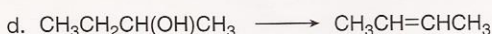
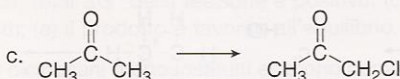
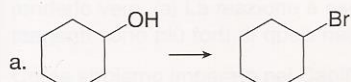


# 6

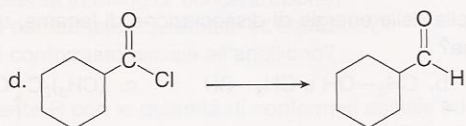
## Comprensione delle reazioni organiche

### Tipi di reazioni

6.1 Classifica ciascuna trasformazione come reazione di sostituzione, eliminazione o addizione.

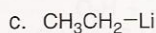
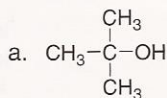


6.2 Classifica ciascuna trasformazione come sostituzione, eliminazione o addizione.

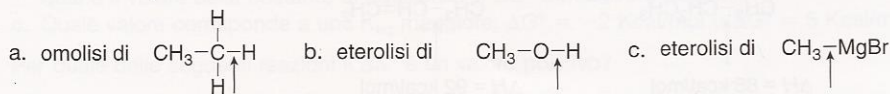


### Scissione di legami

6.3 Tenendo conto delle differenze di elettronegatività, scrivi i prodotti formati dalla scissione eterolitica del legame carbonio-eteroatomo in ciascuna molecola. Classifica l'intermedio organico reattivo come carbocatione o carbanione.

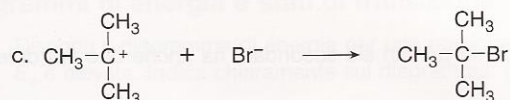
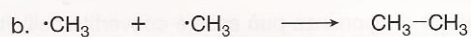


6.4 Scrivi i prodotti della scissione omolitica o eterolitica per ciascun legame indicato. Utilizza le differenze di elettronegatività per decidere la collocazione delle cariche nelle reazioni eterolitiche. Classifica ciascuna specie carboniosa intermedia come radicale, carbocatione o carbanione.

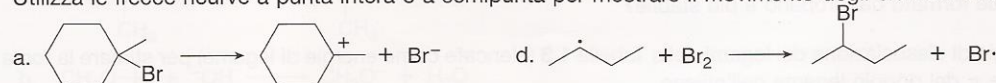


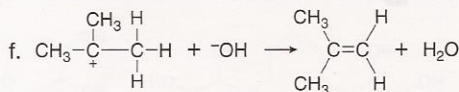
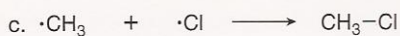
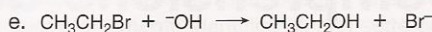
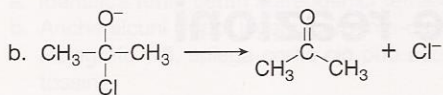
### Frecce ricurve

6.5 Utilizza frecce ricurve per mostrare il movimento degli elettroni in ciascuna equazione.

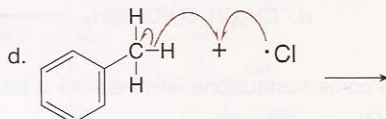
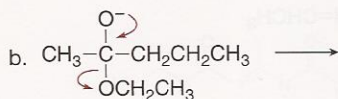
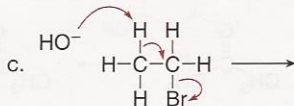
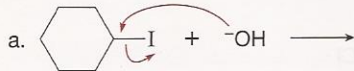


6.6 Utilizza le frecce ricurve a punta intera o a semipunta per mostrare il movimento degli elettroni in ciascuna reazione.



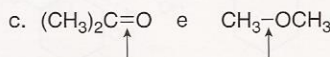
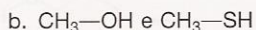
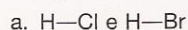


6.7 Scrivi i prodotti di ciascuna reazione in accordo alle frecce ricurve.

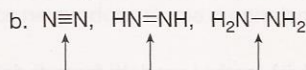
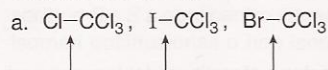


### Energia di dissociazione dei legami e calcolo del $\Delta H^\circ$

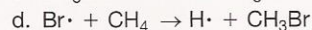
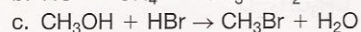
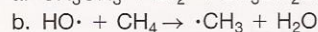
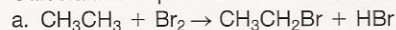
6.8 Senza guardare la tabella delle energie di dissociazione di legame, quale legame per ciascuna coppia ha la più elevata energia di dissociazione?



