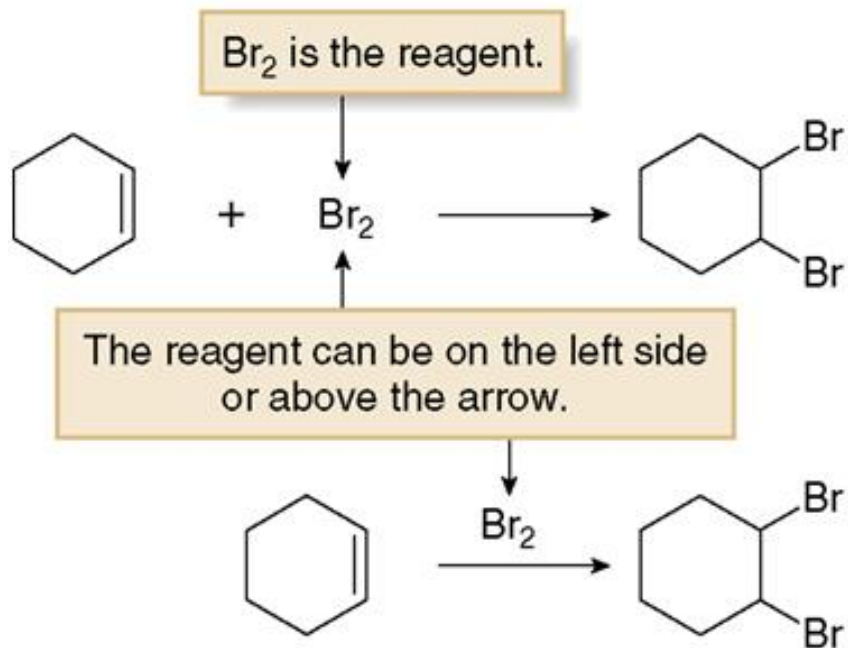


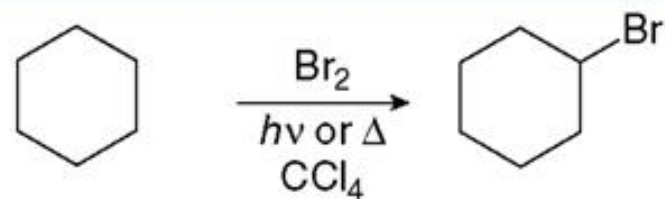
# Comprensione delle reazioni organiche

# Scrivere le equazioni delle reazioni organiche

- Le equazioni delle reazioni organiche sono normalmente scritte con una singola freccia di reazione ( $\rightarrow$ ) posta tra reagente e prodotto.
- **Il reagente, la sostanza chimica con cui un composto organico reagisce, è scritto a volte sulla sinistra dell'equazione insieme agli altri reagenti. Altre volte, è disegnato sopra la riga stessa.**
- **Benchè il solvente sia spesso omissso dall'equazione, la maggior parte delle reazioni organiche avviene in solventi liquidi.**
- **Il solvente e la temperatura della reazione possono essere aggiunti sopra o sotto la freccia.**
- **I simboli “ $h\nu$ ” e “ $\Delta$ ” sono usati per reazioni che richiedono rispettivamente luce e calore.**



Other reaction parameters can be indicated.



CCl<sub>4</sub> is the solvent.

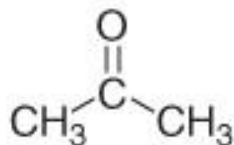
*hν*—Indicates light is needed.

$\Delta$ —Indicates heat is added.

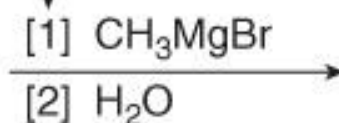
- Quando due reazioni sono condotte in sequenza senza descrivere alcun composto intermedio, i due passaggi sono normalmente numerati sulla freccia di reazione.

*Questa convenzione significa che il primo passaggio avviene prima del secondo e che i reagenti sono aggiunti in sequenza e non contemporaneamente.*

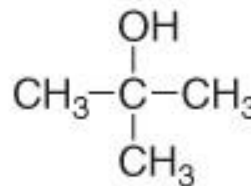
Two sequential reactions



The first reaction...



...then the second



(HOMgBr)

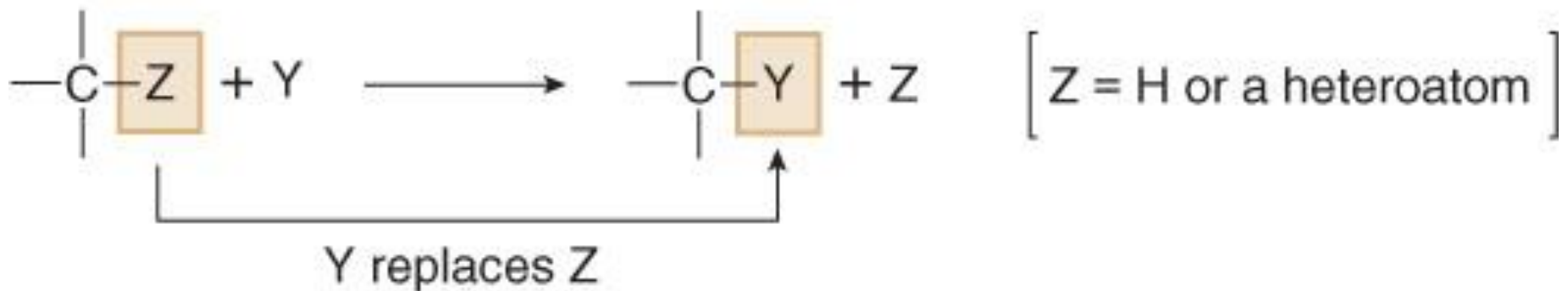
inorganic by-product  
(often omitted)

# Tipologie di reazioni organiche

## Reazioni di sostituzione

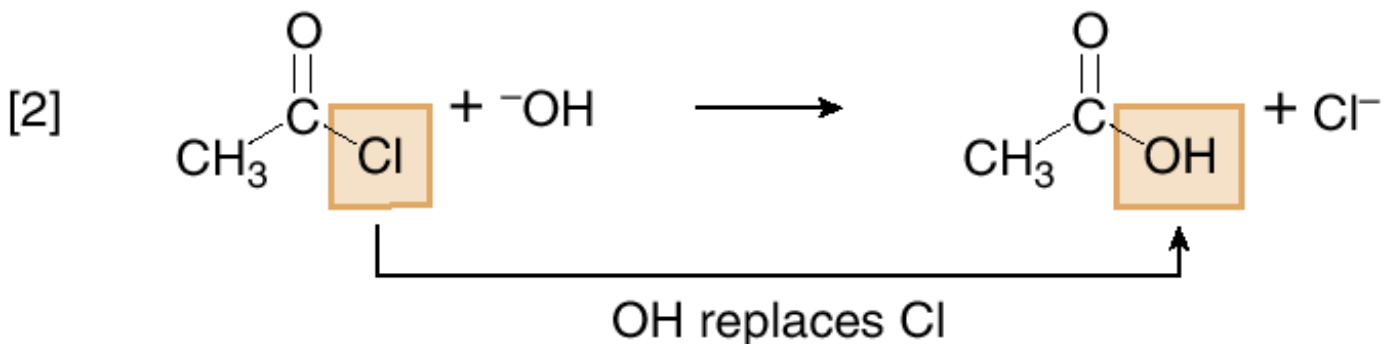
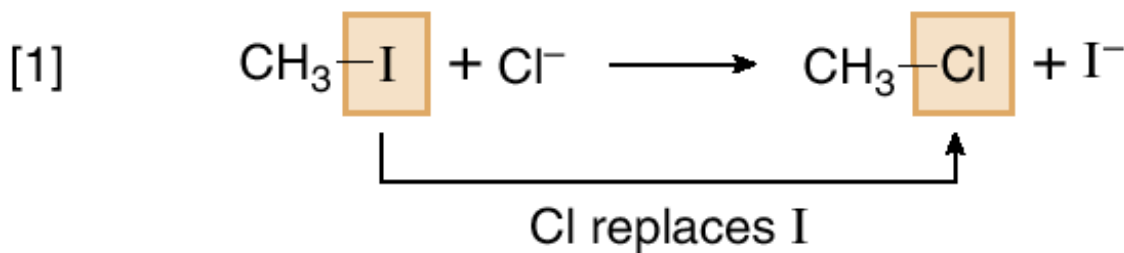
- La **sostituzione** è una reazione nella quale un atomo o un gruppo di atomi è sostituito da un altro atomo o gruppo di atomi.
- In una reazione di sostituzione generica, Y sostituisce Z su un atomo di carbonio.

A general substitution reaction



- **Le reazioni di sostituzione coinvolgono legami  $\sigma$** : un legame  $\sigma$  si rompe ed un altro si forma sullo stesso atomo di carbonio.
- **Gli esempi piú comuni di sostituzione avvengono quando Z è un alogeno o un eteroatomo piú elettronegativo del carbonio.**

### Examples



## Reazioni di eliminazione

- **L'eliminazione** è una reazione nella quale alcune parti del materiale di partenza sono “perse” e si forma un legame  $\pi$ .

