

Esercitazione n. 8 - Aspetti generali di reazioni e meccanismi

1. Dare una definizione dei seguenti termini: **coordinata di reazione**; **stadio di una reazione**; **stato di transizione**, **reagente radicalico**; **scissione eterolitica**; **scissione omolitica**; **carbocatione**; **nucleofilo**; **elettrofilo**; **reversibilità microscopica**; **energia libera standard**; **energia libera di attivazione**; **costante di velocità**; **costante di equilibrio**; **stadio lento**; **controllo cinetico**; **controllo termodinamico**.

coordinata di reazione → grandezza che indica il progredire della reazione

stadio di una reazione → processo elementare da substrato a prodotto

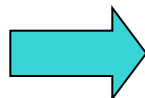
stato di transizione → massimo di energia lungo il percorso da reagente a prodotto in ciascuno stadio, caratterizzato da legami parziali

reagente radicalico → Specie con un elettrone spaiato, che utilizza per la formazione di un nuovo legame covalente (con un altro reagente radicalico)

scissione eterolitica → rottura di un legame covalente, che lascia i due elettroni su uno degli atomi che formavano il legame

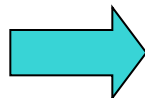
scissione omolitica → rottura di un legame covalente, che lascia un elettrone su ciascuno degli atomi che formavano il legame

carbocatione



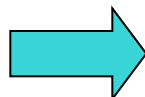
specie con un C con tre soli legami ed un orbitale vuoto (elettrofilo)

nucleofilo



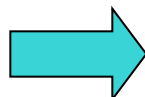
specie ricca di elettroni, che partecipa alla formazione di legame con un ORBITALE PIENO (coppia di elettroni n).

elettrofilo



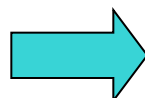
specie a difetto elettronico, che partecipa alla formazione di legame con un ORBITALE VUOTO

**reversibilità
microscopica**



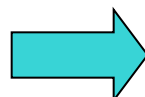
principio secondo il quale la variazione dell' energia in funzione della coordinata di reazione segue lo stesso percorso (quello di minima energia) in entrambe le direzioni: da reagente a prodotto e da prodotto a reagente.

energia libera standard



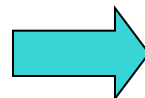
differenza di energia libera tra reagenti e prodotti

**energia libera di
attivazione**



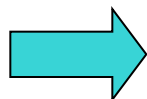
differenza di energia libera tra reagenti e stato di transizione

costante di velocità



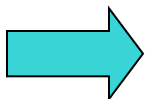
grandezza che esprime la reattività di un composto, indipendentemente dalla sua concentrazione (a differenza della velocità di reazione)

costante di equilibrio



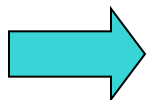
grandezza che indica il rapporto tra prodotto e reagente all'equilibrio (quando, cioè, la loro concentrazione non cambia più, ma per ogni molecola di substrato che diventa prodotto, ce ne è una di prodotto che torna a substrato)

stadio lento



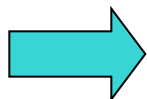
Stadio che, in una reazione multistadio, ha l'energia di attivazione più alta