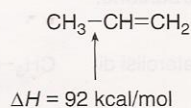
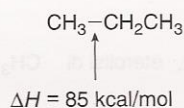
6.9 Ordina ciascun legame indicato secondo energie di dissociazione di legame crescenti.



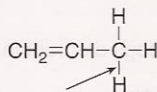
6.10 Calcola il  $\Delta H^\circ$  per ciascuna reazione.



6.11 Spiega perché l'energia di dissociazione per il legame  $\sigma$  C—C nel propano è più bassa dell'energia di dissociazione per il legame  $\sigma$  C—C nel propene,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ .



6.12 L'omolisi del legame C—H qui indicato nel propene forma un radicale stabilizzato per risonanza.



a. Scrivi le due possibili strutture di risonanza per questo radicale.

b. Utilizza le frecce ricurve a semipunta per spiegare come una struttura di risonanza può essere convertita nell'altra.

c. Scrivi la struttura dell'ibrido di risonanza.

6.13 Dal momento che il propano ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) ha sia atomi di carbonio primari sia secondari, ha anche due tipi di legami C—H.

a. Disegna il radicale al carbonio formato dall'omolisi di ciascuno di questi legami C—H.

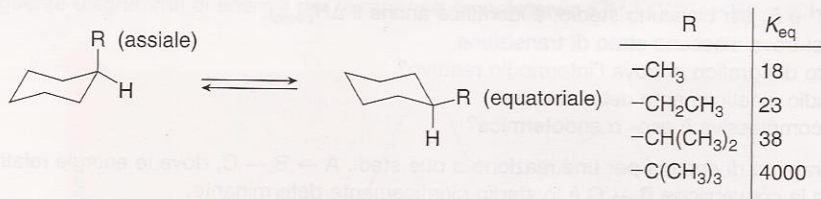
b. Consulta la Tabella 6.2 per determinare quale legame C—H è più forte.

c. Come questa informazione può essere anche usata per determinare la stabilità relativa dei due radicali formati dal propano è più stabile?

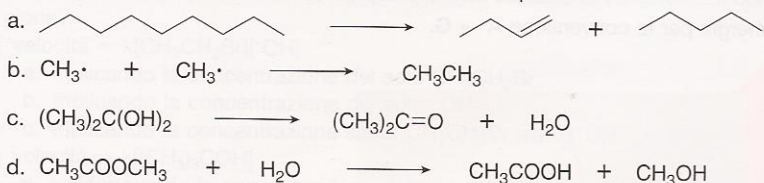
6.14 Utilizza le energie di dissociazione dei legami della Tabella 1.3 (elencate come energie di legame) per stimare la forza dei componenti  $\sigma$  e  $\pi$  del doppio legame nell'etilene.

### Termodinamica, $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ , $\Delta S^\circ$ e $K_{eq}$

- 6.15 a. Quale  $K_{eq}$  corrisponde a un valore negativo di  $\Delta G^\circ$ :  $K_{eq} = 1000$  o  $K_{eq} = .001$ ?  
 b. Quale  $K_{eq}$  corrisponde a un valore più basso di  $\Delta G^\circ$ :  $K_{eq} = 10^{-2}$  o  $K_{eq} = 10^{-5}$ ?
- 6.16 Per ciascuno di questi valori, all'equilibrio sono favoriti reagenti o prodotti?  
 a.  $K_{eq} = 5.5$       b.  $\Delta G^\circ = 10.3$  kcal
- 6.17 Per ciascuno dei seguenti valori, è il reagente o il prodotto a minor energia?  
 a.  $\Delta G^\circ = 2.0$  kcal      b.  $K_{eq} = 10$       c.  $\Delta G^\circ = -3.0$  kcal      d.  $K_{eq} = 10^{-3}$
- 6.18 Per una reazione con  $\Delta H^\circ = 10$  kcal/mol, decidi quali delle seguenti affermazioni sono vere e modifica quelle false per renderle vere. (a) La reazione è esotermica; (b) Il  $\Delta G^\circ$  della reazione è positivo; (c) la  $K_{eq}$  è maggiore di 1; (d) i legami nei reagenti sono più forti di quelli nei prodotti; (e) il prodotto è favorito all'equilibrio.
- 6.19 Come abbiamo imparato nel Capitolo 4, i cicloesani monosostituiti esistono come miscela di due conformeri all'equilibrio, aventi il sostituito assiale o equatoriale.