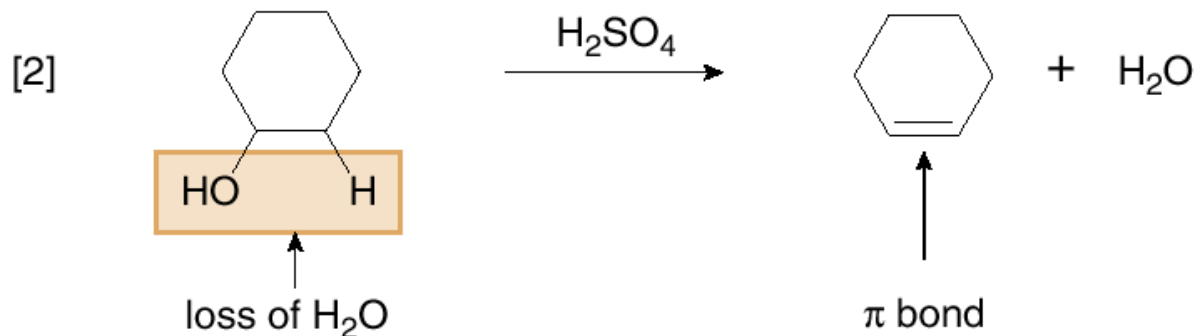
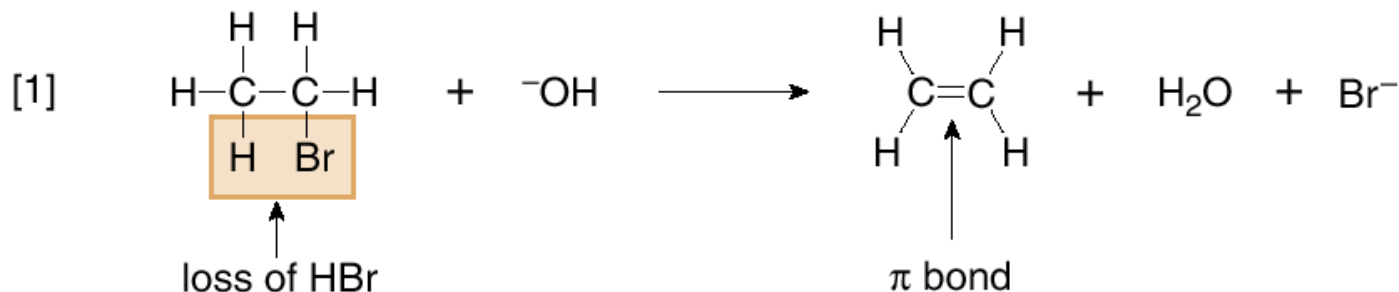
A general elimination reaction



Two  $\sigma$  bonds are broken.

- In una reazione di eliminazione, due gruppi X ed Y sono rimossi dal materiale di partenza.
- **Due legami  $\sigma$  sono rotti, ed un legame  $\pi$  è formato tra due atomi adiacenti.**
- **L'esempio più comune di eliminazione si ha quando  $X = H$  ed Y è un eteroatomo più elettronegativo del carbonio.**

### Examples

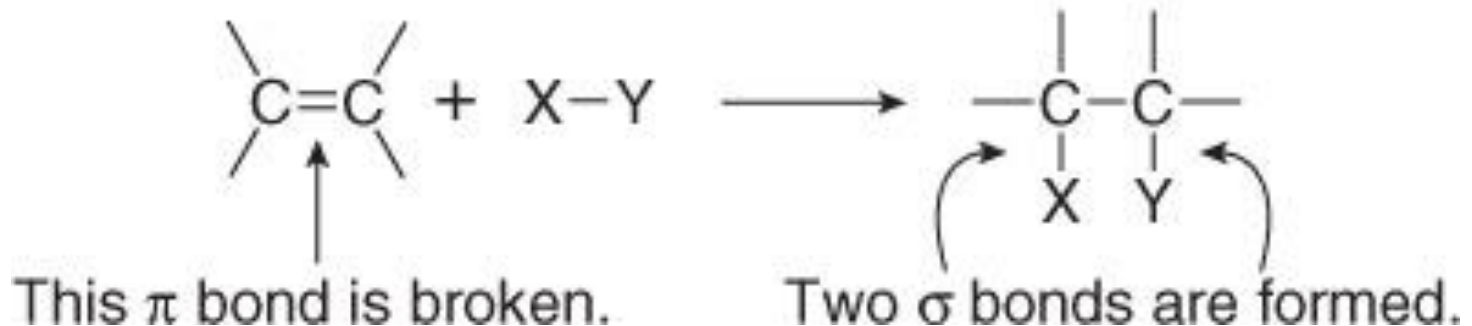




## Reazioni di addizione

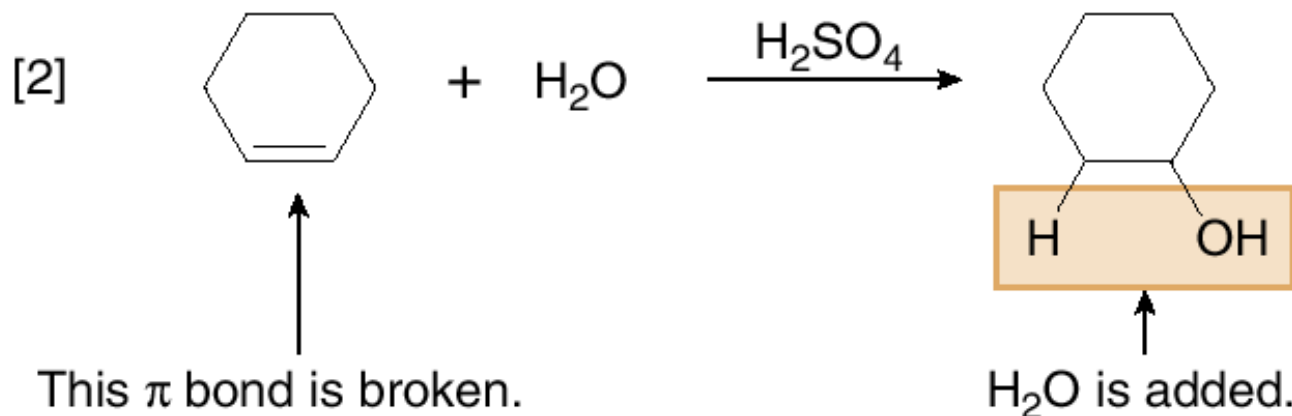
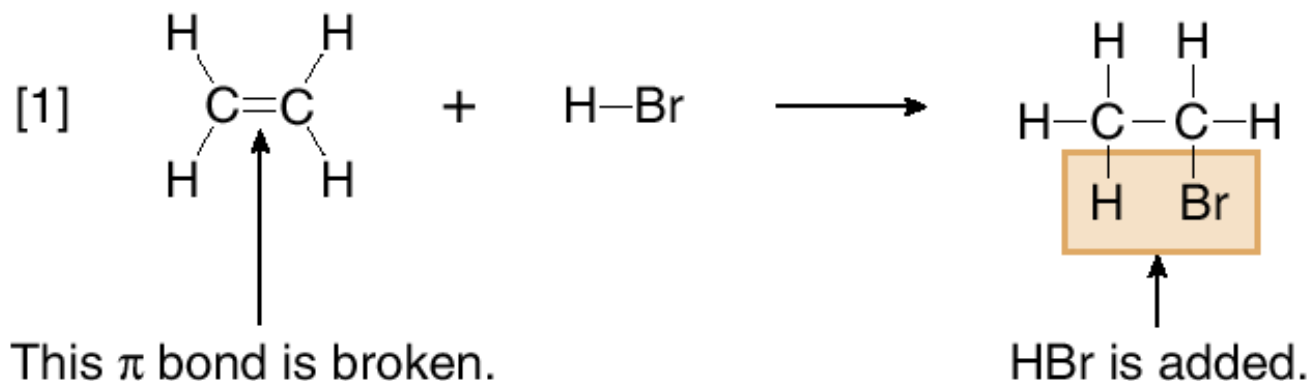
- **L'addizione** è una reazione nella quale al materiale di partenza sono aggiunti nuovi elementi.

