

# REAZIONI ORGANICHE

## Variazioni di energia e velocità di reazione

Abbiamo visto che i composti organici e le loro reazioni possono essere suddivisi in categorie omogenee.

*Per ottenere la massima razionalizzazione occorre effettuare lo studio dei Meccanismi di Reazione, cioè di*

tutti gli eventi che hanno luogo a livello molecolare quando le molecole dei reagenti si trasformano in molecole di prodotti.

*Il verificarsi di una reazione dipende essenzialmente da due fattori :*

- 1. Dal bilancio energetico tra prodotti e reagenti:** in genere una reazione è spontanea quando i prodotti hanno un'energia minore dei reagenti. Queste energie sono legate alla *Costante di equilibrio*.
- 2. Dalla velocità con cui avviene la reazione:** una reazione, per essere *utile*, oltre che *possibile* dal punto di vista energetico, *deve avvenire* con una velocità ragionevole.



**Riassumendo:**

*di fronte ad una reazione occorre essere in grado di rispondere alle seguenti domande :*

- a) - in che direzione reagisce il sistema ? (Aspetto Energetico)
- b) - con che velocità reagisce ? (Aspetto Cinetico)
- c) - come avviene la reazione ? (Aspetto meccanicistico)

## ASPETTO ENERGETICO

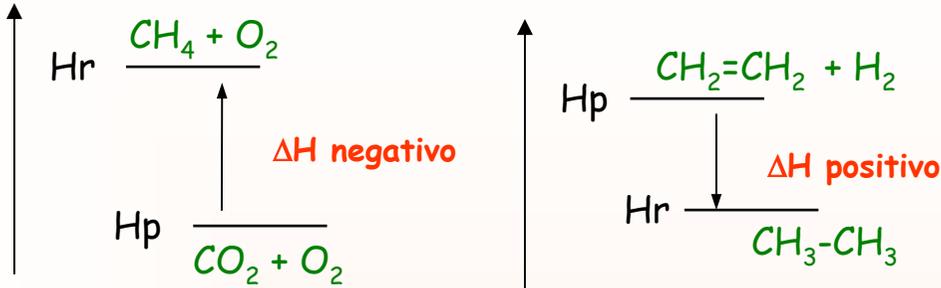


La trasformazione di un reagente in prodotto comporta la **rottura** di un legame che **richiede energia** dall'esterno e la **formazione** di un legame che **sviluppa energia**.

Riprendiamo alcuni concetti di Termodinamica :

## ENTALPIA $\Delta H$ (o contenuto termico)

Possiamo associare ai prodotti un contenuto termico  $H_p$  e ai reagenti un  $H_r$  per una reazione  $R \rightarrow P$   $\Delta H = H_p - H_r$



Poichè il  $\Delta H$  dipende dalla  $P$  e dalla  $T$  si fa riferimento a condizioni standard :  $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ . Si parla quindi di  $\Delta H^0$

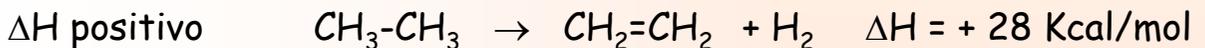
## Calore di Reazione $\Delta H$

Calore sviluppato o assorbito in una reazione a  $T$  e  $P$  costante è chiamato calore di reazione o variazione di entalpia e si indica con  $\Delta H$ .

### Reazioni esotermiche



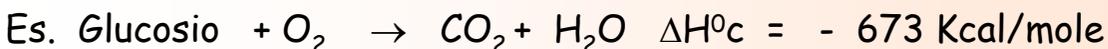
### Reazioni endotermiche



## Calore di Combustione $\Delta H^0_c$

Entalpia di combustione o calore di combustione è il calore che si sviluppa quando 1 mole di composto brucia completamente con formazione di  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ed altri elementi allo stato standard.

Il  $\Delta H^0_c$  è la massima energia ottenibile da una sostanza



## Entalpia standard di Formazione $\Delta H^0_f$

E' la quantità di calore assorbita o emessa nella formazione di un composto a partire dagli elementi allo stato standard. Serve per calcolare il  $\Delta H^0$  di una reazione.

### Determinazione del $\Delta H^0$ di una reazione

1. Sperimentalmente mediante misure calorimetriche, cioè misurando il calore sviluppato o assorbito dalla reazione.
2. Per calcolo attraverso le entalpie standard di formazione o le entalpie standard di combustione :

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_f \text{ prodotti} - \sum \Delta H^0_f \text{ reagenti}$$

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_c \text{ reagenti} - \sum \Delta H^0_c \text{ prodotti}$$

## ENTROPIA $\Delta S$

Esiste un altro fattore di cui bisogna tener conto per sapere se una reazione è spontanea. Un sistema chimico, dalla Termodinamica, tende :

- a) ad uno stato in cui il contenuto termico sia minimo
- b) ad uno stato in cui il disordine molecolare sia massimo

Questa tendenza al massimo disordine si esprime con un'altra grandezza termodinamica : l'ENTROPIA S.