controllo cinetico



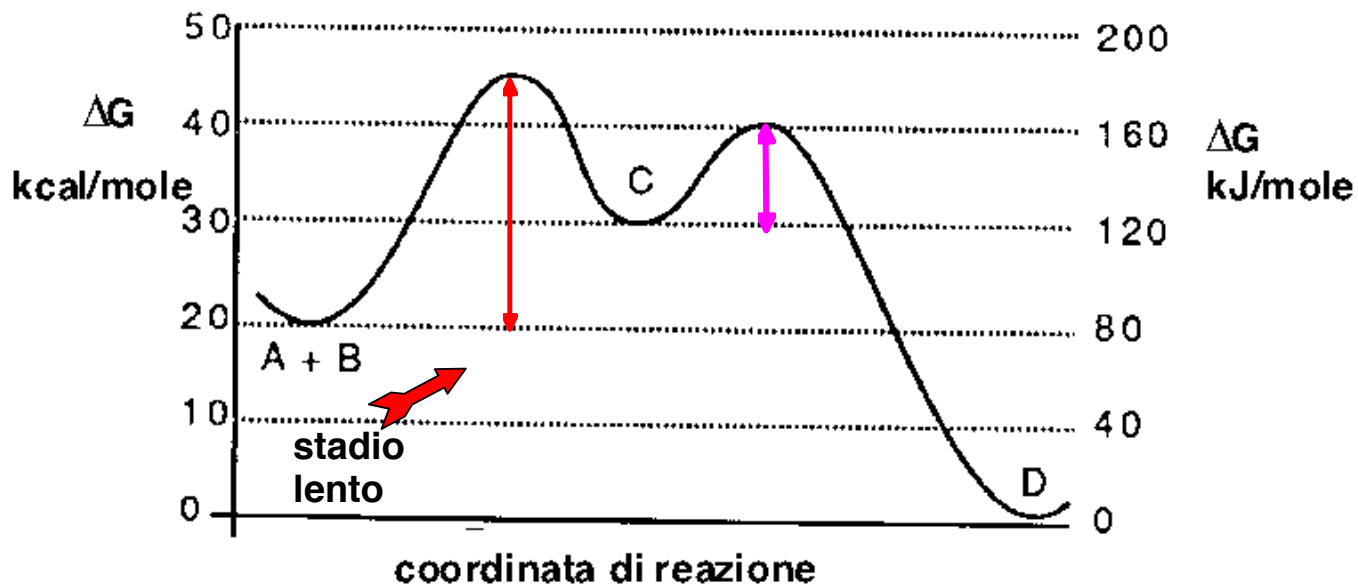
Composizione dei prodotti (provenienti da uno stesso substrato) che riflette le rispettive energie di attivazione

controllo termodinamico

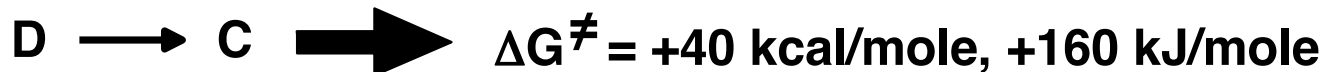
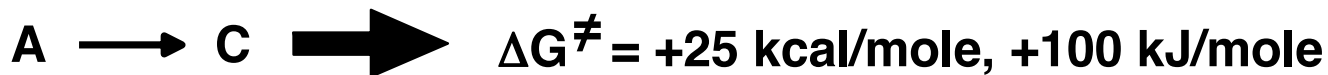
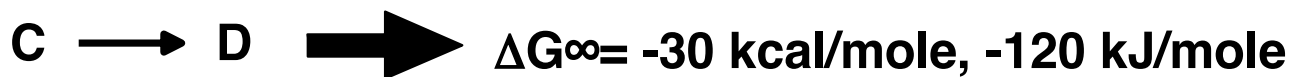


Composizione dei prodotti (provenienti da uno stesso substrato) che riflette le rispettive energie libere

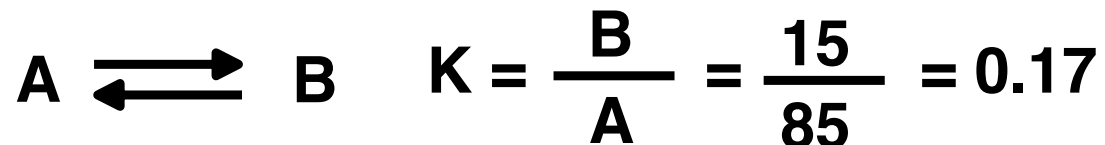
3. Considerando il seguente diagramma dell'energia:



a) Quale è lo stadio lento di $A \rightleftharpoons D$? b) Quale è il ΔG° di $C \rightleftharpoons D$? c) Quale è il ΔG^\ddagger di $A \rightleftharpoons C$? d) Quale è il ΔG^\ddagger di $D \rightleftharpoons C$?



5. A temperatura ambiente una reazione reversibile mette in equilibrio A e B, in rapporto 85:15. Quale è la differenza di energia libera tra A e B?