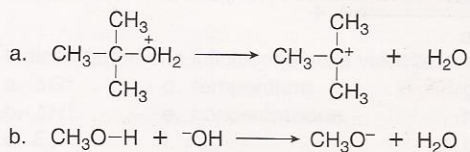


- a. Quando R = CH<sub>3</sub>, quale conformero è presente in maggior concentrazione?  
 b. Quale R mostra la maggior percentuale di conformero equatoriale all'equilibrio?  
 c. Quale R mostra la maggior percentuale di conformero assiale all'equilibrio?  
 d. Per quale R il  $\Delta G^\circ$  è più negativo?  
 e. Come si correla la dimensione del sostituito R con le quantità di conformeri assiale ed equatoriale all'equilibrio?  
 f. Domanda di sfida: spiega perché tre cicloalcani monosostituiti [R = -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] hanno valori simili di  $K_{eq}$ , ma la  $K_{eq}$  per il t-butilcicloesano [R = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] è molto più grande.
- 6.20 Dato ciascun valore, determina se è il materiale di partenza o il prodotto a essere favorito all'equilibrio.  
 a.  $K_{eq} = 0.5$   
 b.  $\Delta G^\circ = -25$  kcal/mol  
 c.  $\Delta H^\circ = 2.0$  kcal/mol  
 d.  $K_{eq} = 16$   
 e.  $\Delta G^\circ = 0.5$  kcal/mol  
 f.  $\Delta H^\circ = 100$  kcal/mol  
 g.  $\Delta S^\circ = 2$  cal/K·mol  
 h.  $\Delta S^\circ = -2$  cal/K·mol
- 6.21 a. Quale valore corrisponde a un valore negativo di  $\Delta G^\circ$ :  $K_{eq} = 10^{-2}$  oppure  $K_{eq} = 10^2$ ?  
 b. In una reazione monomolecolare all'equilibrio con il materiale di partenza presente in rapporto 5 volte rispetto al prodotto, qual è il valore della costante di equilibrio? Il  $\Delta G^\circ$  è positivo o negativo?  
 c. Quale valore corrisponde a una  $K_{eq}$  maggiore:  $\Delta G^\circ = -2$  Kcal/mol o  $\Delta G^\circ = 5$  Kcal/mol?
- 6.22 Per quale delle seguenti reazioni il  $\Delta S^\circ$  è un valore positivo?

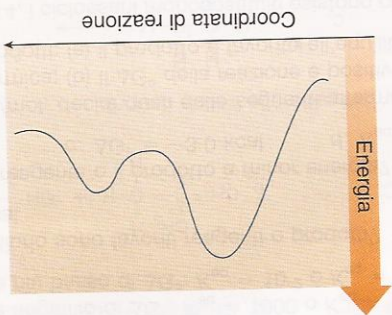


### Diagrammi di energia e stati di transizione

- 6.23 Disegna il diagramma di energia per una reazione in cui i prodotti sono a energia più elevata rispetto ai reagenti e dove  $E_a$  è elevata. Indica chiaramente sul diagramma: gli assi, i reagenti, i prodotti, lo stato di transizione, il  $\Delta H^\circ$  e  $E_a$ .
- 6.24 Disegna le strutture dello stato di transizione in ciascuna reazione



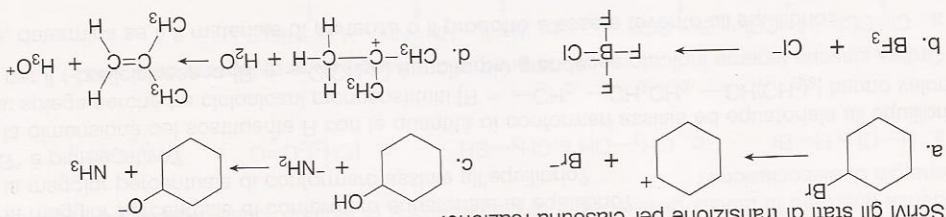
6.25 Considera il seguente diagramma di energia.



