofili forti (solitamente con una carica netta negativa)) solventi polari aprotici
R_3CX (III)	S_N1	Favorita da:) nucleofili deboli (solitamente neutri)) solventi polari protici
R_2CHX (II)	S_N1 o S_N2	Il meccanismo dipende dalle condizioni) nucleofili forti favoriscono S_N2 (RO^- è un nucleofilo più forte di ROH , quindi RO^- favorirà un meccanismo S_N2 , mentre ROH favorirà un meccanismo S_N1).) solventi polari protici (H_2O , CH_3OH ...) favoriranno il meccanismo S_N1 , mentre solventi polari aprotici (acetone, DMSO ...) favoriranno il meccanismo S_N2 .

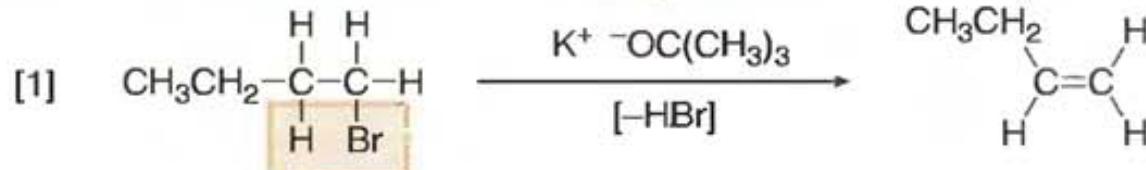
Reazioni di eliminazione: preparazione di alcheni



Basi comunemente usate per reazioni di eliminazione

$\text{Na}^+\text{-OH}$	sodium hydroxide
$\text{K}^+\text{-OH}$	potassium hydroxide
$\text{Na}^+\text{-OCH}_3$	sodium methoxide
$\text{Na}^+\text{-OCH}_2\text{CH}_3$	sodium ethoxide
$\text{K}^+\text{-OC}(\text{CH}_3)_3$	potassium <i>tert</i> -butoxide

Examples

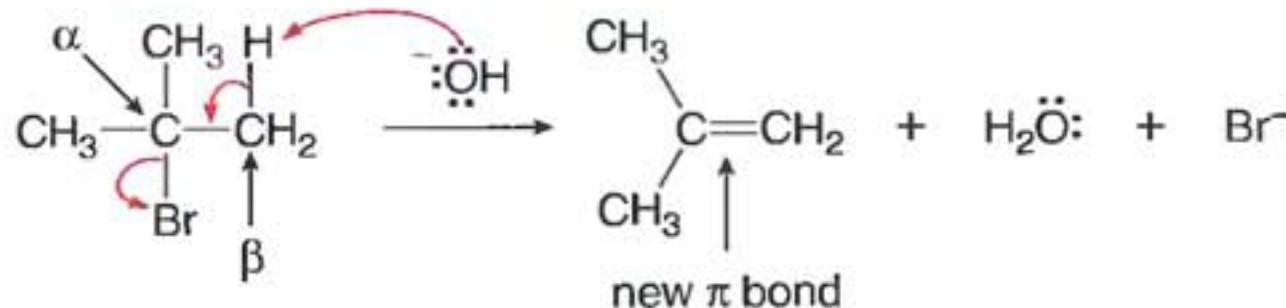


Alte temperature favoriscono le reazioni di eliminazione



Basse temperature favoriscono le reazioni di sostituzione

Possibili meccanismi dell'eliminazione



$$v = k [\text{RX}] [\text{B}]$$

E2

La velocità di reazione dipende dalla concentrazione dell'alogenuro alchilico e della base

Increasing rate of an S_N2 reaction



1°

2°

3°

Increasing rate of an E2 reaction

Basi forti favoriscono il meccanismo E2

Solventi polari aprotici favoriscono il meccanismo E2

Allogenuri alchilici terziari favoriscono il meccanismo E2

$$v = k [\text{RX}]$$

E1

La velocità di reazione dipende solo dalla concentrazione dell'alogenuro alchilico

Increasing rate of an E1 reaction



1°

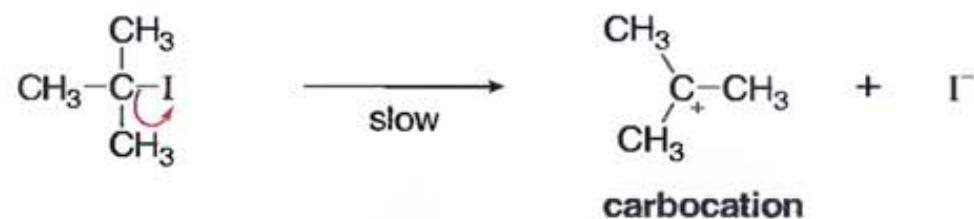
2°

3°



Increasing carbocation stability

Step [1] The C–I bond is broken.



Step [2] A C–H bond is cleaved and the π bond is formed.

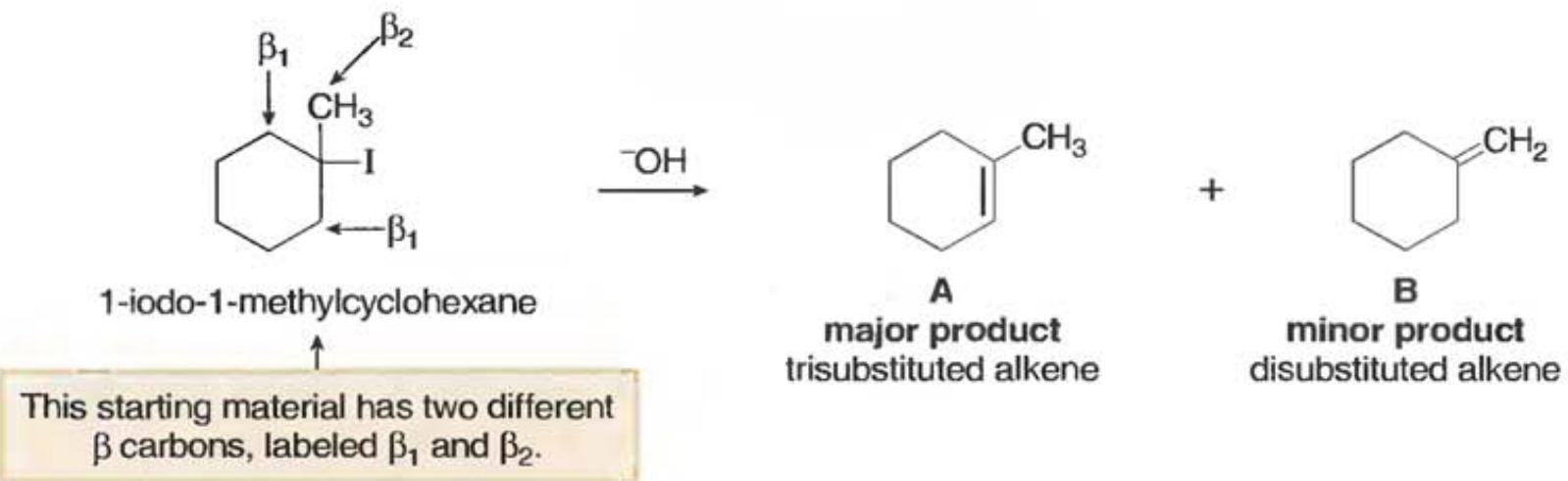


Basi deboli favoriscono il meccanismo E1

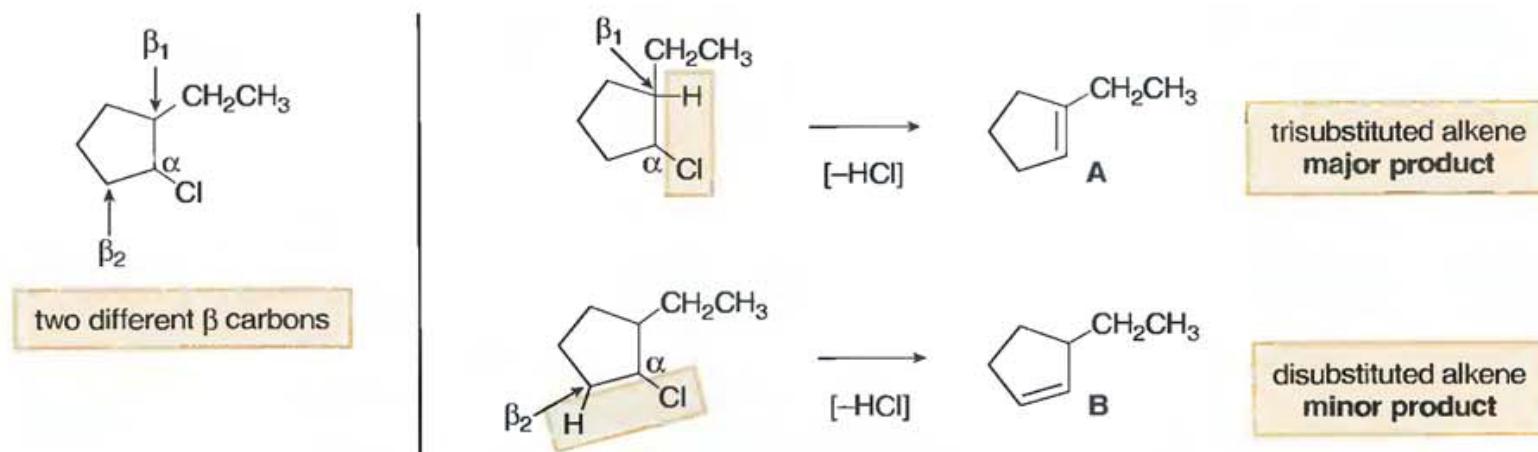
Solventi polari protici favoriscono il meccanismo E1