A general addition reaction

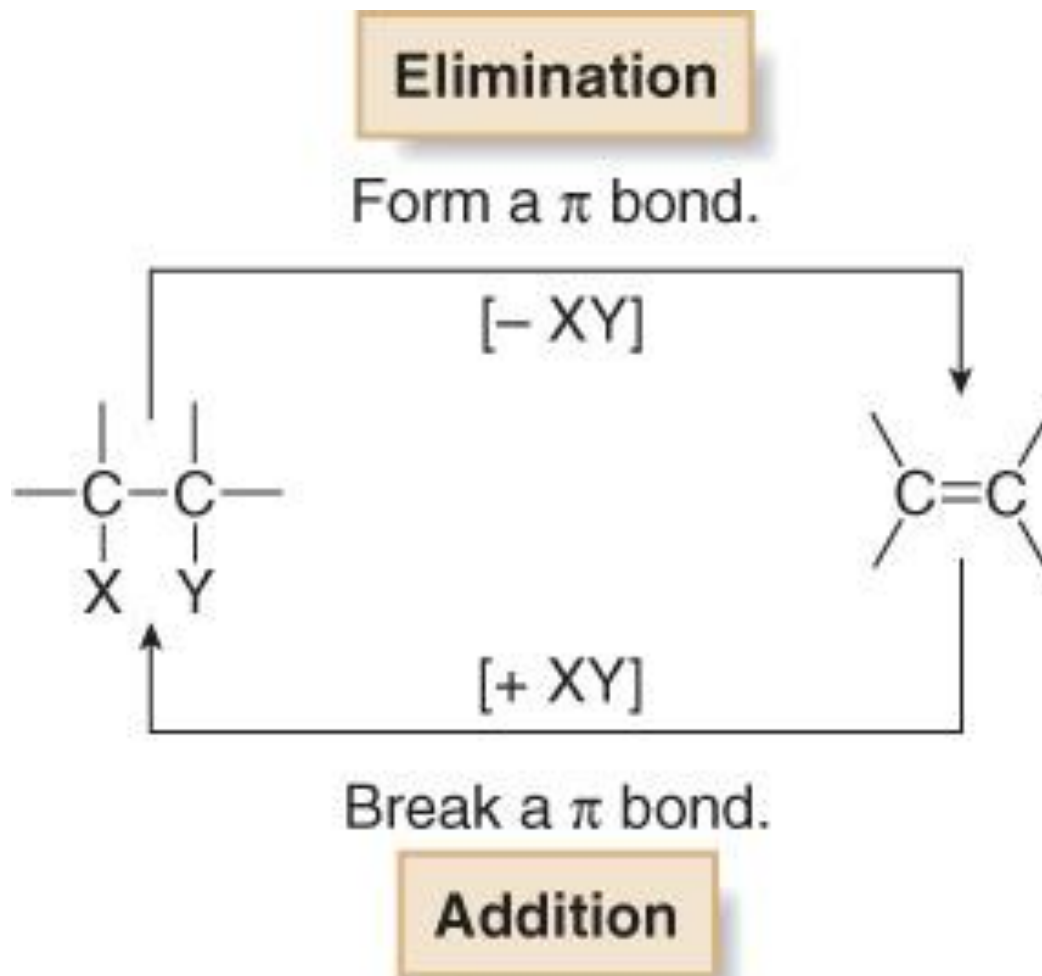


- In una reazione di addizione, i nuovi gruppi X ed Y sono aggiunti al materiale di partenza. Un legame  $\pi$  è scisso due legami  $\sigma$  sono formati.

### Examples



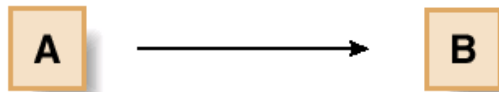
- Le reazioni di addizione e di eliminazione sono reciprocamente inverse. Un legame  $\pi$  è formato nelle reazioni di eliminazione, mentre un legame  $\pi$  è scisso nelle reazioni di addizione.



# Rottura e formazione di legami

- Un **meccanismo di reazione** è una descrizione dettagliata di come i legami sono scissi e formati mentre un reagente è convertito in un prodotto.

- Una reazione può avvenire sia in un singolo stadio, sia in una successione di stadi.
- A one-step reaction is called a *concerted reaction*. No matter how many bonds are broken or formed, a starting material is converted *directly* to a product.



- A **stepwise reaction** involves more than one step. A starting material is first converted to an unstable intermediate, called a **reactive intermediate**, which then goes on to form the product.

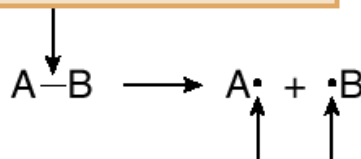


## Scissione del legame

- Indipendentemente da quanti passaggi ci siano nella reazione, ci sono solo due modi di rompere (scindere) un legame: gli elettroni del legame possono essere suddivisi equamente o non equamente tra i due atomi che partecipano al legame.
- Breaking a bond by **equally dividing the electrons** between the two atoms in the bond is called **homolysis** or **homolytic cleavage**.

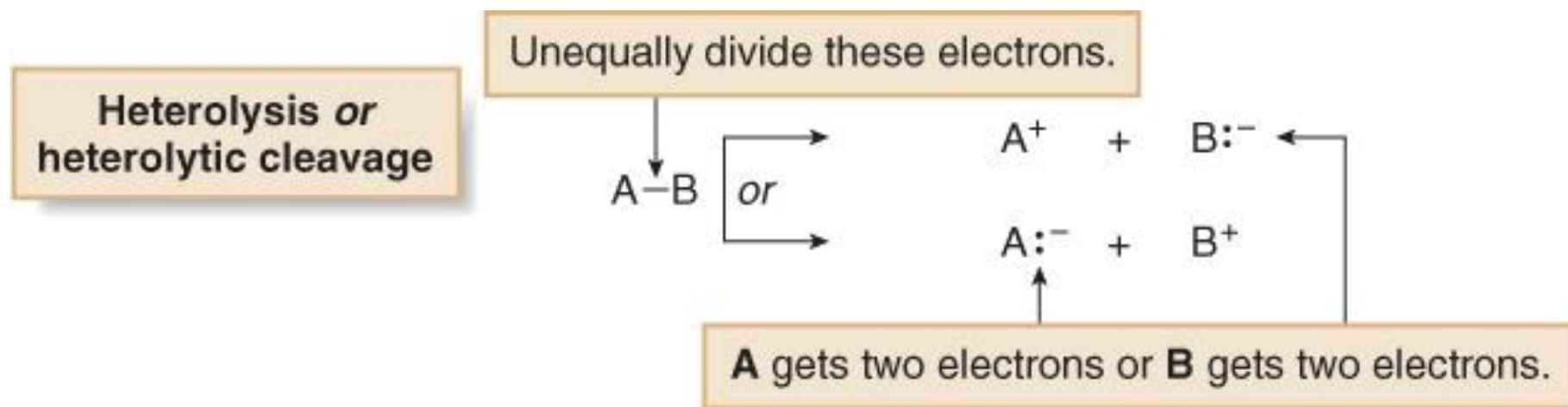
Homolysis or  
homolytic cleavage

Equally divide these electrons.



Each atom gets one electron.

- Breaking a bond by **unequally dividing the electrons** between the two atoms in the bond is called **heterolysis** or **heterolytic cleavage**. Heterolysis of a bond between **A** and **B** can give either **A** or **B** the two electrons in the bond. When **A** and **B** have different electronegativities, the *electrons end up on the more electronegative atom*.



- L'omolisi e l'eterolisi richiedono energia.**

- L'omolisi genera intermedi reattivi privi di carica con elettroni spaiati.**
- L'eterolisi genera intermedi elettricamente carichi.**

# Radicali, carbocationi e carbanioni

- Per chiarire il movimento di un singolo elettrone si utilizza una freccia a semipunta, talvolta chiamata ad amo.

- Freccie ricurve a punta intera mostrano il movimento di una coppia di elettroni.

## Homolysis



Two **half-headed** curved arrows are needed for two **single** electrons.