Essa esprime il numero di stati o di gradi di Libertà delle molecole del sistema. Maggiori sono i *gradi di libertà*, maggiore è il disordine, maggiore è l'Entropia.

Cioè saranno favorite le reazioni con un aumento di disordine  $\Delta S = S_p - S_r = \text{positivo}$ .

## Energia Libera $\Delta G$

Un sistema chimico tende a :

- .minimo contenuto termico (minimo valore di H)
- .massimo disordine (massimo valore di S)

Per poter prevedere la direzione e la posizione dell'equilibrio si utilizza una nuova Grandezza Termodinamica che lega le due viste prima e cioè :

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

per una reazione  $A \rightarrow B$

il  $\Delta G$  rappresenta il lavoro massimo ricavabile da una reazione.

Una reazione procede spontaneamente nella direzione in cui può fornire lavoro, cioè corrisponde ad una diminuzione di G cioè  $\Delta G < 0$ .

Quando la reazione ha raggiunto l'equilibrio  $\Delta G = 0$ .

## Energia Libera ed Equilibrio chimico

Si può dimostrare che :

$$\Delta G^0 = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{per una reazione} \quad a A + b B \rightarrow c C + d D$$

$\Delta G^0$  è la variazione standard dell'energia Libera ed è caratteristica per una data reazione.

Se la reazione raggiunge l'equilibrio avremo :

$$\Delta G^0 = 0 \quad \text{e} \quad K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

cioè

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_{eq}$$

il  $\Delta G^0$  è importante per lo studio di una reazione sia perché è legato alla  $K_{eq}$  sia al  $\Delta G$

il Calcolo del  $\Delta G^0$  si può fare :

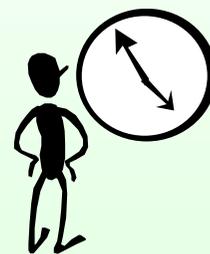
- dalla  $K$  di equilibrio

- dalle  $\Delta G^0_{\text{formazione}}$  dei reagenti e dei prodotti

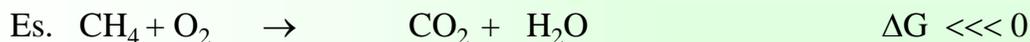
$$\Delta G^0 = \sum \Delta G^0_{f(\text{prodotti})} - \sum \Delta G^0_{f(\text{reagenti})}$$

## ASPETTO CINETICO

### Velocità di Reazione



Spesso si verifica il caso di una reazione chimica con un  $\Delta G < 0$  e che tuttavia avviene con una velocità talmente piccola da essere trascurabile



la reazione in assenza di un'innescò (attivazione) iniziale non procede

Prendiamo ad esempio una reazione



Velocità della reazione  $V =$  quantità di  $A$  o  $B$  che scompaiono o  $C$  che compare nel tempo

Dai dati sperimentati otteniamo equazioni tipo :

$$V = k [A] [B]$$

$k =$  costante di velocità ;  $[A]$  e  $[B]$  sono le concentrazioni dei reagenti

l'ordine della reazione è la somma degli esponenti delle concentrazioni



2° ordine rispetto ad  $A$

1° ordine rispetto ad  $B$

3° ordine complessivo

## Velocità di reazione e Teoria della Collisione

La velocità di reazione può essere interpretata con la Teoria della Collisione che si basa sull'ipotesi che le molecole reagiscono per collisione ma che solo una frazione del numero totale degli urti porta ai prodotti.

La Frazione di urti utili rappresenta la velocità di reazione. Essa dipende da tre fattori :

1. *Frequenza di collisioni*  $Z$
2. *Orientazione delle particelle*  $P$
3. *Energia di attivazione*  $E_{att}$

### Frequenza delle collisioni

Rappresenta il numero di urti che avvengono tra i reagenti nell'unità di tempo e nell'unità di volume.

$Z$  è quindi proporzionale alle concentrazioni e alla temperatura.

### Fattore probabilistico (orientazione)

L'urto deve avere un'orientazione ben precisa per essere produttivo (può essere visto come la richiesta di "ordine" della reazione).

### Energia di attivazione

Contenuto energetico minimo affinché la reazione proceda.

Frazione di molecole attivate =  $e^{-E_{att}/RT}$

Es. : energia necessaria per "stirare" il legame che si deve rompere.

$$\text{Velocità Globale } V = Z * P * e^{-E_{att}/RT}$$

Per meglio capire l'origine e il significato dell'  $E_{att}$ , dobbiamo ricorrere all'uso dei grafici