Allogenuri alchilici terziari favoriscono il meccanismo E1

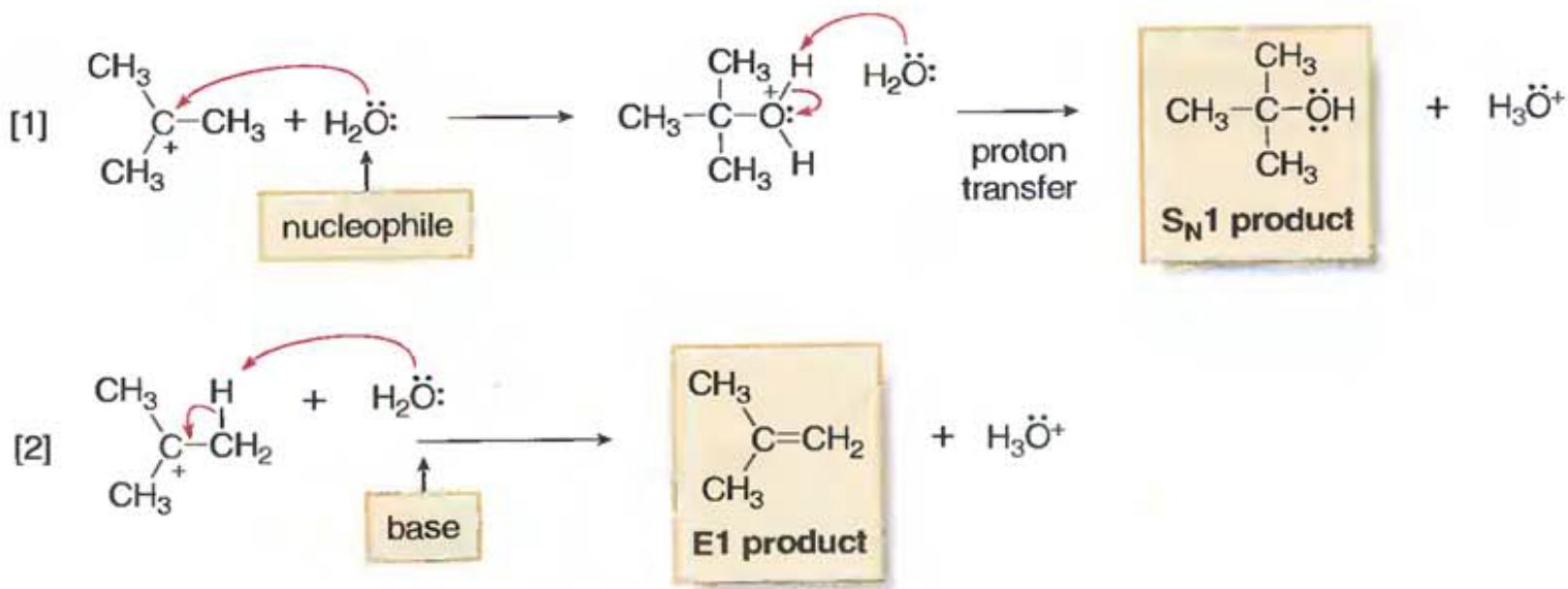
Regioselettività dell'eliminazione



Regola di Zaitsev: il prodotto maggioritario in una reazione di eliminazione è l'alchene più sostituito



Concomitanza tra S_N1 ed E1



Le medesime condizioni di reazione favoriscono sia S_N1 che E1. Si ottengono quindi miscele di prodotti di sostituzione e di eliminazione.

Per favorire il prodotto di eliminazione, si utilizzano basi stericamente impediti (potassio terbutilato ($(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$) che non agiscono da nucleofilo.

Competizione tra sostituzione ed eliminazione: alogenuro III

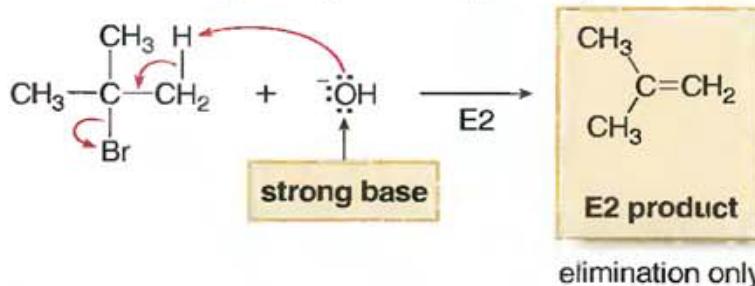
Alogenuri III: basi forti favoriscono l'eliminazione (E2)

basi deboli e nucleofili deboli favoriscono S_N1 ed E1. Si avrà una miscela di prodotti.
S_N2 si verifica molto raramente su questi substrati.

[1] 3° Alkyl halides (R_3CX react by all mechanisms except S_N2.)

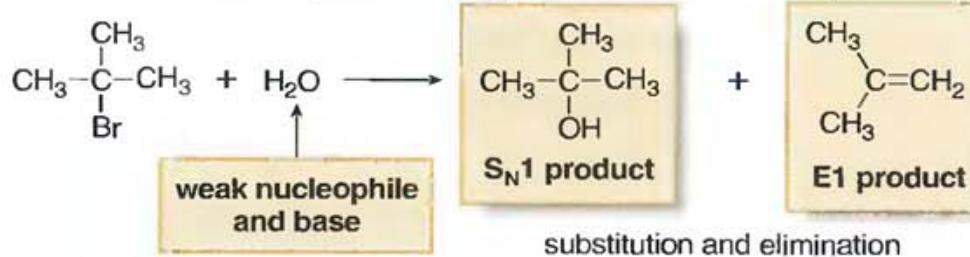
Basi forti

- Elimination occurs by an E2 mechanism.
- Rationale: A strong base or nucleophile favors an S_N2 or E2 mechanism, but 3° halides are too sterically hindered to undergo an S_N2 reaction, so only E2 elimination occurs.
- Example:



Basi deboli e nucleofili deboli

- A mixture of S_N1 and E1 products results.
- Rationale: A weak base or nucleophile favors S_N1 and E1 mechanisms, and both occur.
- Example:



Competizione tra sostituzione ed eliminazione: alogenuro I

Alogenuri I: solo basi forti e stericamente impediscono la sostituzione favoriscono l'eliminazione

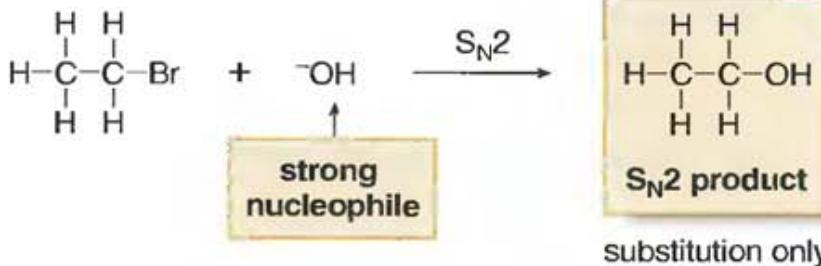
nucleofili forti favoriscono S_N2

In generale gli alogenuri primari sono i substrati meno propensi a dare eliminazione

[2] 1° Alkyl halides (RCH_2X react by S_N2 and E2 mechanisms.)

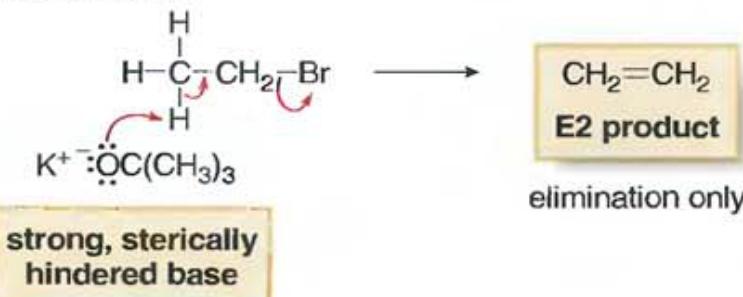
Nucleofili forti

- Substitution occurs by an S_N2 mechanism.
- Rationale: A strong base or nucleophile favors S_N2 or E2, but 1° halides are the least reactive halide type in elimination; therefore, only an S_N2 reaction occurs.
- Example:



Basi forti e
stericamente
impediscono

- Elimination occurs by an E2 mechanism.
- Rationale: A strong, sterically hindered base cannot act as a nucleophile, so elimination occurs and the mechanism is E2.
- Example:

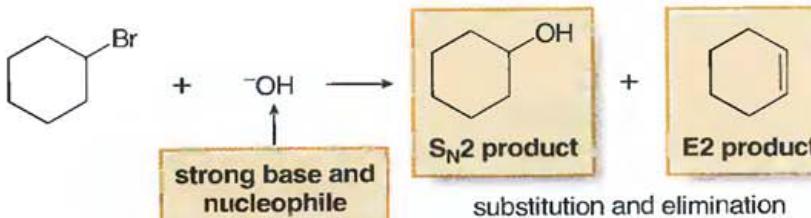


Competizione tra sostituzione ed eliminazione: alogenuro II

[3] 2° Alkyl halides (R_2CHX react by all mechanisms.)

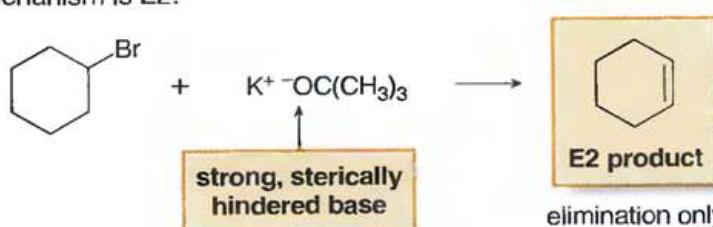
Nucleofili e basi forti

- A mixture of S_N2 and E2 products results.
- Rationale: A strong base that is also a strong nucleophile gives a mixture of S_N2 and E2 products.
- Example:



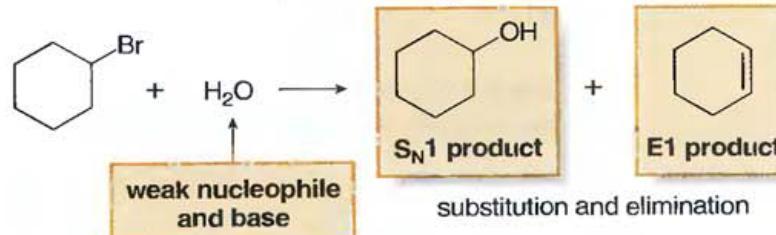
Basi forti e stericamente impediscono

- Elimination occurs by an E2 mechanism.
- Rationale: A strong, sterically hindered base cannot act as a nucleophile, so elimination occurs and the mechanism is E2.
- Example:



Nucleofili e basi deboli

- A mixture of S_N1 and E1 products results.
- Rationale: A weak base or nucleophile favors S_N1 and E1 mechanisms, and both occur.
- Example:



Riassunto generale

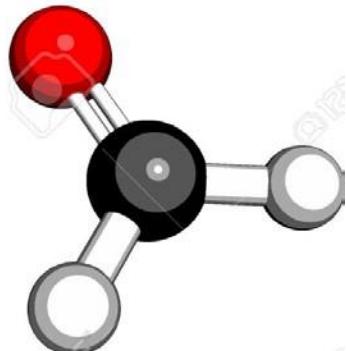
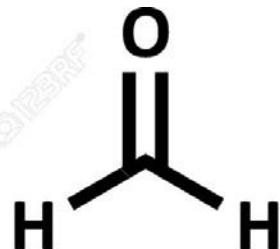
Summary Chart on the Four Mechanisms: S_N1 , S_N2 , $E1$, or $E2$

Alkyl halide type	Conditions	Mechanism
$1^\circ RCH_2X$	strong nucleophile	$\dashrightarrow S_N2$
	strong bulky base	$\dashrightarrow E2$
$2^\circ R_2CHX$	strong base and nucleophile	$\dashrightarrow S_N2 + E2$
	strong bulky base	$\dashrightarrow E2$
	weak base and nucleophile	$\dashrightarrow S_N1 + E1$
$3^\circ R_3CX$	weak base and nucleophile	$\dashrightarrow S_N1 + E1$
	strong base	$\dashrightarrow E2$

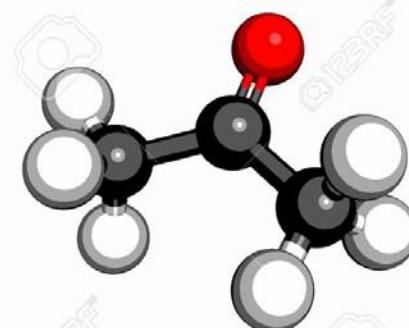
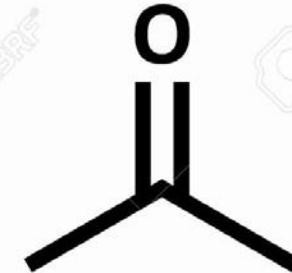
FORMALDEIDE

ALDEIDE FORMICA

METANALE



ALDEIDE CHETONI

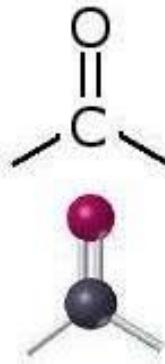


ACETONE

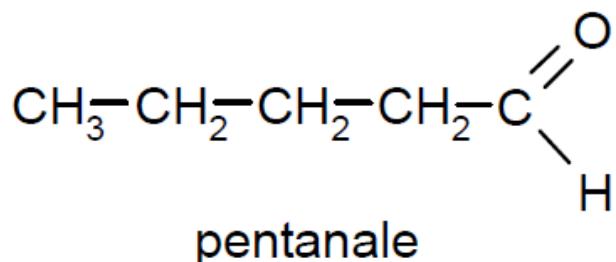
DIMETILCHETONE

PROPANONE

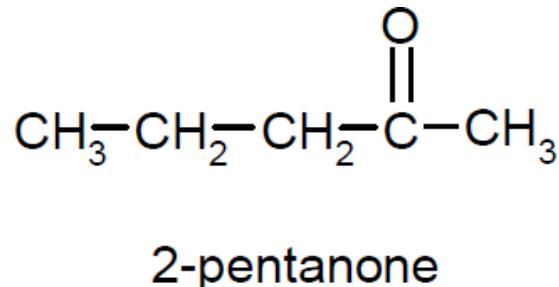
Il gruppo funzionale di aldeidi e chetoni è il carbonile



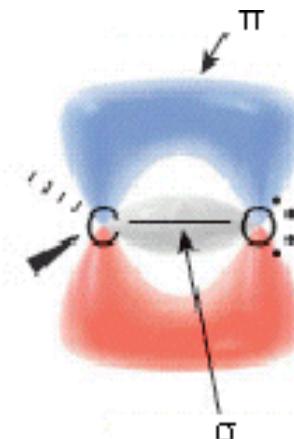
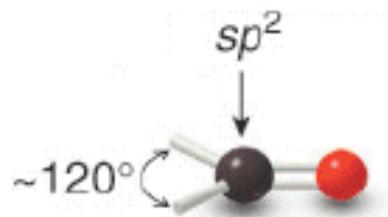
Nelle **aldeidi** si trova in posizione terminale



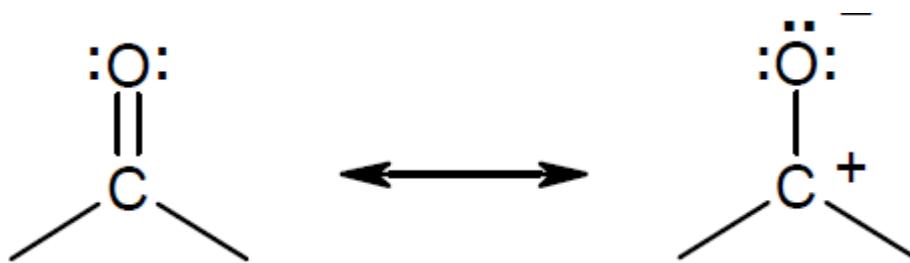
Nei **chetoni** si trova all'interno della catena.



Il carbonio del carbonile ha ibridazione sp^2 e la struttura del carbonile è planare



Nel carbonile il carbonio è parzialmente positivo a causa dell'elettronegatività dell'ossigeno e della risonanza

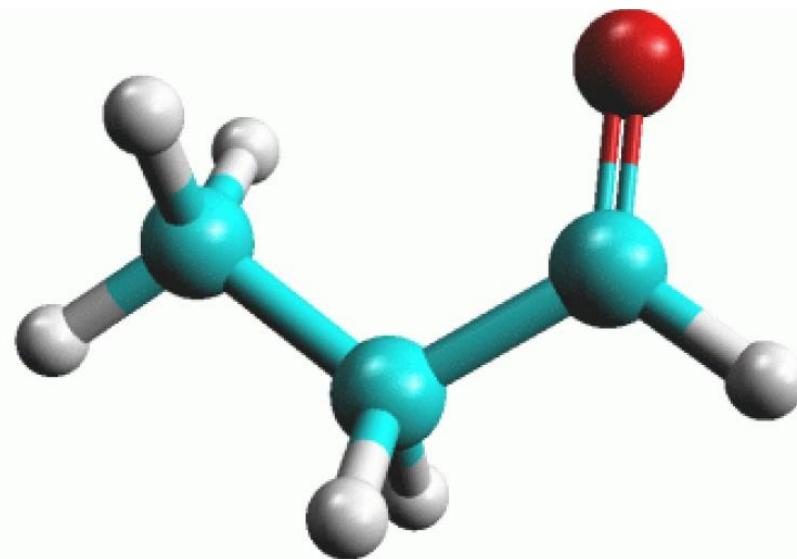
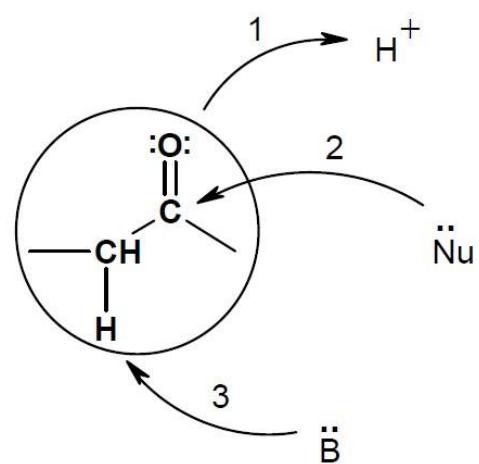


I punti più reattivi nelle molecole di aldeidi e chetoni sono tre:

1) l'**ossigeno** del carbonile dove può avvenire una protonazione in caso di catalisi acida

2) il **carbonio** del carbonile dove possono avvenire attacchi nucleofili.

3) gli **idrogeni in posizione alfa** che risultano parzialmente acidi e che vengono strappati nelle reazioni che coinvolgono la tautomeria cheto-enolica e che hanno l'enolo come intermedio.



Reattività aldeidi e chetoni

1. **Addizione nucleofila:** è una reazione dove un legame π è rimosso tramite la formazione di due nuovi legami covalenti per aggiunta di un nucleofilo.

- Acqua + aldeide/chetone \rightarrow aldeide/chetone idrata/o
- Alcoli + aldeide/chetone \rightarrow semiacetali/acetali
- Ammina primaria + aldeide/chetone \rightarrow immina

NB: un **nucleofilo** è una specie che prende parte ad una reazione donando un doppietto elettronico ad un'altra specie (l'elettrofilo), legandosi ad esso. È pertanto una base di Lewis.

I nucleofili possono essere molecole neutre con doppietti elettronici non condivisi o anioni, sia inorganici che organici.

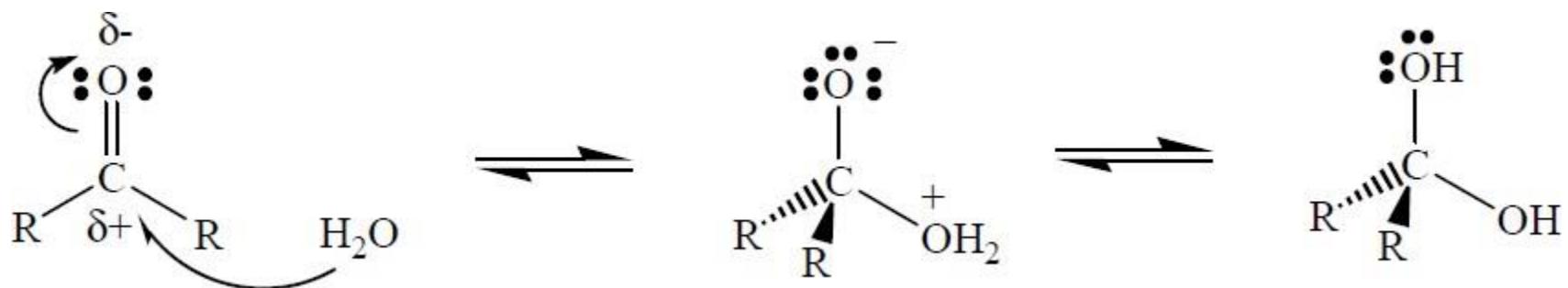
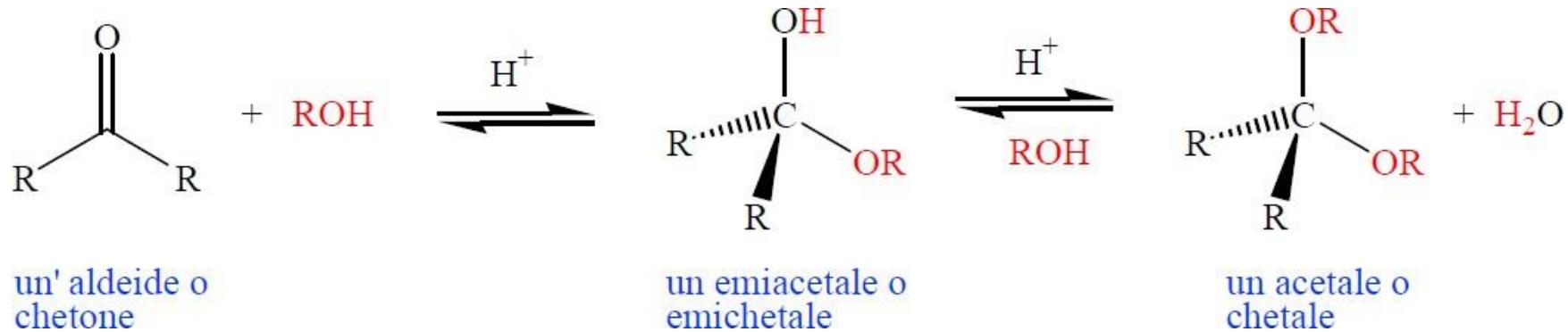
Esempi di molecole che si comportano da nucleofilo sono:

- l'acqua (H_2O , con due doppietti sull'ossigeno)
- l'ammoniaca (NH_3 , con un doppietto sull'azoto)
- gli alcoli (ROH , con due doppietti sull'ossigeno)
- gli eteri (ROR' , con due doppietti sull'ossigeno)
- le ammine (primarie e secondarie, con un doppietto sull'azoto)

Reattività aldeidi e chetoni

1. **Addizione nucleofila:** è una reazione dove un legame π è rimosso tramite la formazione di due nuovi legami covalenti per aggiunta di un nucleofilo.

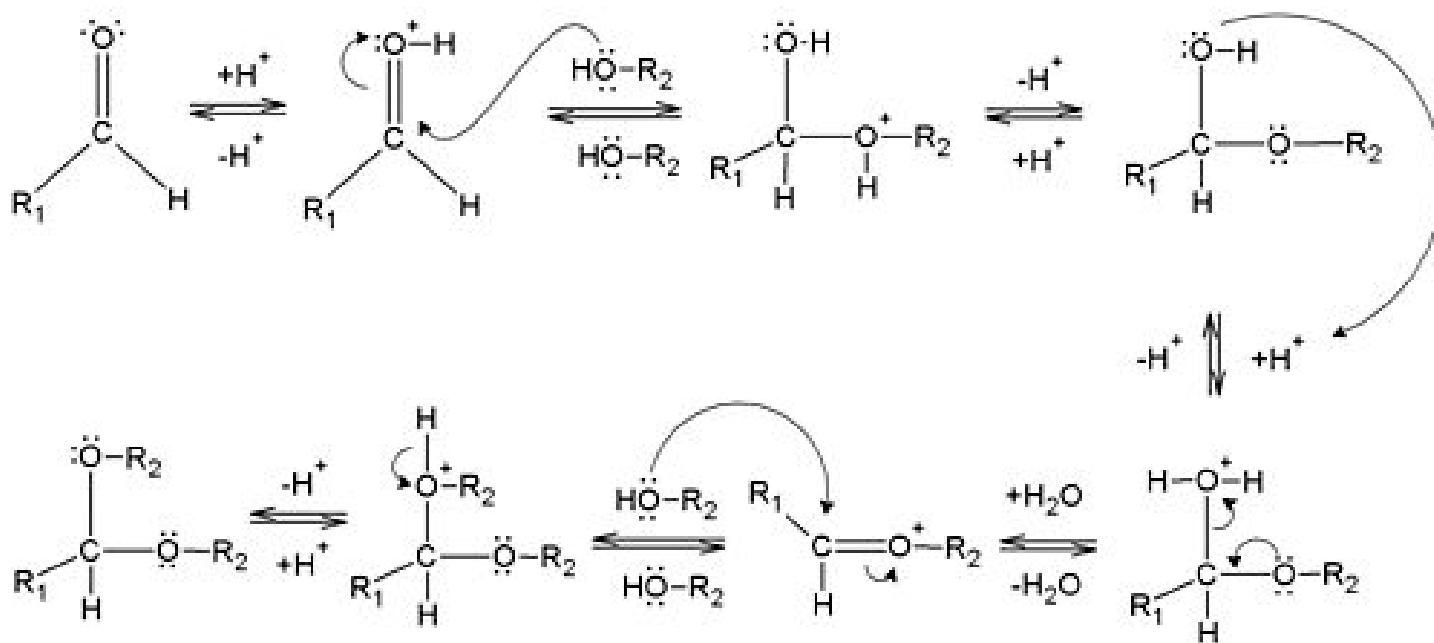
- Acqua + aldeide/chetone \rightarrow aldeide/chetone idrata/o
- Alcoli + aldeide/chetone \rightarrow semiacetali/acetalii
- Ammina primaria + aldeide/chetone \rightarrow immina



Reattività aldeidi e chetoni

1. **Addizione nucleofila:** è una reazione dove un legame π è rimosso tramite la formazione di due nuovi legami covalenti per aggiunta di un nucleofilo.

- Acqua + aldeide/chetone \rightarrow aldeide/chetone idrata/o
- Alcoli + aldeide/chetone \rightarrow semiacetali/acetalii
- Ammina primaria + aldeide/chetone \rightarrow immina



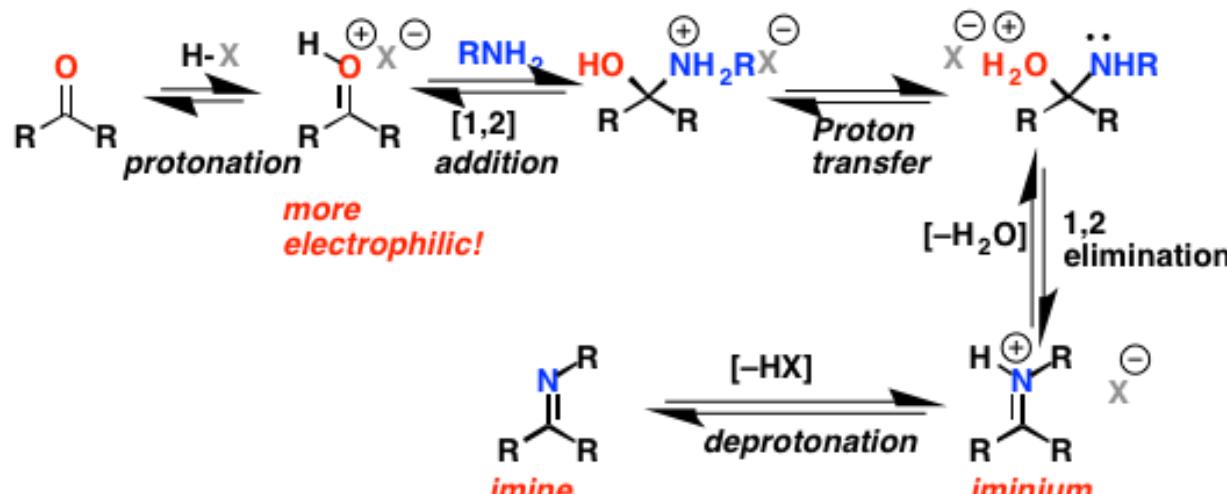
Acetale

Reattività aldeidi e chetoni

1. **Addizione nucleofila:** è una reazione dove un legame π è rimosso tramite la formazione di due nuovi legami covalenti per aggiunta di un nucleofilo.

- Acqua + aldeide/chetone \rightarrow aldeide/chetone idrata/o
- Alcoli + aldeide/chetone \rightarrow semiacetali/acetali
- Ammina primaria + aldeide/chetone \rightarrow immina

Mechanism for Imine Formation:

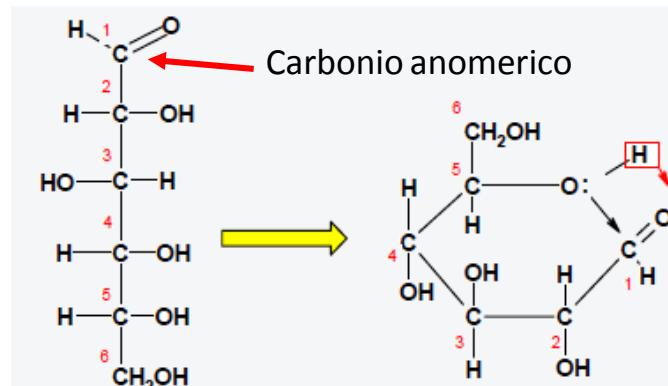


Protonation / [1,2]-addition / Proton transfer / [1,2]-elimination / deprotonation

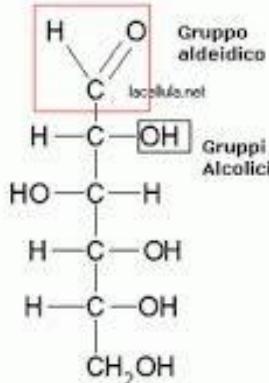
Reattività aldeidi e chetoni

1. **Addizione nucleofila:** è una reazione dove un legame π è rimosso tramite la formazione di due nuovi legami covalenti per aggiunta di un nucleofilo.