## Heterolysis

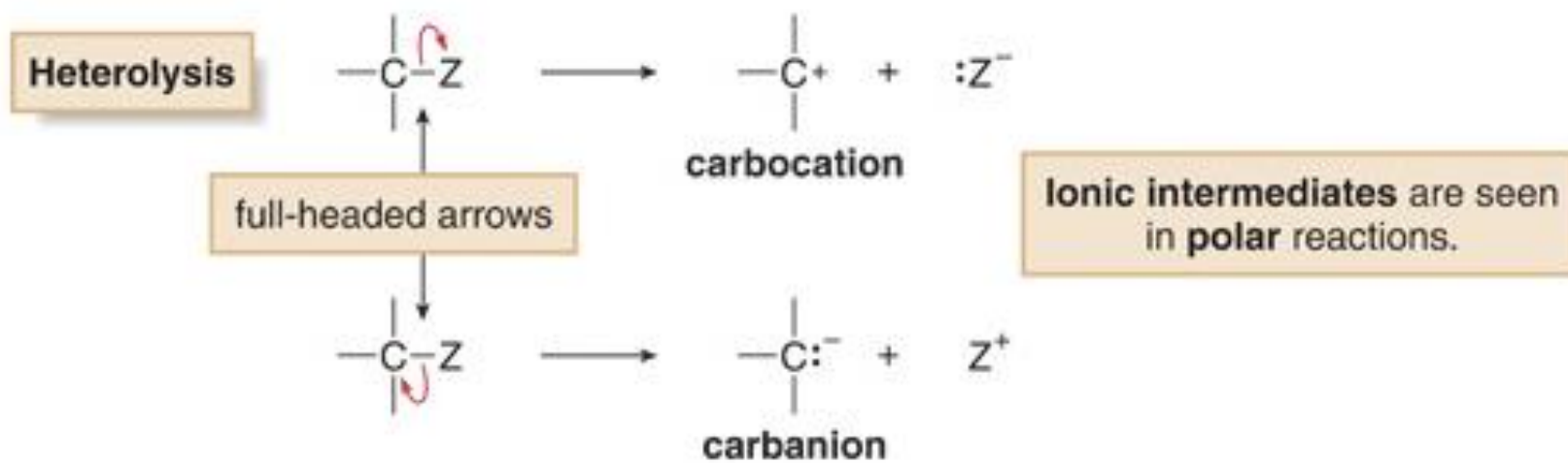
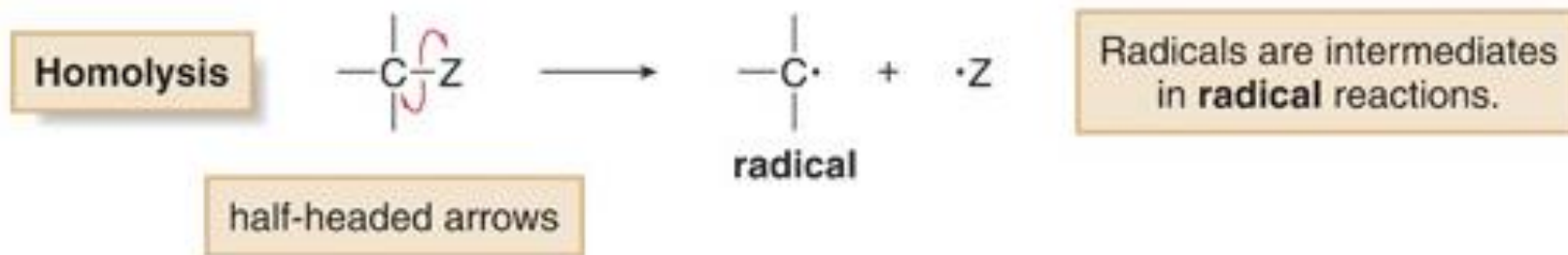


One **full-headed** curved arrow is needed for one electron **pair**.

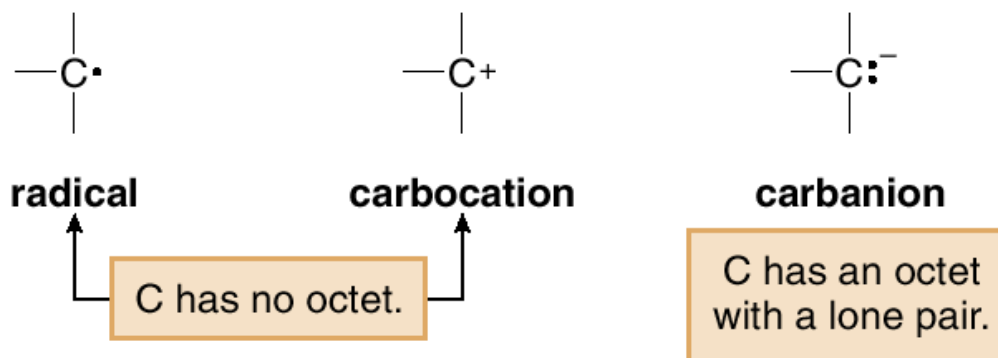
- L'omolisi genera due prodotti privi di carica con elettroni spaiati.
- Un intermedio reattivo con un singolo elettrone spaiato è detto *radicale*.
- I radicali sono altamente instabili perchè contengono un atomo che non ha l'ottetto completo.
- L'eterolisi può generare un **carbocatione** o un **carbanione**
- Sia i carbocationi che i carbanioni sono intermedi reattivi instabili. Un carbocatione contiene un atomo di carbonio circondato solo da sei elettroni, mentre un carbanione possiede un atomo di carbonio carico negativamente, che non è un atomo molto elettronegativo.



# Three reactive intermediates resulting from homolysis and heterolysis of a C – Z bond



- I radicali e i carbocationi sono elettrofili poichè contengono un atomo di carbonio elettron-povero.
- I carbanioni sono nucleofili poichè contengono un atomo di carbonio con un doppietto elettronico non condiviso.

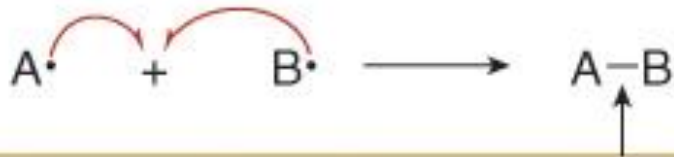


- Radicals and carbocations are electrophiles because they contain an electron-deficient carbon.
- Carbanions are nucleophiles because they contain a carbon with a lone pair.

# Formazione di legame

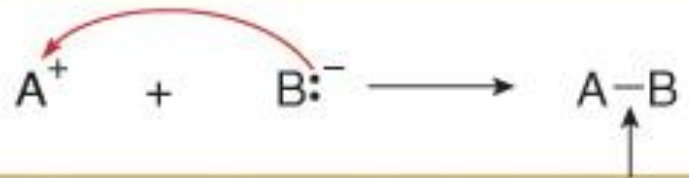
- La formazione di un legame può avvenire in due differenti modi.
- Due radicali possono donare un elettrone ciascuno per formare la coppia elettronica di legame.
- Alternativamente, due ioni con carica opposta possono unirsi, con uno ione carico negativamente che dona entrambi gli elettroni per formare la coppia elettronica del nuovo legame.
- **La formazione di un legame libera sempre energia.**

## Forming a bond from two radicals



One electron comes from each atom.






## Forming a bond from two ions



Both electrons come from one atom.

## Tipi di frecce

- Diversi tipi di frecce sono usati per descrivere le reazioni organiche.

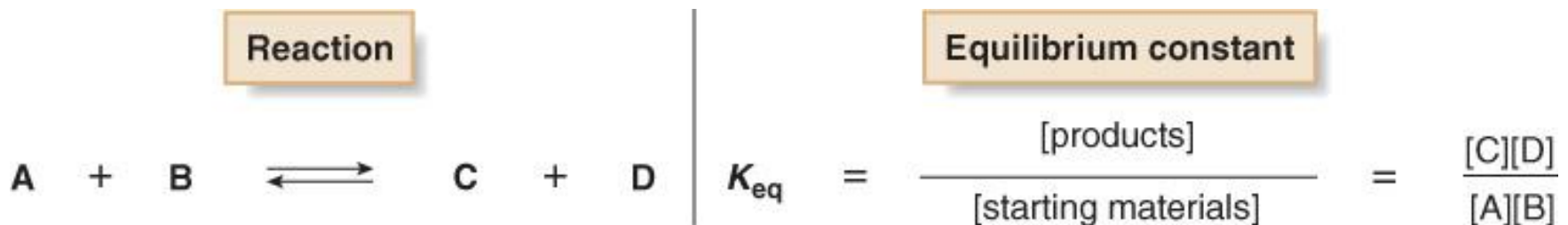
Arrow	Name	Use
	Reaction arrow	Drawn between the starting materials and products in an equation (6.1)
	Double reaction arrows (equilibrium arrows)	Drawn between the starting materials and products in an equilibrium equation (2.2)
	Double-headed arrow	Drawn between resonance structures (1.5)
	Full-headed curved arrow	Shows movement of an electron pair (1.5, 2.2)
	Half-headed curved arrow (fishhook)	Shows movement of a single electron (6.3)

# Termodinamica

- Perchè una reazione sia efficiente, l'equilibrio deve favorire i prodotti e la velocità di reazione deve essere abbastanza elevata da formarli in tempi ragionevoli. **Queste due condizioni dipendono rispettivamente dalla termodinamica e dalla cinetica della reazione.**
- La termodinamica descrive come si confrontano le energie dei reagenti e dei prodotti, e quali sono le quantità relative dei reagenti e prodotti all'equilibrio.
- La cinetica descrive la velocità della reazione.

## Costante di equilibrio e cambiamenti di energia libera

- La costante di equilibrio  $K_{eq}$  è un'espressione matematica che correla le quantità di materiale di partenza e di prodotto presenti all'equilibrio.