- Quanti stadi sono implicati in questa reazione?
- Identifica  $\Delta H^\circ$  e  $E_a$  per ciascuno stadio, e identifica anche il  $\Delta H^\circ_{\text{comp}}$ .
- Indica dove si trova ciascuno stato di transizione.
- A quale punto del grafico si trova l'intermedio reattivo?
- Qual è lo stadio cineticamente determinante?
- La reazione complessiva è eso- o endotermica?

6.26 Disegna un diagramma di energia per una reazione a due stadi,  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , dove le energie relative di questi composti sono  $C < A < B$  e la conversione  $B \rightarrow C$  è lo stadio cineticamente determinante.

6.27 Scrivi gli stati di transizione per ciascuna reazione.



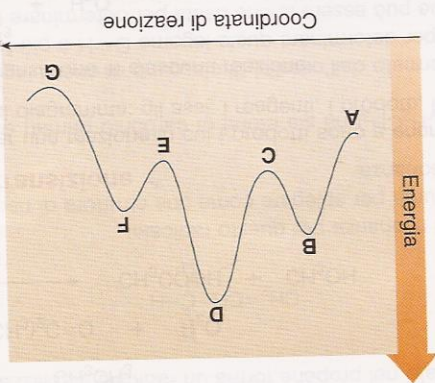
6.28 Disegna il diagramma di energia per ciascuna reazione. Etichetta gli assi, indica il materiale di partenza, il prodotto, lo stato di transizione il  $\Delta H^\circ$  e la  $E_a$ .

- Una reazione concentrata, esotermica con bassa energia di attivazione.
- Una reazione endotermica a singolo stadio con elevata energia di attivazione.
- Una reazione a due stadi,  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , in cui le energie relative dei composti siano  $A < C < B$  e lo stadio  $A \rightarrow B$  sia lo stadio cineticamente determinante.
- Una reazione concentrata con  $\Delta H^\circ = 100 \text{ kcal/mol}$  e  $E_a = 4 \text{ kcal}$ .

6.29 Considera la seguente reazione:  $\text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HCl}$ .

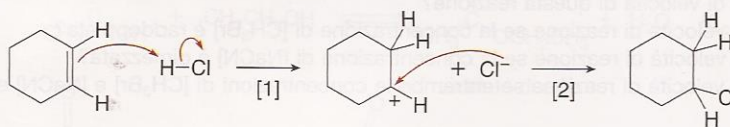
- Usa le frecce ricurve per mostrare il movimento degli elettroni.
- Calcola il  $\Delta H^\circ$  utilizzando le energie di dissociazione di legame della Tabella 6.2.
- Disegna un diagramma di energia assumendo che  $E_a = 4 \text{ kcal}$ .
- Qual è la  $E_a$  per la reazione inversa ( $\cdot\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Cl}\cdot$ )?

6.30 Considera il seguente diagramma di energia per la conversione  $A \rightarrow G$ .



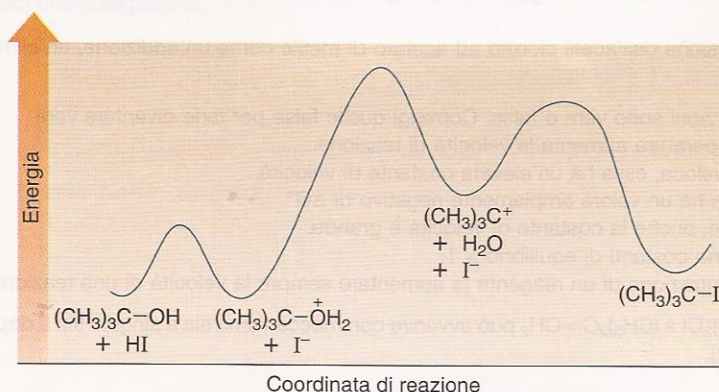
- Quali punti del grafico corrispondono agli stati di transizione?
- Quali punti del grafico corrispondono agli intermedi reattivi?
- Quanti stadi sono presenti nel meccanismo di reazione?