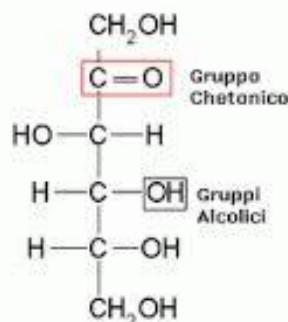
L'addizione nucleofila può anche essere intramolecolare, come avviene negli zuccheri. Le forme cicliche sono degli emiacetali o degli emichetali



Glucosio Lineare

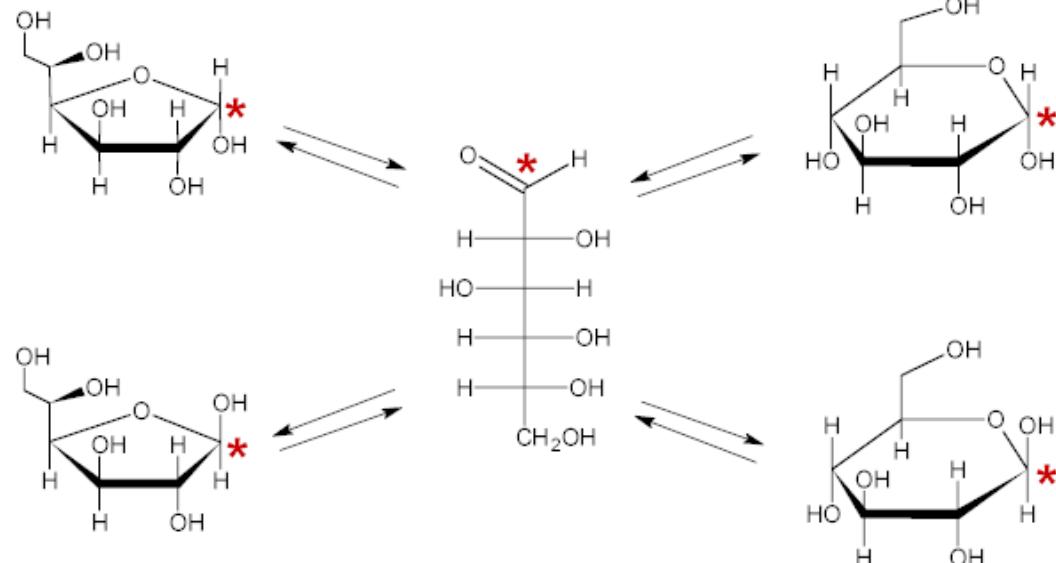


Fruttosio lineare



Aldoso

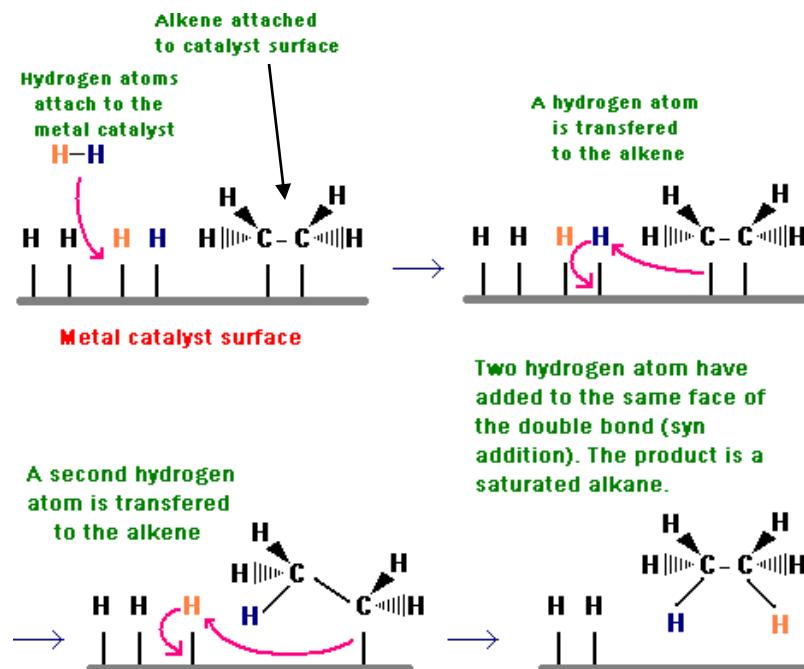
Chetoso



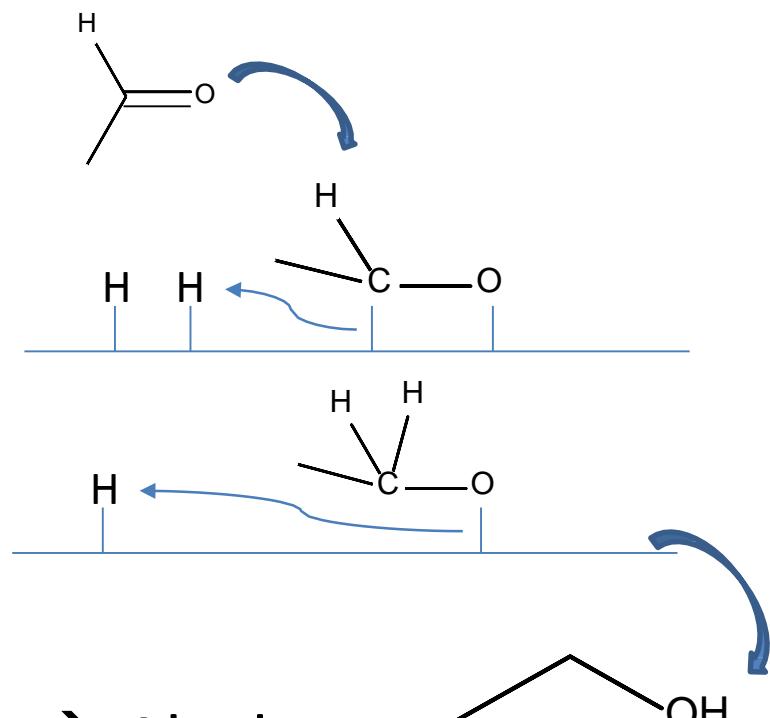
2. Riduzione: rottura del doppio legame con formazione di un legame semplice

- ✓ Idrogenazione catalitica eseguita con H_2 in presenza di un catalizzatore come un metallo di transizione (Pt, Pd, Ru, Ni)

NB: In queste condizioni, però, il doppio legame degli alcheni si riduce molto più velocemente del carbonile, quindi per questa via non è possibile ridurre aldeidi e chetoni ad alcoli senza ridurre anche un eventuale doppio legame carbonio-carbonio presente nella molecola.



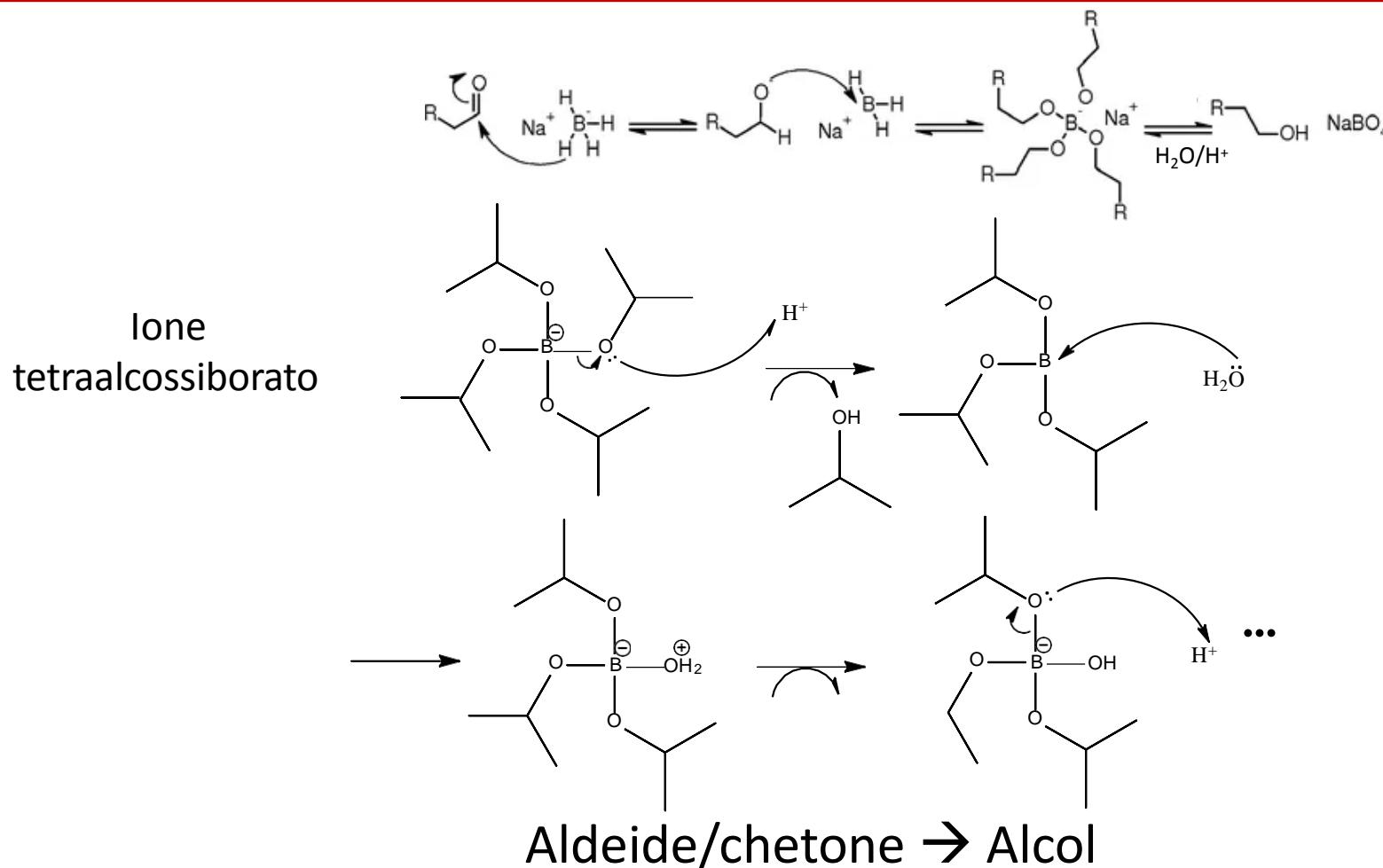
Aldeide/chetone → Alcol



2. Riduzione: rottura del doppio legame con formazione di un legame semplice

✓ Riduzione con sodio boroidruro (NaBH_4) o litio alluminio idruro (LiAlH_4)