- Il valore di  $K_{eq}$  esprime se, quando è raggiunto l'equilibrio, predominano i materiali di partenza o i prodotti.
- **Quando  $K_{eq} > 1$ , l'equilibrio favorisce i prodotti (C e D) e l'equilibrio è spostato a destra, per come è scritta la reazione.**
- **Quando  $K_{eq} < 1$ , l'equilibrio favorisce i materiali di partenza (A and B) e l'equilibrio è spostato a sinistra della reazione.**
- **Perchè una reazione sia efficiente, l'equilibrio deve favorire i prodotti, e  $K_{eq} > 1$ .**
- **La posizione dell'equilibrio è determinata dalle energie relative dei reagenti e dei prodotti.**
- **$\Delta G^\circ$  è la differenza di energia complessiva tra reagenti e prodotti.**

Free energy change

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{\text{products}} - G^\circ_{\text{reactants}}$$

free energy of the products

free energy of the reactants

- $\Delta G^\circ$  è correlato alla costante di equilibrio  $K_{eq}$  attraverso la seguente equazione:

$$\Delta G^\circ = -2.303RT \log K_{eq}$$

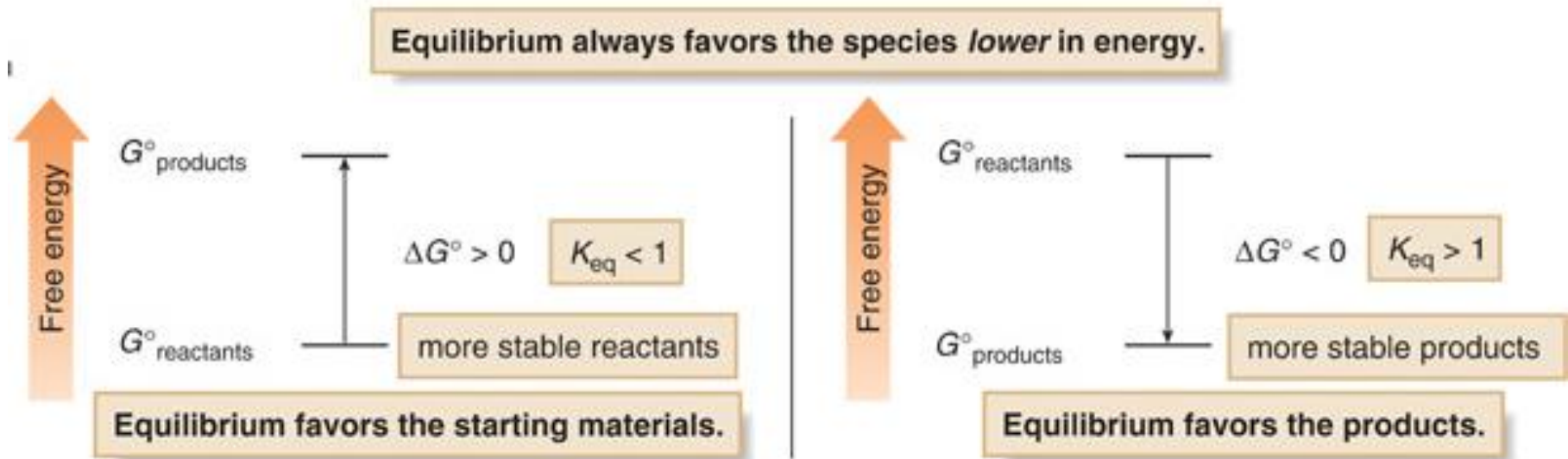


$K_{eq}$  depends on the energy difference between reactants and products.

[  $R = 1.987 \text{ cal}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ , the gas constant  
 $T = \text{Kelvin temperature (K)}$  ]

- Quando  $K_{eq} > 1$ ,  $\log K_{eq}$  è positivo, rendendo  $\Delta G^\circ$  negativo, ed è liberata energia. Pertanto l'equilibrio favorisce i prodotti, quando l'energia dei prodotti è minore dell'energia dei reagenti.
- Quando  $K_{eq} < 1$ ,  $\log K_{eq}$  è negativo, rendendo  $\Delta G^\circ$  positivo, ed è assorbita energia. Pertanto l'equilibrio favorisce i reagenti, quando l'energia dei prodotti è maggiore dell'energia dei reagenti.

## Riepilogo delle relazioni tra $\Delta G^\circ$ e $K_{eq}$



- ***Composti caratterizzati da un più basso livello di energia hanno una stabilità maggiore.***
- ***L'equilibrio favorisce i prodotti quando essi sono più stabili (a energia minore) rispetto al materiale di partenza.***



# Entalpia ed entropia

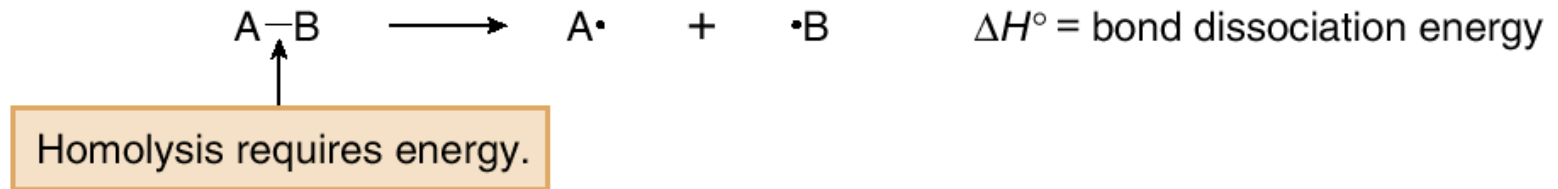
- $\Delta G^\circ$  dipende da  $\Delta H^\circ$  e dalla variazione di entropia  $\Delta S^\circ$ .
- **La variazione di entropia,  $\Delta S^\circ$ , è la misura del disordine di un sistema. Maggiore è il disordine, maggiore è l'entropia.** Le molecole allo stato gassoso si muovono più liberamente che allo stato liquido, e pertanto hanno entropia maggiore. Le molecole cicliche hanno ridotte rotazioni dei legami rispetto alle corrispondenti molecole acicliche, e pertanto hanno minore entropia.
- $\Delta S^\circ$  è positivo (+) quando i prodotti sono caratterizzati da maggior disordine rispetto ai reagenti.  $\Delta S^\circ$  è negativo (-) quando i prodotti hanno minor disordine dei reagenti.
- **Le reazioni che mostrano aumento di entropia sono favorite.**
- $\Delta G^\circ$  è correlato al  $\Delta H^\circ$  e al  $\Delta S^\circ$  dall'equazione:

$$\begin{array}{c} \boxed{\text{Total energy change}} \longrightarrow \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [T = \text{Kelvin temperature}] \\ \begin{array}{c} \uparrow \\ \boxed{\text{change in}} \\ \boxed{\text{bonding energy}} \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ \boxed{\text{change in}} \\ \boxed{\text{disorder}} \end{array} \end{array}$$

- Questa equazione indica che la variazione dell'energia totale in una reazione è dovuta a due fattori: **la variazione dell'energia di legame e la variazione del disordine.**
- La variazione dell'energia di legame può essere calcolata dalle energie di dissociazione dei legami.
- La variazione di entropia è importante quando:
  - ➡ In un'equazione chimica bilanciata, il numero delle molecole dei reagenti è diverso dal numero di molecole dei prodotti.
  - ➡ Una molecola non ciclica è ciclizzata, o al contrario quando una molecola ciclica è convertita in una molecola non ciclica.

# Energia di dissociazione di legame

- Un'energia di dissociazione di legame è il  $\Delta H^\circ$  di uno specifico tipo di reazione—cioè l'omolisi di un legame covalente per formare due radicali.



- L'energia assorbita o liberata in ogni reazione, simbolizzata da  $\Delta H^\circ$ , è chiamata entalpia o calore di reazione.

- When  $\Delta H^\circ$  is positive (+), energy is absorbed and the reaction is *endothermic*.
- When  $\Delta H^\circ$  is negative (–), energy is released and the reaction is *exothermic*.

- Siccome rompere i legami richiede energia, le energie di dissociazione di legami sono sempre numeri positivi, e **l'omolisi è sempre endotermica**.
- Al contrario, **la formazione di un legame libera sempre energia, pertanto questa reazione è sempre esotermica**. Per esempio, il legame H—H richiede +104 kcal/mole per rompersi e libera -104 kcal/mole quando si forma.