6.31 Considera la seguente reazione a due stadi.



- Quanti legami si rompono e quanti se ne formano nello Stadio [1]? Diresti che il  $\Delta H^\circ$  di questo stadio è positivo o negativo?
- Quanti legami si rompono e quanti se ne formano nello Stadio [2]? Diresti che il  $\Delta H^\circ$  di questo stadio è positivo o negativo?
- Qual è lo stadio cineticamente determinante?
- Disegna la struttura dello stato di transizione per ciascuno stadio del meccanismo.
- Se il  $\Delta H^\circ_{\text{comp}}$  è negativo per questa reazione a due stadi, disegna un diagramma di energia che tenga conto di tutte le informazioni di a-d.

6.32 Considera il seguente diagramma di energia per la reazione complessiva:  $(\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HI} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CI} + \text{H}_2\text{O}$ .



- Quanti stadi ci sono in questo meccanismo di reazione?
- Indica il  $\Delta H^\circ$  e la  $E_a$  per ciascuno stadio e il  $\Delta H^\circ_{\text{comp}}$  della reazione.
- Disegna la struttura dello stato di transizione per ciascuno stadio e indicane la posizione sul diagramma.
- Qual è lo stadio cineticamente determinante? Perché?

### Cinetica e leggi di velocità

6.33 Quale valore (se c'è) corrisponde a una reazione più veloce:

- $E_a = 10 \text{ kcal}$  o  $E_a = 1 \text{ kcal}$ ;
- una temperatura di reazione di  $0^\circ\text{C}$  o una di  $25^\circ\text{C}$ ;
- $K_{\text{eq}} = 10$  o  $K_{\text{eq}} = 100$ ;
- $\Delta H^\circ = -2 \text{ kcal/mol}$  o  $\Delta H^\circ = 2 \text{ kcal/mol}$ ?

6.34 Per ciascuna equazione di velocità, quale effetto sortisce la variazione di concentrazione indicata sulla velocità della reazione?

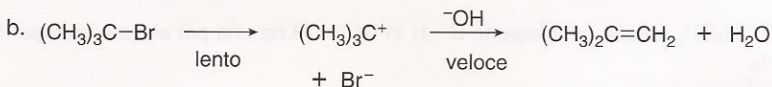
[1] velocità =  $k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}][\text{OH}^-]$

- triplicando la concentrazione del solo  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
- triplicando la concentrazione del solo  $\text{OH}^-$
- triplicando la concentrazione sia di  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  sia di  $\text{OH}^-$

[2] velocità =  $k[(\text{CH}_3)_3\text{COH}]$

- raddoppiando la concentrazione di  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$
- aumentando la concentrazione di  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  di un fattore 10

6.35 Scrivi l'equazione di velocità per ciascuna reazione, in accordo col meccanismo indicato.

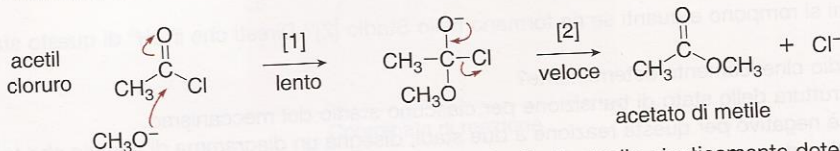


6.36 Indica i fattori che influiscono sulla velocità di reazione.

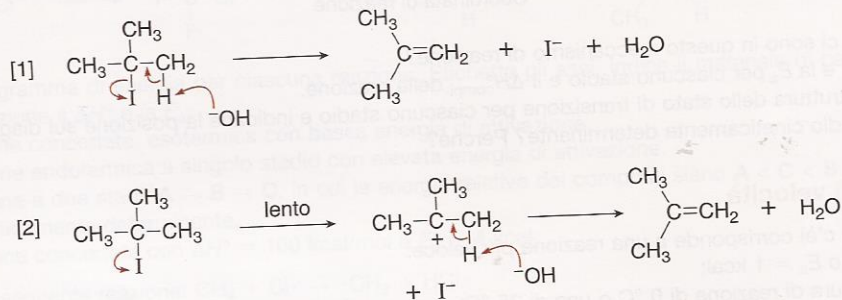
- |                     |                    |                     |
|---------------------|--------------------|---------------------|
| a. $\Delta G^\circ$ | d. temperatura     | g. $k$              |
| b. $\Delta H^\circ$ | e. concentrazione  | h. catalizzatore    |
| c. $E_a$            | f. $K_{\text{eq}}$ | i. $\Delta S^\circ$ |