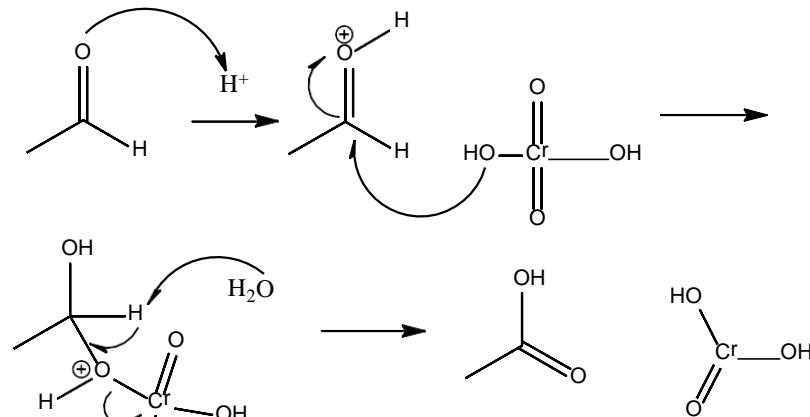
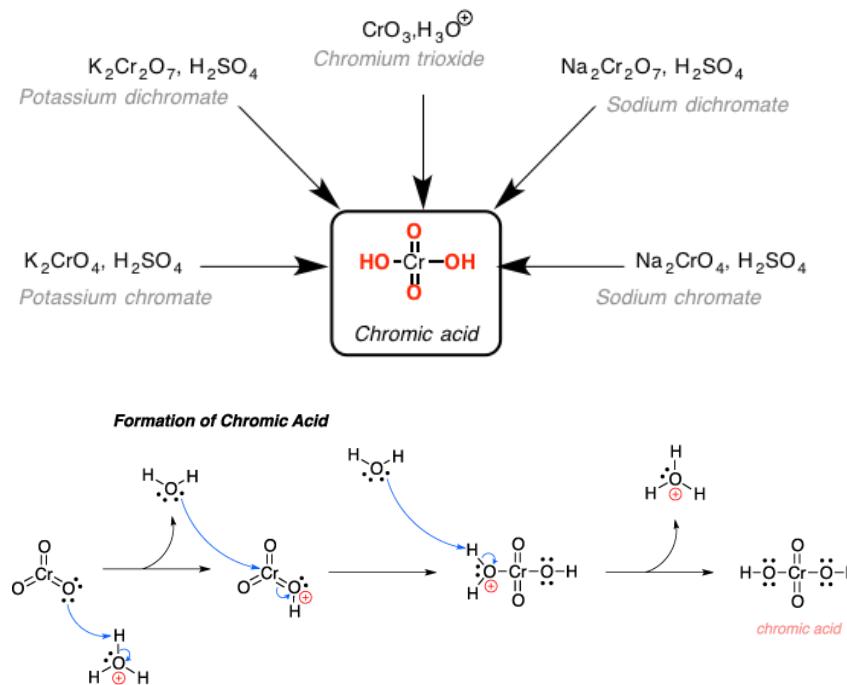
NB: Questi idruri metallici sono inerti nei confronti dei doppi legami carbonio-carbonio e quindi permettono una riduzione più selettiva rispetto all'idrogenazione catalitica.



3. Ossidazione: è una reazione nella quale si verifica una perdita di elettroni da parte di una specie chimica. Tali elettroni vengono ceduti a un'altra specie chimica che, acquistando gli elettroni, si riduce.

✓ Ossidazione eseguita con KMnO_4 , O_2 e H_2CrO_4

NB: L'ossidazione dei chetoni con reagenti come il permanganato o l'acido cromico richiede condizioni estremamente drastiche. Essa avviene in seguito alla rottura di un legame carbonio-carbonio; dalla reazione si formano miscele di acidi carbossilici. Tale reazione è di scarsa utilità!



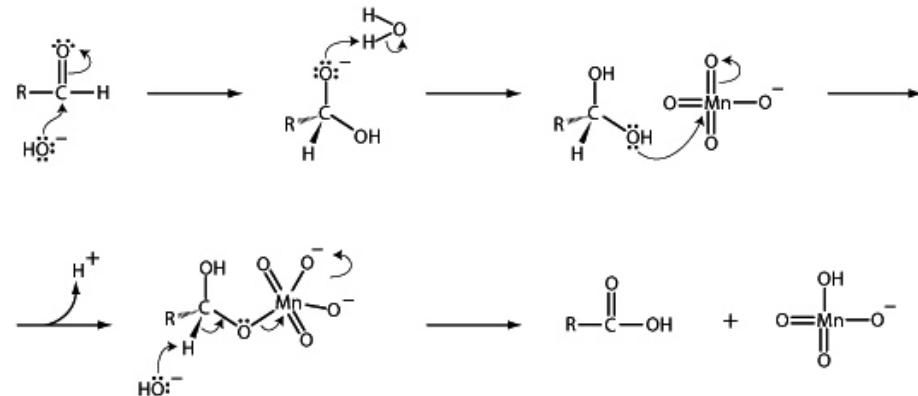
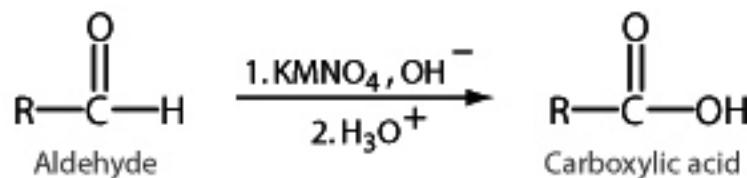
Aldeide → Acido carbossilico

3. Ossidazione: è una reazione nella quale si verifica una perdita di elettroni da parte di una specie chimica. Tali elettroni vengono ceduti a un'altra specie chimica che, acquistando gli elettroni, si riduce.

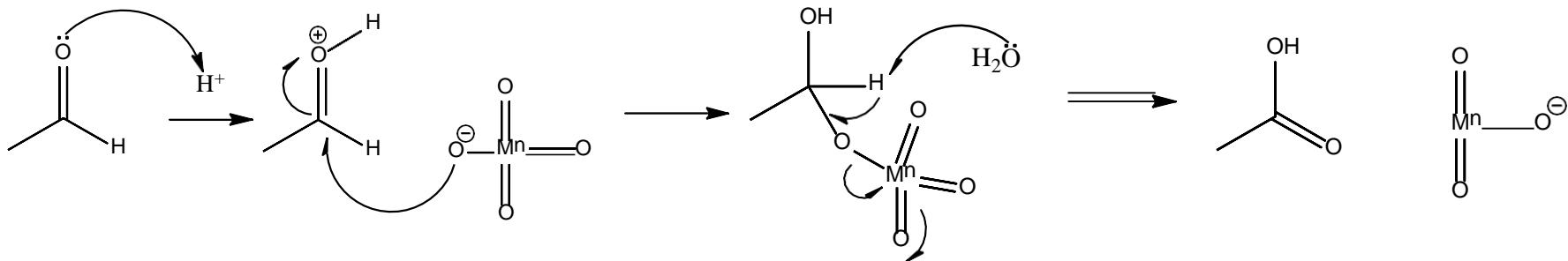
✓ Ossidazione eseguita con KMnO_4 , O_2 e H_2CrO_4

NB: L'ossidazione dei chetoni con reagenti come il permanganato o l'acido cromico richiede condizioni estremamente drastiche. Essa avviene in seguito alla rottura di un legame carbonio-carbonio; dalla reazione si formano miscele di acidi carbossilici. Tale reazione è di scarsa utilità!

Ambiente basico

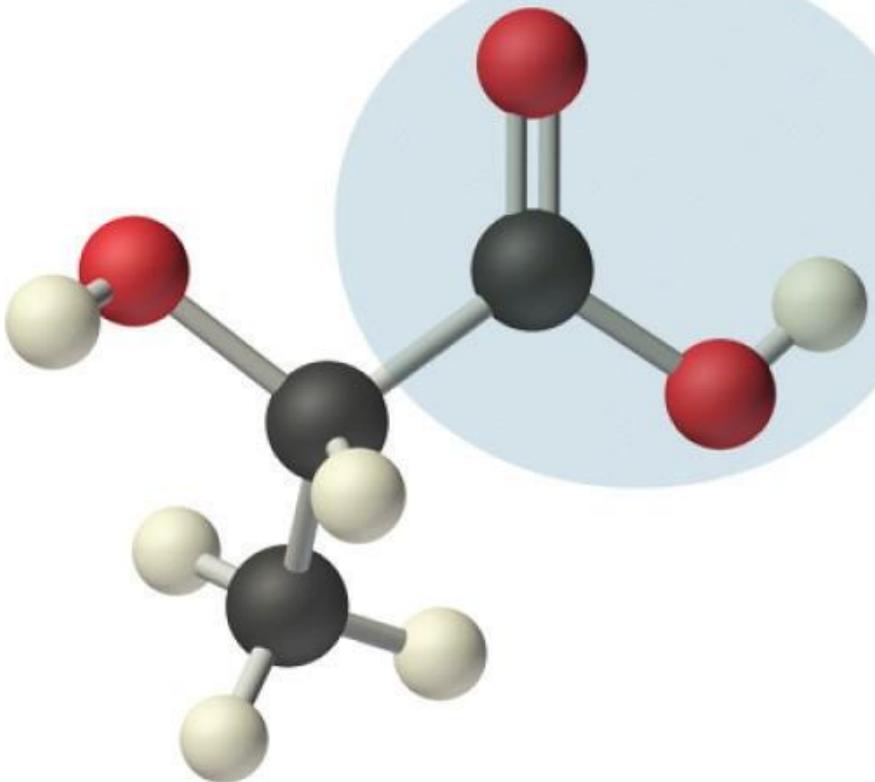


Ambiente acido



Aldeide \rightarrow Acido carbossilico

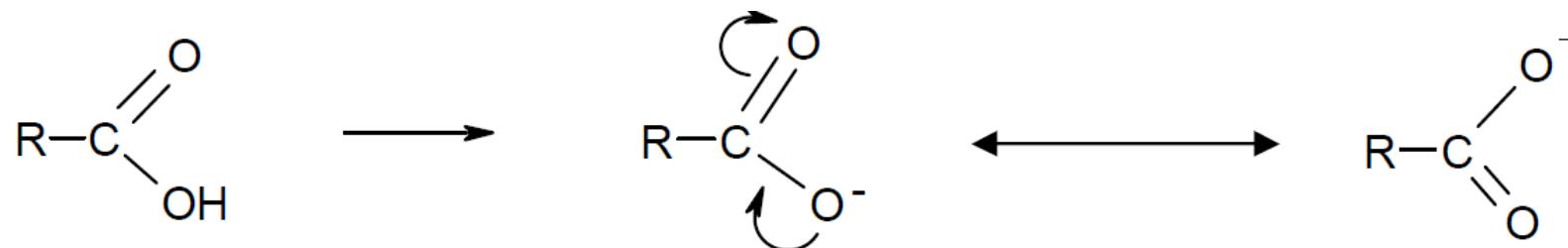
ACIDI CARBOSSILICI



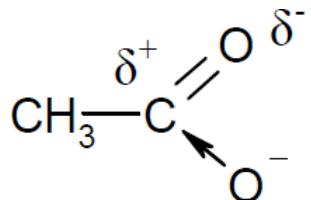
Lactic acid, CH₃CH(OH)CO₂H

Gli acidi carbossilici sono dei composti che hanno come gruppo funzionale il **carbossile** (-COOH). Il carbossile è formato da un carbonile (come quello di aldeidi e chetoni) legato anche ad un gruppo OH. I tre atomi del gruppo carbossilico (ossigeno, carbonio, ossigeno) hanno ibridazione sp^2 e questo permette ai loro elettroni π di essere delocalizzati in tutto il sistema. Il gruppo carbossilico è rappresentato con **due forme limite di risonanza uguali** tra loro.