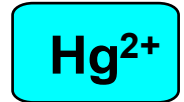
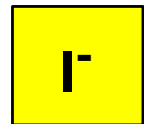
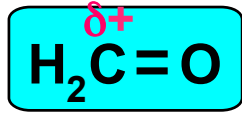
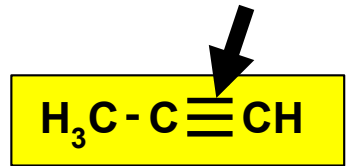
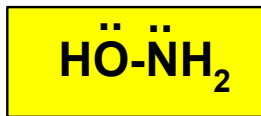
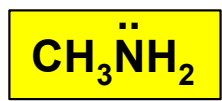
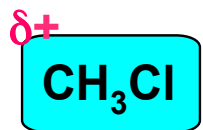
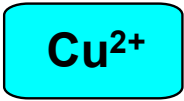
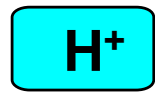
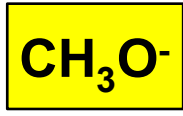
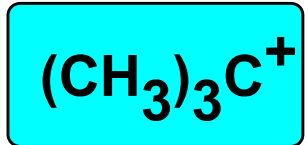
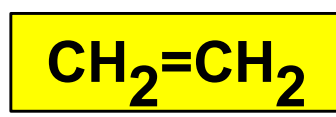
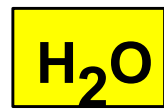
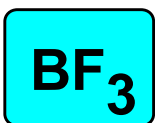


 $\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303 RT \log 0.17 = +1 \text{ kcal/mole}$

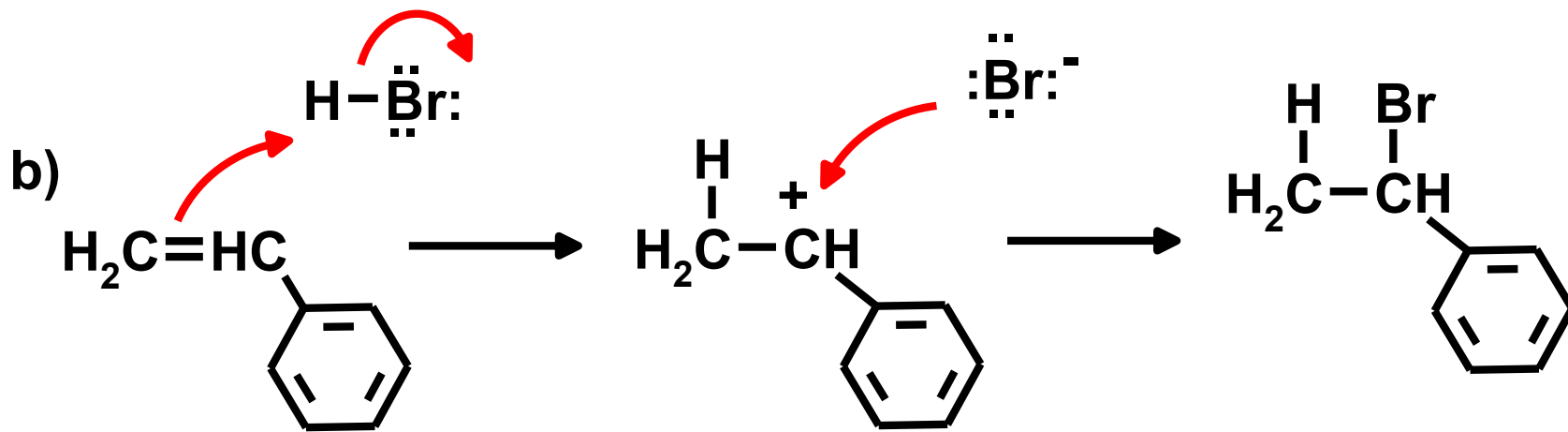
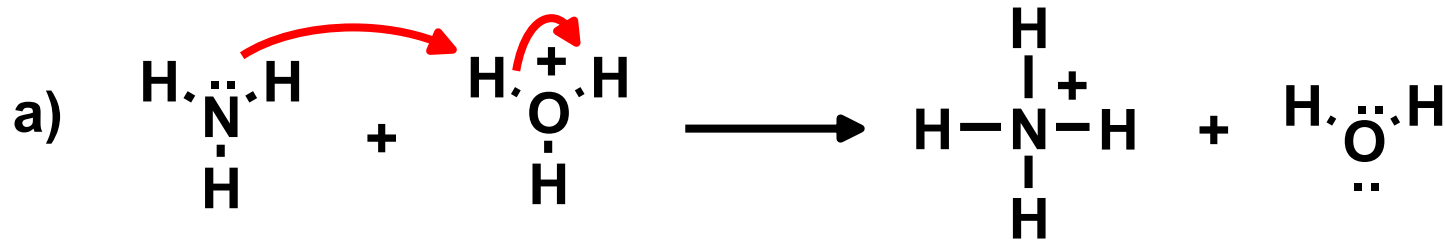
7. Indicare tra le seguenti specie gli elettrofili ed i nucleofili:

E

Nu

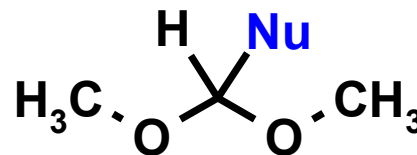
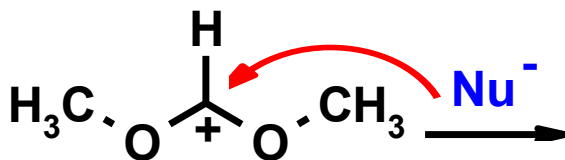
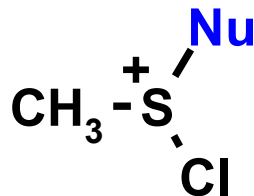
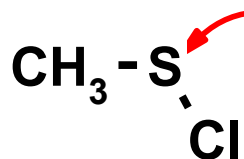
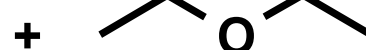
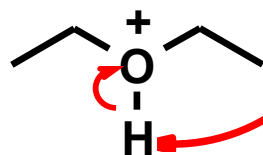
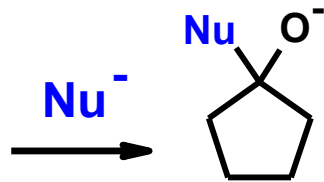
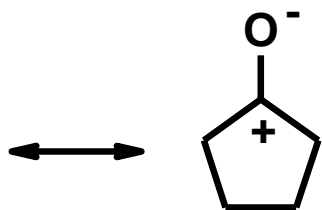
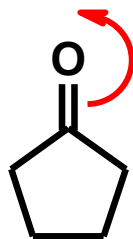
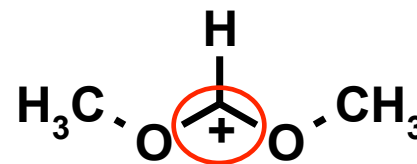
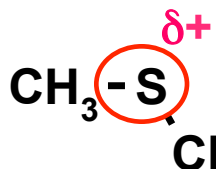
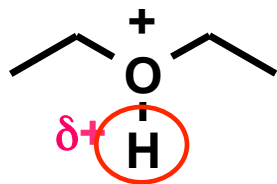
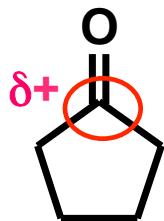


8. Completare le seguenti reazioni, mettendo le frecce curve che indicano la direzione di flusso degli elettroni:



9. Ciascuna delle seguenti molecole è un elettrofilo. Individuare l'atomo elettrofilo in ciascun caso e scrivete il prodotto di reazione con un generico nucleofilo Nu⁻.

Elettrofilo: specie a difetto elettronico, che partecipa alla formazione di legame con un ORBITALE VUOTO



10. Ciascuna delle seguenti molecole è un nucleofilo. Individuare l'atomo nucleofilo in ciascun caso e scrivete il prodotto di reazione con un generico elettrofilo E^+ .

Nucleofilo: specie ricca di elettroni, che partecipa alla formazione di legame con un ORBITALE PIENO (coppia di elettroni n).