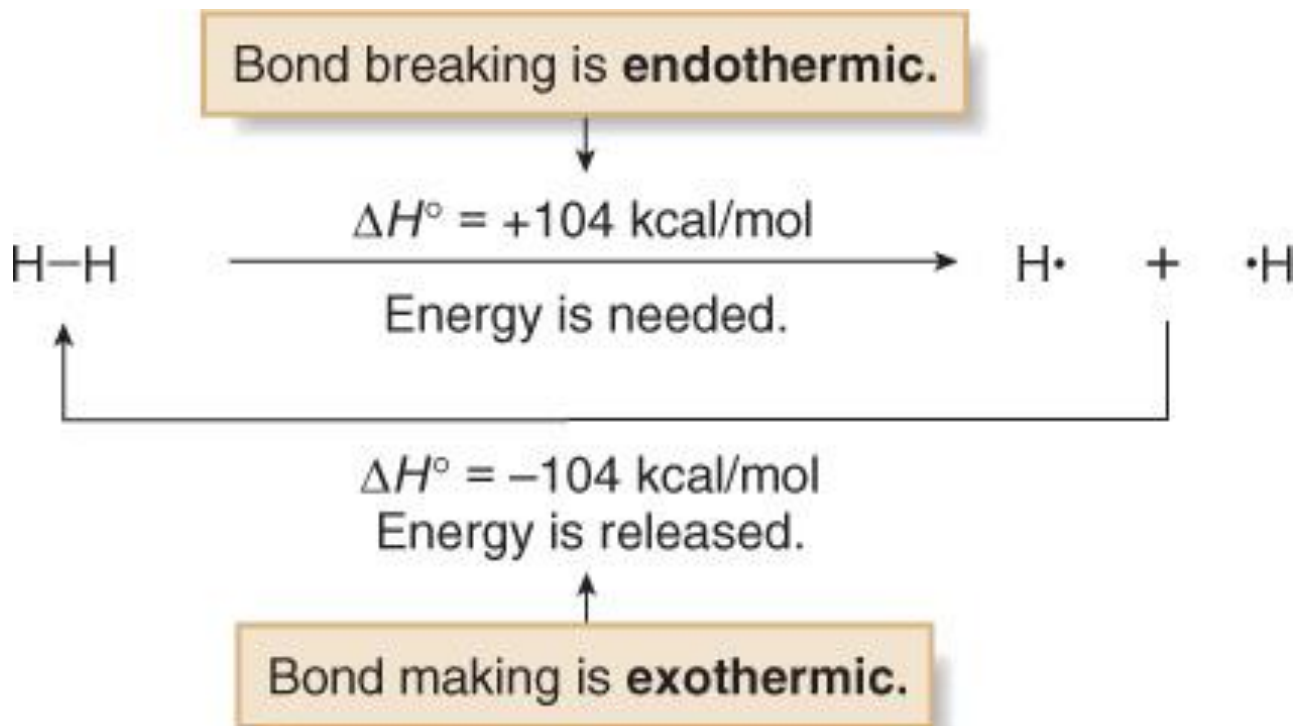
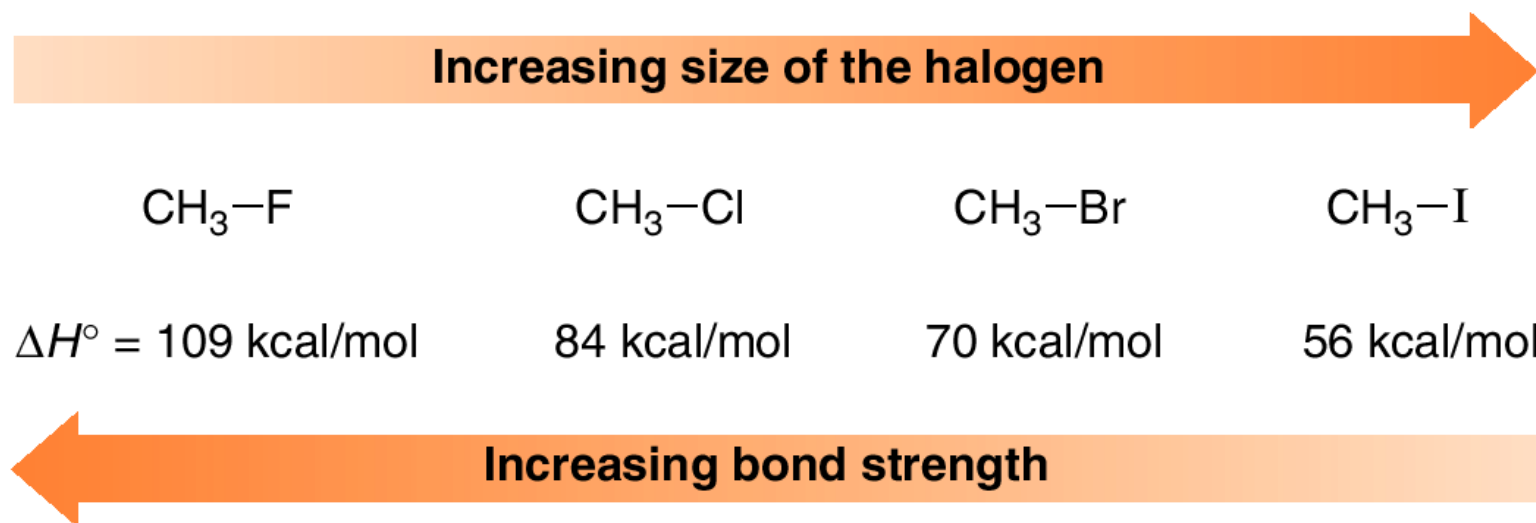


Table 6.2

Bond Dissociation Energies for Some Common Bonds [A-B → A• + •B]

Bond	$\Delta H^\circ$ kcal/mol	(kJ/mol)	Bond	$\Delta H^\circ$ kcal/mol	(kJ/mol)
<b>H-Z bonds</b>			<b>R-X bonds</b>		
H-F	136	(569)	CH <sub>3</sub> -F	109	(456)
H-Cl	103	(431)	CH <sub>3</sub> -Cl	84	(351)
H-Br	88	(368)	CH <sub>3</sub> -Br	70	(293)
H-I	71	(297)	CH <sub>3</sub> -I	56	(234)
H-OH	119	(498)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -F	107	(448)
<hr/>			CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Cl	81	(339)
<b>Z-Z bonds</b>			CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Br	68	(285)
H-H	104	(435)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -I	53	(222)
F-F	38	(159)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-F	106	(444)
Cl-Cl	58	(242)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-Cl	80	(335)
Br-Br	46	(192)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-Br	68	(285)
I-I	36	(151)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-I	53	(222)
HO-OH	51	(213)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-F	106	(444)
<hr/>			(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Cl	79	(331)
<b>R-H bonds</b>			(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Br	65	(272)
CH <sub>3</sub> -H	104	(435)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-I	50	(209)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -H	98	(410)	<hr/>		
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -H	98	(410)	<b>R-OH bonds</b>		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-H	95	(397)	CH <sub>3</sub> -OH	93	(389)
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-H	91	(381)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OH	94	(393)
CH <sub>2</sub> =CH-H	104	(435)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	92	(385)
HC≡C-H	125	(523)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-OH	96	(401)
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> -H	87	(364)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-OH	96	(401)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	110	(460)	<hr/>		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -H	85	(356)	<b>R-R bonds</b>		
<hr/>			CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	88	(368)
<b>R-R bonds</b>			CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	85	(356)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	88	(368)	CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	92	(385)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	85	(356)	CH <sub>3</sub> -C≡CH	117	(489)
CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	92	(385)	<hr/>		
CH <sub>3</sub> -C≡CH	117	(489)	<hr/>		

- Paragonare le energie di dissociazione di legame è equivalente a paragonare la forza di legame.
- Più forte è un legame, più alta è la sua energia di dissociazione.
- Le energie di dissociazione di legame decrescono lungo una colonna della tavola periodica.
- Generalmente, i legami più corti sono i legami più forti.



- Le energie di dissociazione di legame sono utilizzate anche per calcolare la variazione di entalpia ( $\Delta H^0$ ) in una reazione in cui più legami sono scissi e formati.

• When  $\Delta H^\circ$  is positive, more energy is needed to break bonds than is released in forming bonds. The bonds broken in the starting material are *stronger* than the bonds formed in the product.

• When  $\Delta H^\circ$  is negative, more energy is released in forming bonds than is needed to break bonds. The bonds formed in the product are *stronger* than the bonds broken in the starting material.

$$\begin{array}{ccc} \boxed{\begin{array}{c} \Delta H^\circ \\ \text{overall} \\ \text{enthalpy change} \end{array}} & = & \boxed{\begin{array}{c} \text{sum of} \\ \Delta H^\circ \text{ of bonds broken} \end{array}} + \boxed{\begin{array}{c} (-) \text{ sum of} \\ \Delta H^\circ \text{ of bonds formed} \end{array}} \end{array}$$

6.2 Use the values in Table 6.2 to determine  $\Delta H^\circ$  for the following reaction.



### Solution

#### [1] Bonds broken

	$\Delta H^\circ$ (kcal/mol)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$	+79
$\text{H}-\text{OH}$	+119
<hr/>	
Total	+198 kcal/mol

Energy needed to break bonds.

#### [2] Bonds formed

	$\Delta H^\circ$ (kcal/mol)
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$	-96
$\text{H}-\text{Cl}$	-103
<hr/>	
Total	-199 kcal/mol

Energy released in forming bonds.