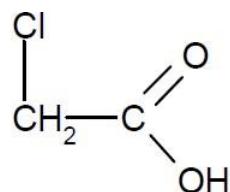
L'acidità è dovuta al fatto che l'idrogeno che viene strappato in un acido (COOH) è in posizione a rispetto al carbonio del carbonile e la carica negativa che si forma non è bloccata sull'ossigeno (come in un alcol), ma è distribuita sui due ossigeni per risonanza. Poiché le due forme limite di risonanza sono uguali, l'ibrido di risonanza, in questo caso il carbossilato, è una molecola particolarmente stabile.



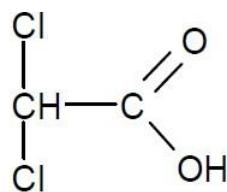
Gli acidi carbossilici sono la classe più acida tra i composti organici. La costante di ionizzazione K_a è dell'ordine di 10^{-5} e quindi sono acidi deboli se comparati agli acidi inorganici .



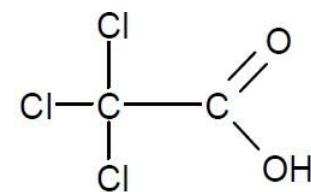
La carica negativa del carbossilato inoltre è stabilizzata dall'effetto induttivo. Il carbonio ha una parziale carica positiva $\delta+$ e l'ossigeno del carbonile ha un parziale $\delta-$. Il carbonio positivo attrae per effetto induttivo gli elettroni dell'ossigeno carico negativamente rendendo l'anione più stabile.



Acido cloroacetico
 $pK_a = 2.9$



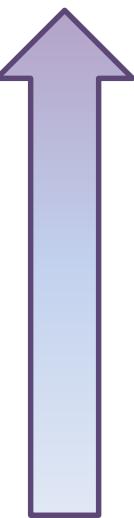
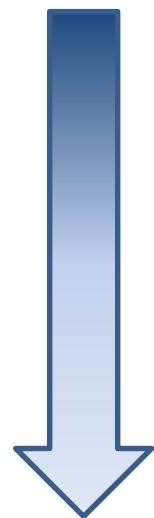
Acido dicloroacetico
 $pK_a = 1.3$



Acido tricloroacetico
 $pK_a = 0.9$

L'acidità degli acidi carbossilici è influenzata anche da altri fattori. I sostituenti che posseggono una certa elettronegatività, in particolare se sono legati al carbonio in *a* contribuiscono ad aumentare l'acidità. Questo rafforzamento può essere visto come un effetto induttivo che i sostituenti trasmettono attraverso i legami sigma della molecola.

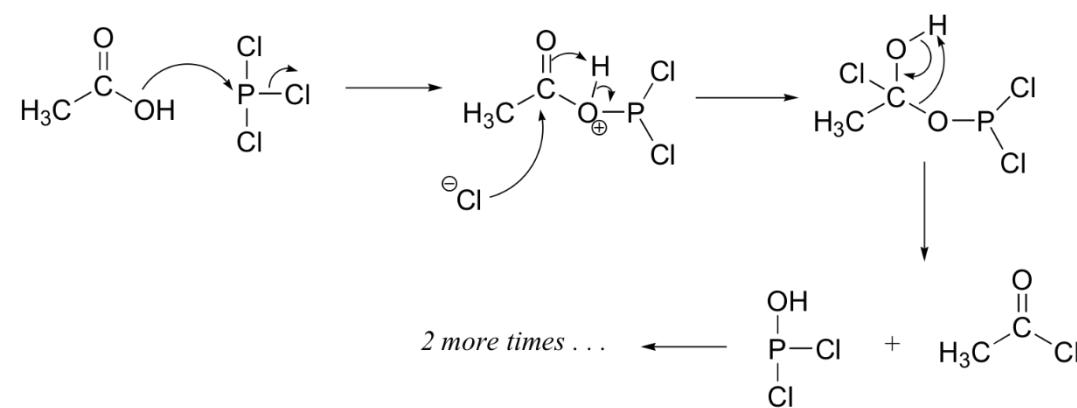
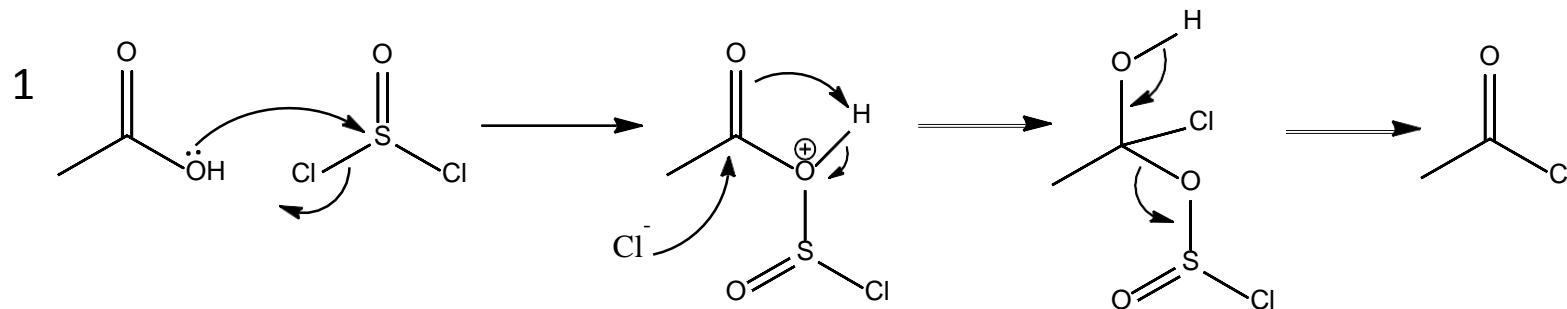
**Maggiore è il numero di sostituenti elettronegativi maggiore sarà l'acidità.
Ovviamente più questi sostituenti sono lontani dal carbosile minore sarà l'acidità dell'acido.**

Reattività	Derivati	Gruppo uscente	Basicità
Più reattivo 	Alogenuri acilici $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{X}$ Anidridi $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}$ Esteri $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}$ Ammidi $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$	X^- $-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}$ $-\text{O}-\text{R}$ $-\text{NH}_2$	Meno basico  Più basico

REATTIVITA' DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

1. **Sostituzione nucleofila:** una reazione in cui un nucleofilo sostituisce in una molecola un secondo gruppo (che prende il nome di gruppo uscente).

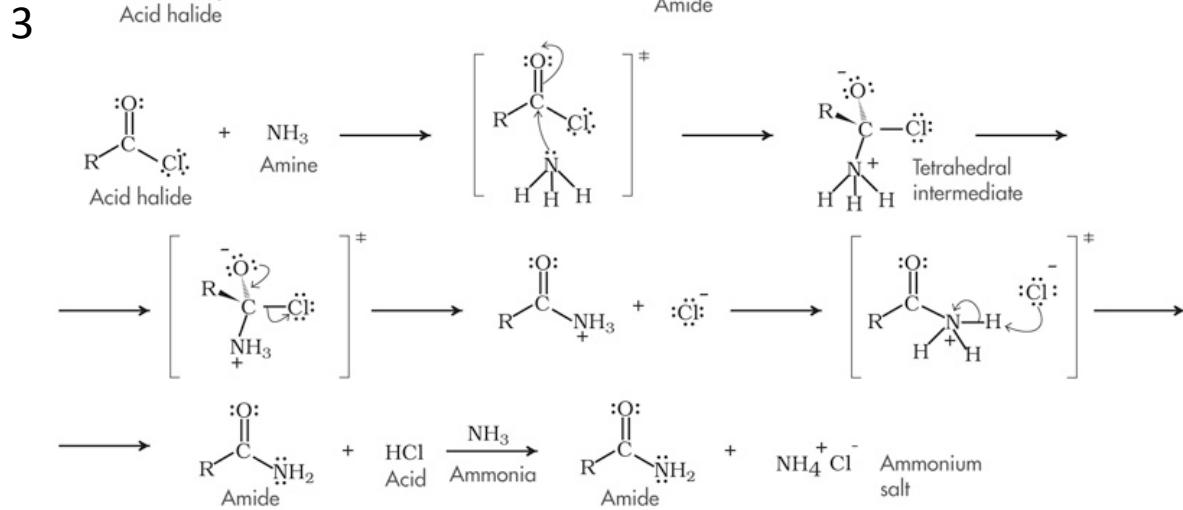
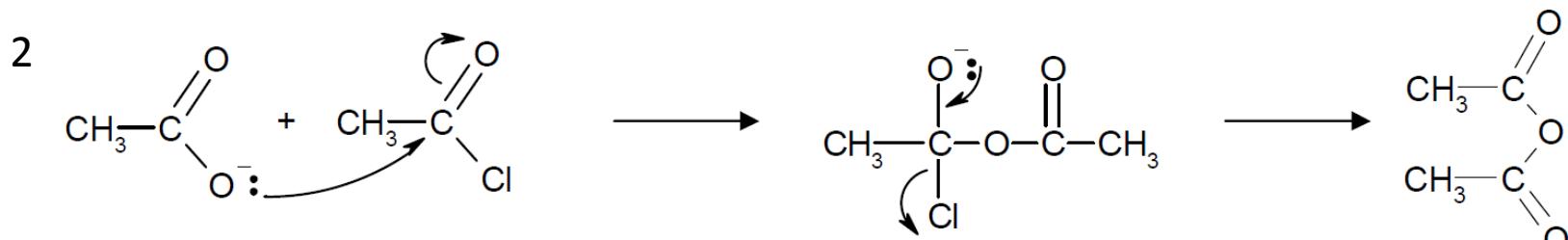
1. Acido carbossilico + $\text{SOCl}_2/\text{PCl}_5/\text{PCl}_3 \rightarrow$ cloruro acilico
2. Acido carbossilico + cloruro acilico \rightarrow anidride
3. Cloruro acilico + $\text{NH}_3/\text{ammime} \rightarrow$ ammide
4. Acido carbossilico + alcol \rightarrow estere (esterificazione di Fisher)



REATTIVITA' DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

1. **Sostituzione nucleofila**: una reazione in cui un nucleofilo sostituisce in una molecola un secondo gruppo (che prende il nome di gruppo uscente).