- 6.37 La seguente reazione è concertata e bimolecolare:  $\text{CH}_3\text{Br} + \text{NaCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{NaBr}$ .
- Qual è l'equazione di velocità di questa reazione?
  - Cosa succede alla velocità di reazione se la concentrazione di  $[\text{CH}_3\text{Br}]$  è raddoppiata?
  - Cosa succede alla velocità di reazione se la concentrazione di  $[\text{NaCN}]$  è dimezzata?
  - Cosa succede alla velocità di reazione se entrambe le concentrazioni di  $[\text{CH}_3\text{Br}]$  e  $[\text{NaCN}]$  sono aumentate di cinque volte?

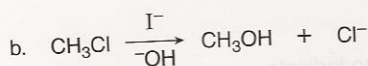
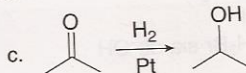
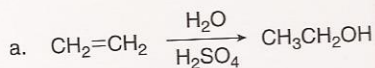
- 6.38 La conversione dell'acetil cloruro a acetato di metile avviene secondo il seguente meccanismo a due stadi:



- Scrivi l'equazione di velocità per questa reazione, assumendo che lo stadio cineticamente determinante sia il primo.
  - Se la concentrazione di  $^-\text{OCH}_3$  fosse aumentata di 10 volte, cosa succederebbe alla velocità della reazione?
  - Se entrambe le concentrazioni di  $\text{CH}_3\text{COCl}$  e  $^-\text{OCH}_3$  fossero aumentate di 10 volte, cosa succederebbe alla velocità della reazione?
  - Classifica la conversione dell'acetil cloruro ad acetato di metile come un'addizione, un'eliminazione o una sostituzione.
- 6.39 Di se le seguenti asserzioni sono vere o false. Correggi quelle false per farle diventare vere.
- Aumentando la temperatura aumenta la velocità di reazione.
  - Se una reazione è veloce, essa ha un'elevata costante di velocità.
  - Una reazione veloce ha un valore ampiamente negativo di  $\Delta G^\circ$ .
  - Quando  $E_a$  è grande, anche la costante di velocità è grande.
  - Reazioni veloci hanno costanti di equilibrio  $> 1$ .
  - Aumentare la concentrazione di un reagente fa aumentare sempre la velocità di una reazione.
- 6.40 La conversione di  $(\text{CH}_3)_3\text{CI}$  a  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  può avvenire con meccanismo sia a singolo sia a doppio stadio, come illustrato dalle Equazioni [1] e [2].



- Quale equazione di velocità sarà osservata per il meccanismo dell'Equazione [1]?
  - Quale equazione di velocità sarà osservata per il meccanismo dell'Equazione [2]?
  - Qual è l'ordine di ciascuna equazione (primo, secondo e così via)?
  - Queste equazioni di velocità come possono essere usate per dimostrare qual è il meccanismo corretto di questa reazione?
- 6.41 Identifica il catalizzatore in ciascuna equazione.



### Problemi avanzati

- 6.42 Spiega perché  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  è più acido di  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ , anche se il legame  $\text{C}-\text{H}$  in  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  ha una più elevata energia di dissociazione del legame  $\text{C}-\text{H}$  in  $\text{CH}_3\text{CH}_3$ .
- 6.43 L'esterificazione è una reazione di un acido carbossilico ( $\text{RCOOH}$ ) con un alcol ( $\text{R}'\text{OH}$ ) per formare un estere ( $\text{RCOOR}'$ ) con perdita di acqua. L'Equazione [1] è un esempio di una reazione di esterificazione *intermolecolare*. L'Equazione [2] è un esempio di reazione di esterificazione *intramolecolare*, cioè il gruppo carbossilico e la funzione alcolica sono contenute nello stesso reagente, formando pertanto come prodotto un estere ciclico. Le costanti di equilibrio per ciascuna reazione sono riportate a fianco. Spiega perché la  $K_{\text{eq}}$  è differente per queste reazioni apparentemente simili.