#### [3] Overall $\Delta H^\circ =$

sum in Step [1] + sum in Step [2]
---

+198 kcal/mol  
-199 kcal/mol

Answer: -1 kcal/mol

Because  $\Delta H^\circ$  is a negative value, this reaction is **exothermic** and energy is released. **The bonds broken in the starting material are weaker than the bonds formed in the product.**



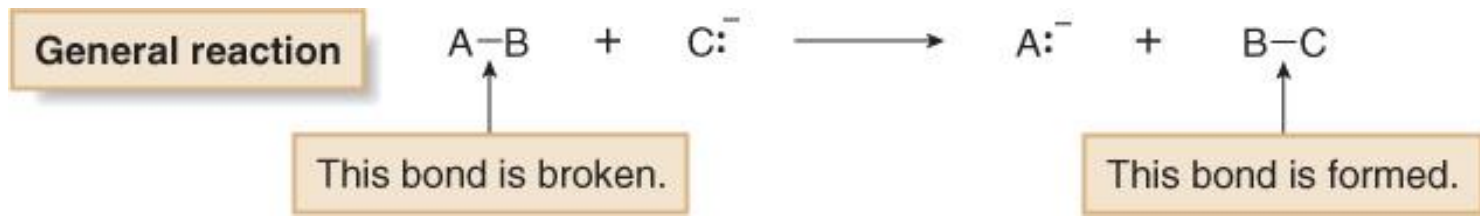
## **Le energie di dissociazione di legame hanno due importanti limitazioni.**

- **Le energie di dissociazione mostrano soltanto il cambiamento complessivo delle energie. Non dicono nulla sul meccanismo di reazione o su quanto velocemente la reazione proceda.**
- **Le energie di dissociazione sono determinate per reazioni in fase gassosa, mentre la maggior parte delle reazioni organiche sono condotte in solventi liquidi, le cui energie di solvatazione contribuiscono all'entalpia complessiva della reazione.**
- **Comunque, l'uso delle energie di dissociazione per il calcolo del  $\Delta H^\circ$  fornisce un'utile stima dei cambi di energia che avvengono quando in una reazione sono scissi e formati legami.**

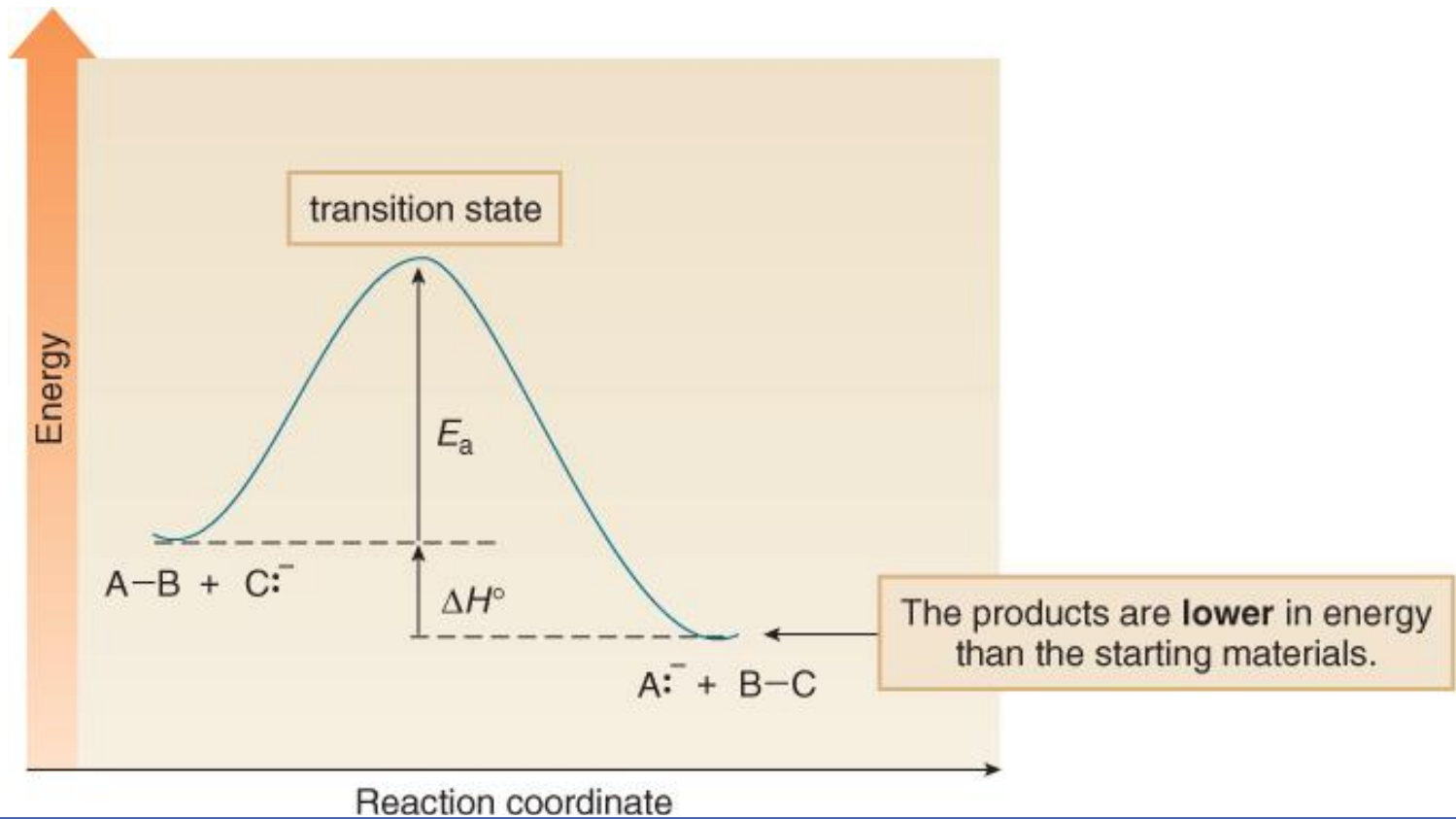
# Diagrammi di energia

- Un diagramma di energia è una rappresentazione schematica dei cambiamenti di energia che hanno luogo mentre i reagenti sono convertiti nei prodotti.
- **La differenza di energia tra i reagenti e i prodotti è il  $\Delta H^\circ$ .** Se i prodotti sono a più bassa energia dei reagenti, la reazione è esotermica ed è liberata energia. Se i prodotti sono a più alta energia dei reagenti, la reazione è endotermica ed è consumata energia.
- **Il massimo instabile di energia è chiamato stato di transizione. Le specie presenti nello stato di transizione non possono essere isolate.**
- **La differenza di energia tra lo stato di transizione e il materiale di partenza è chiamata energia di attivazione,  $E_a$ .**

• Per la reazione generale:

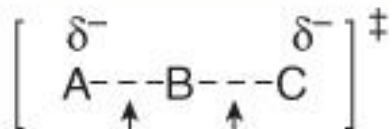


• Il diagramma di energia potrebbe essere:



- L'energia di attivazione rappresenta la quantità minima di energia richiesta per rompere i legami nei reagenti.
- Quanto più elevato è il valore di  $E_a$ , tanto maggiore è la quantità di energia richiesta per poter scindere i legami, e tanto più lenta sarà la reazione.
- **La struttura dello stato di transizione è qualcosa di intermedio tra la struttura dei reagenti e dei prodotti.** Ogni legame che è parzialmente rotto o formato è disegnato con una linea tratteggiata. Ogni atomo che acquista o perde una carica contiene una parziale carica nello stato transizione.
- **Gli stati di transizione sono disegnati in parentesi quadre con la doppia daga ( $\ddagger$ ) all'apice.**

Drawing the structure of a transition state

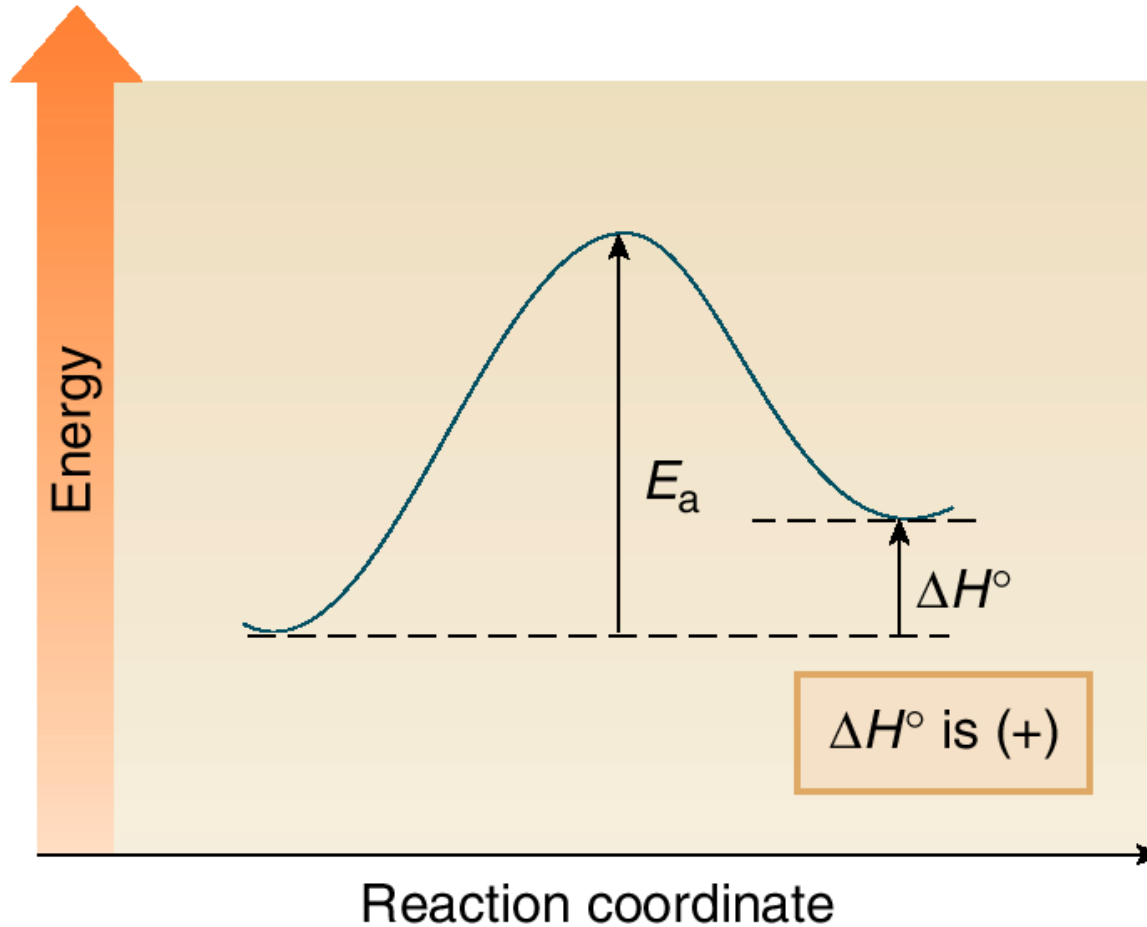


This bond is partially broken.