1. Acido carbossilico + $\text{SOCl}_2/\text{PCl}_5/\text{PCl}_3 \rightarrow$ cloruro acilico
 2. Acido carbossilico + cloruro acilico \rightarrow anidride
 3. Cloruro acilico + $\text{NH}_3/\text{ammime} \rightarrow$ ammide
 4. Acido carbossilico + alcol \rightarrow estere (esterificazione di Fisher)



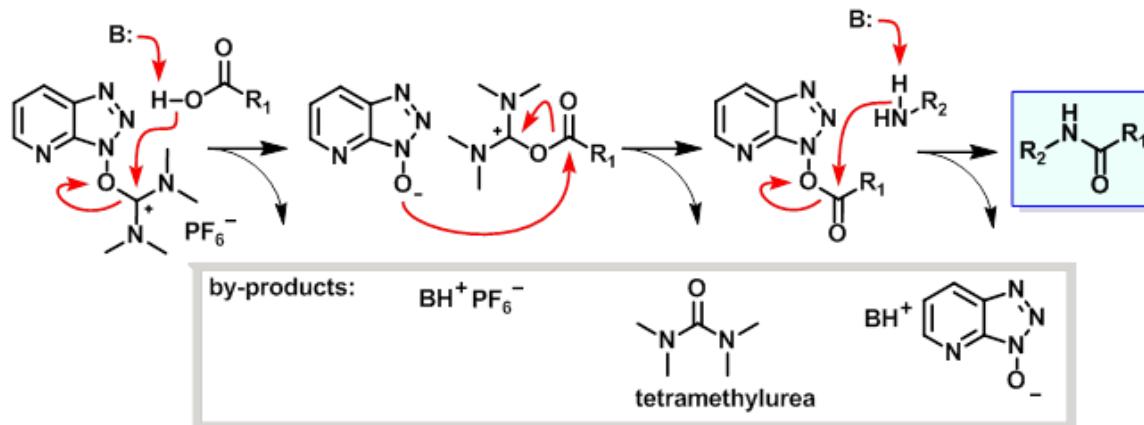
Per ottenere un'ammide partendo direttamente da un acido carbossilico si utilizzano dei sali di uronio (HATU, HBTU), chiamati anche agenti condensanti.

REATTIVITA' DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

1. **Sostituzione nucleofila:** una reazione in cui un nucleofilo sostituisce in una molecola un secondo gruppo (che prende il nome di gruppo uscente).

1. Acido carbossilico + $\text{SOCl}_2/\text{PCl}_5/\text{PCl}_3 \rightarrow$ cloruro acilico
2. Acido carbossilico + cloruro acilico \rightarrow anidride
3. Cloruro acilico + $\text{NH}_3/\text{ammime} \rightarrow$ ammide
4. Acido carbossilico + alcol \rightarrow estere (esterificazione di Fisher)

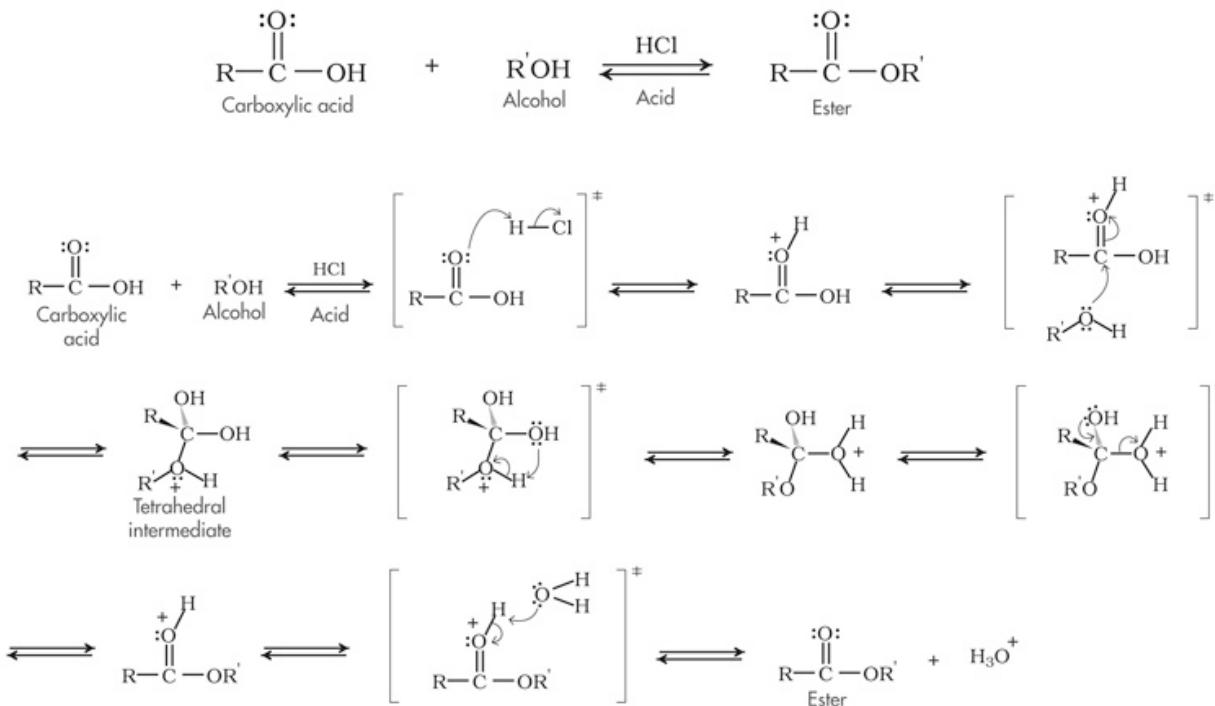
3a



Questo processo è molto usato nelle reazioni di coupling tra aminoacidi nelle sintesi di peptidi e proteine in fase solida.

REATTIVITA' DEGLI ACIDI CARBOSSILICI

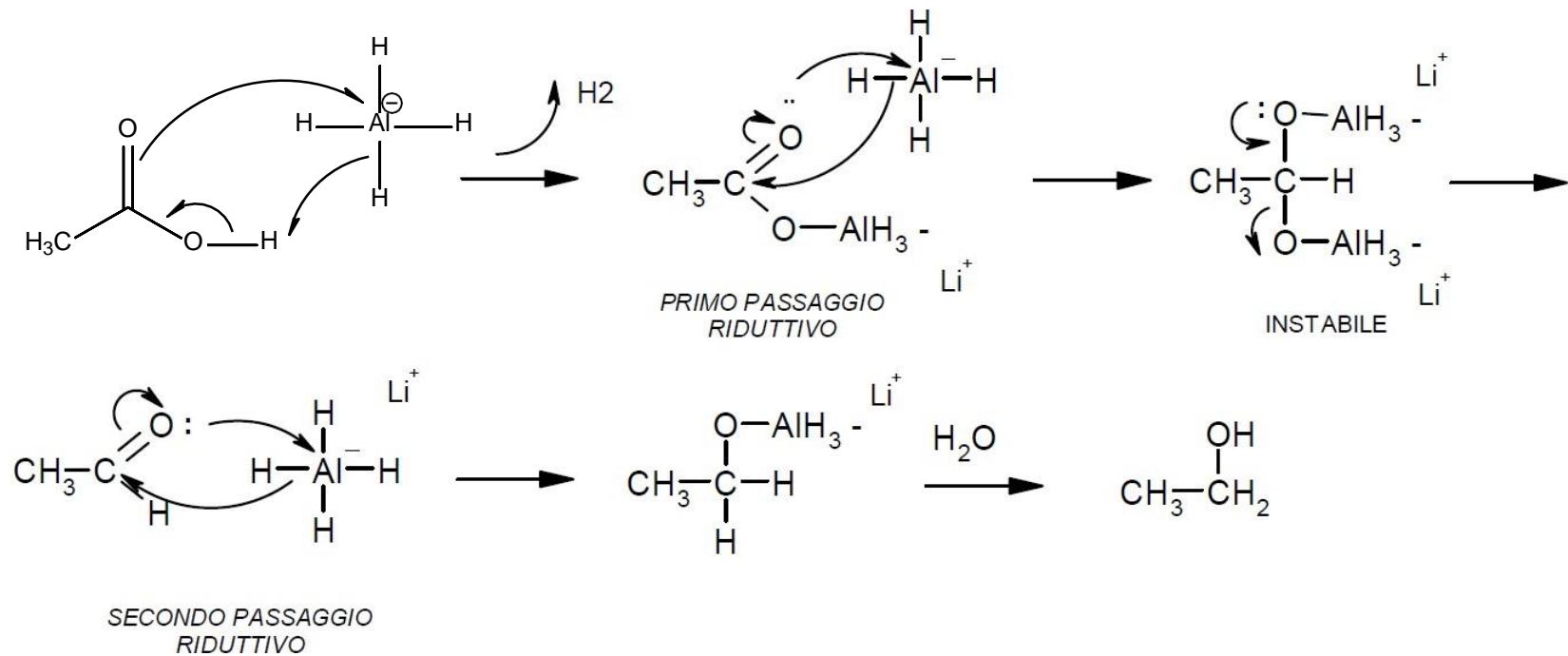
4



- 1) L'atomo di ossigeno carbonilico viene protonato da parte dell'acido.
- 2) In questo modo il carbonio carbonilico risulta ulteriormente polarizzato positivamente e può subire un attacco nucleofilo da parte dell'ossigeno ossidrilico dell'alcol, con la formazione di un intermedio tetraedrico.
- 3) Si ha quindi uno spostamento di un protone dall'ossidrile alcolico all'ossidrile acido, permettendo l'eliminazione di una molecola d'acqua (un miglior gruppo uscente rispetto ad un ossidrile) e la formazione di un estere protonato sull'ossigeno carbonilico.
- 4) Infine, si ha la deprotonazione dell'estere, con formazione del prodotto finale e riformazione del catalizzatore acido.

2. **Riduzione:** è una reazione nella quale si verifica un acquisto di elettroni da parte di una specie chimica.

✓ Acido carbossilico + $\text{LiAlH}_4 \rightarrow$ alcol



In genere gli acidi carbossilici sono composti estremamente difficili da ridurre. Non tutti i riducenti sono abbastanza forti da ridurre gli acidi carbossilici ad alcoli (solo litio alluminio idruro).