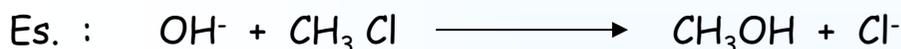
Energia / Coordinata di reazione

# ASPETTO MECCANICISTICO

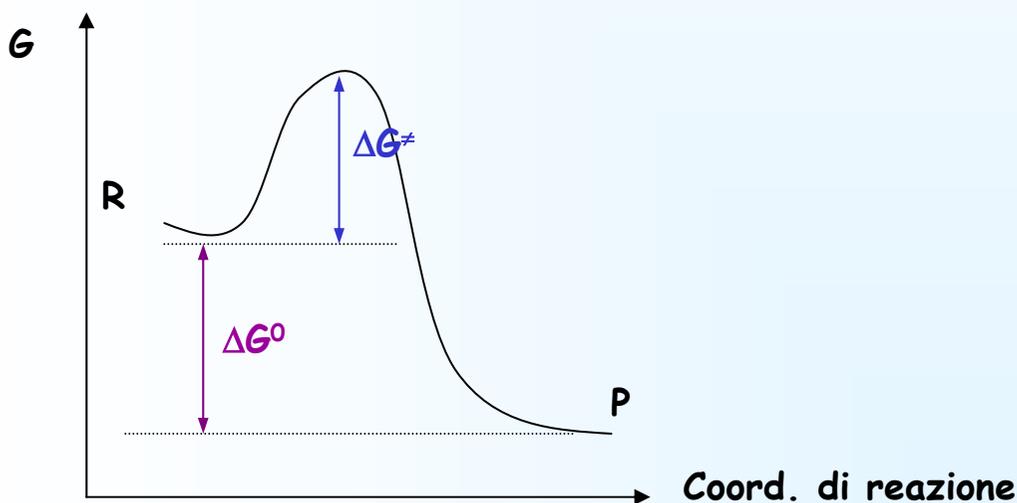
## *Profili di reazione e meccanismi*



Uno dei concetti più importanti in Chimica Organica è il considerare come cambia la struttura dell'intero sistema al procedere della reazione. Ad ogni configurazione degli atomi, durante il processo di trasformazione, corrisponde un certo contenuto energetico che, per quello che abbiamo detto, tende ad aumentare fino ad un punto di massima energia (stato di trasformazione), da questo punto in poi le strutture che portano ai prodotti, diminuiscono il loro contenuto energetico. La misura nel progredire della reazione è detta coordinata di reazione.



la coordinata di reazione può essere rappresentata ad esempio, dalla lunghezza del legame C-O o C-Cl, o dalla carica negativa dello ione OH<sup>-</sup>. Comunque si scelga, il profilo energetico della reazione può essere così visto:



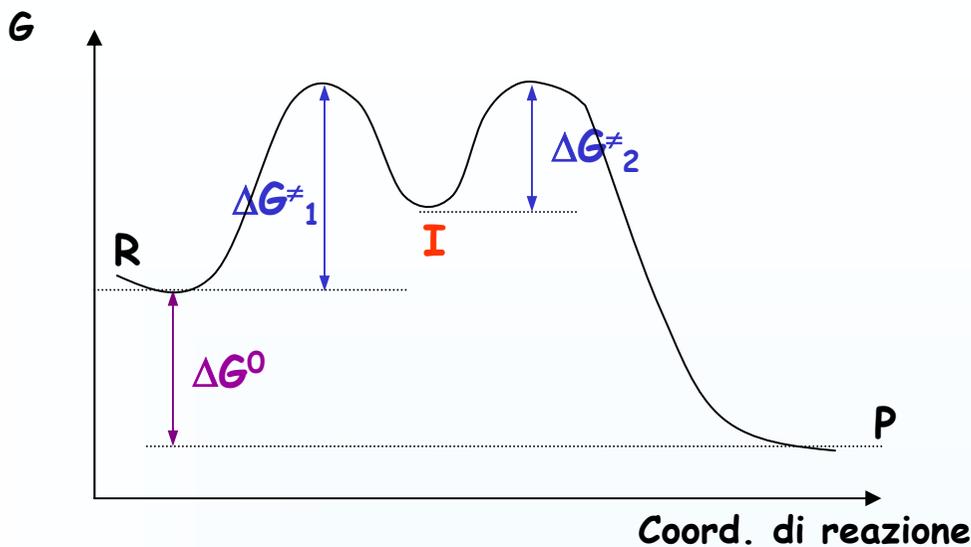
Le differenze di energie potenziali sono proporzionali ma non identiche ai  $\Delta G^0$  o  $\Delta G^\ddagger$ .

La grandezza  $\Delta G^\ddagger$  ci determina la velocità della reazione.

La grandezza  $\Delta G^0$  ci determina la posizione dell'equilibrio.

Un profilo energetico del tipo visto viene considerato come indice di una reazione ad un unico stadio, con un solo stato di transizione.

Molte altre reazioni procedono con dei profili del tipo :



Tali tipi di reazioni comprendono uno o più intermedi di reazione e uno o più stati di transizione.

L'intermedio **I** è sempre in un minimo di energia e può essere più o meno instabile.

Possiamo così definire :

**Meccanismo di una reazione come la descrizione di tutti gli stati di transizione e di tutti gli intermedi di una reazione complessiva.**

La velocità della reazione risultante è determinata dallo stato di transizione più elevato.

Per il profilo visto possiamo scrivere :