This bond is partially formed.

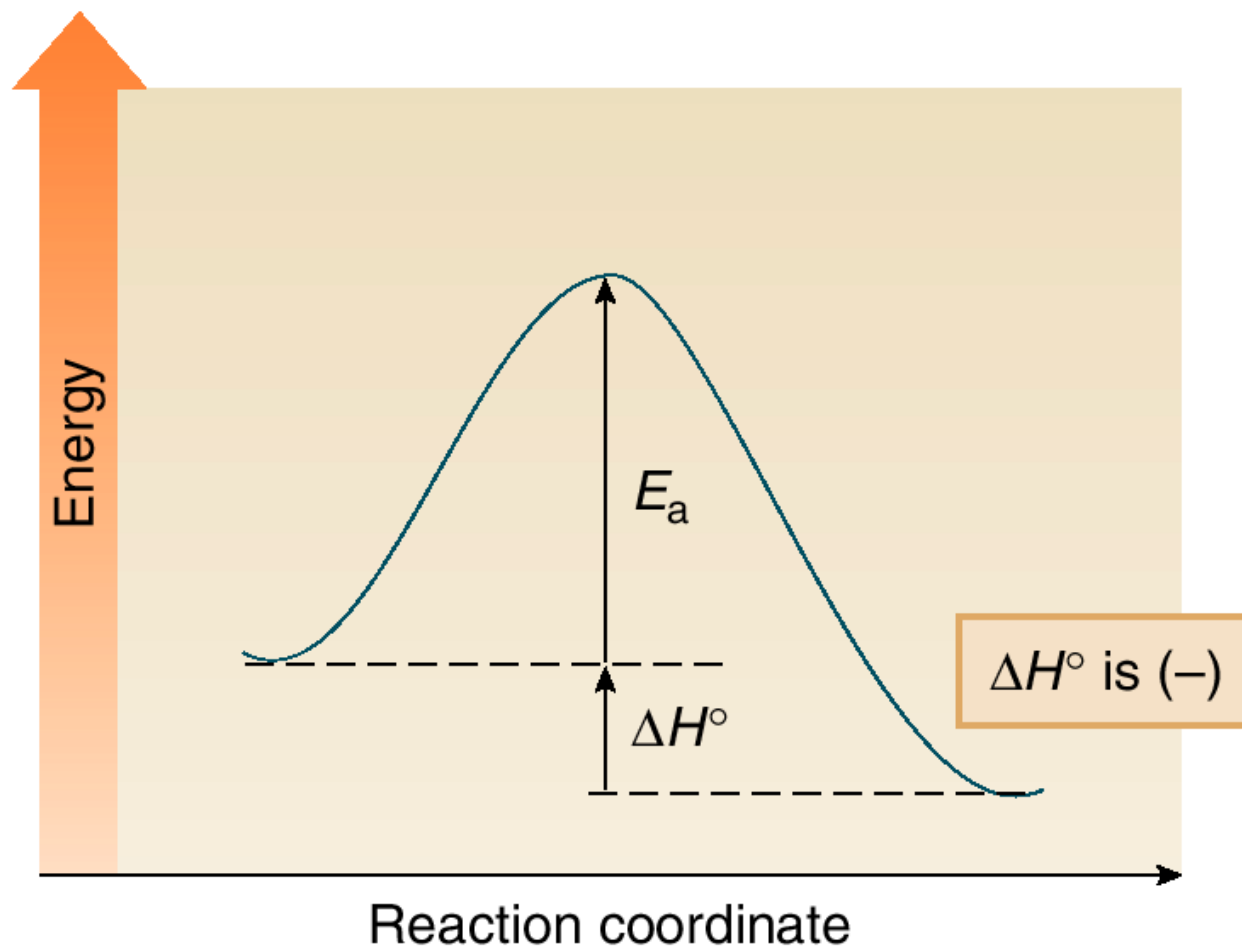
## Example 1

- Large  $E_a$   $\rightarrow$  slow reaction
- (+)  $\Delta H^\circ$   $\rightarrow$  endothermic reaction



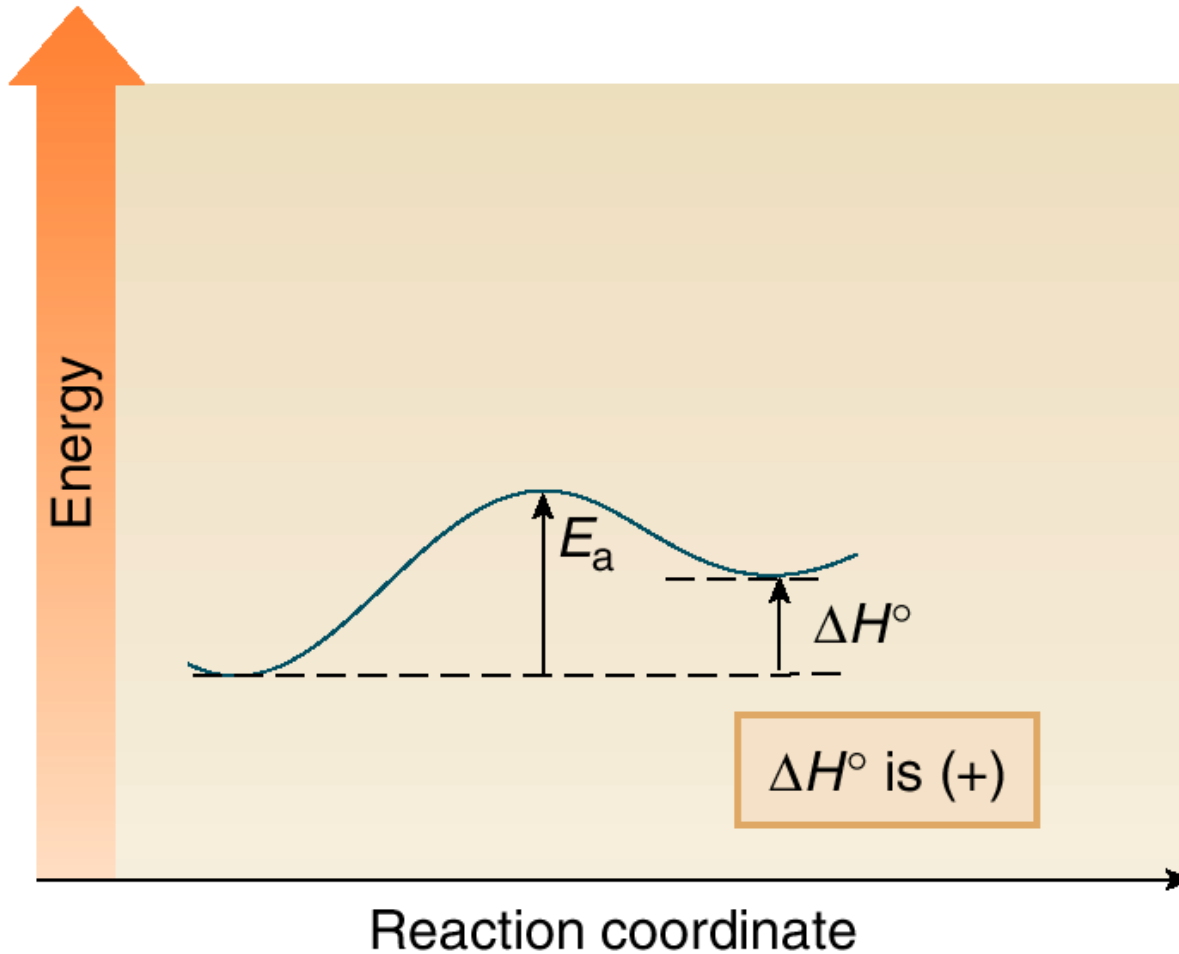
## Example 2

- Large  $E_a$   $\rightarrow$  slow reaction
- $(-)\Delta H^\circ$   $\rightarrow$  exothermic reaction



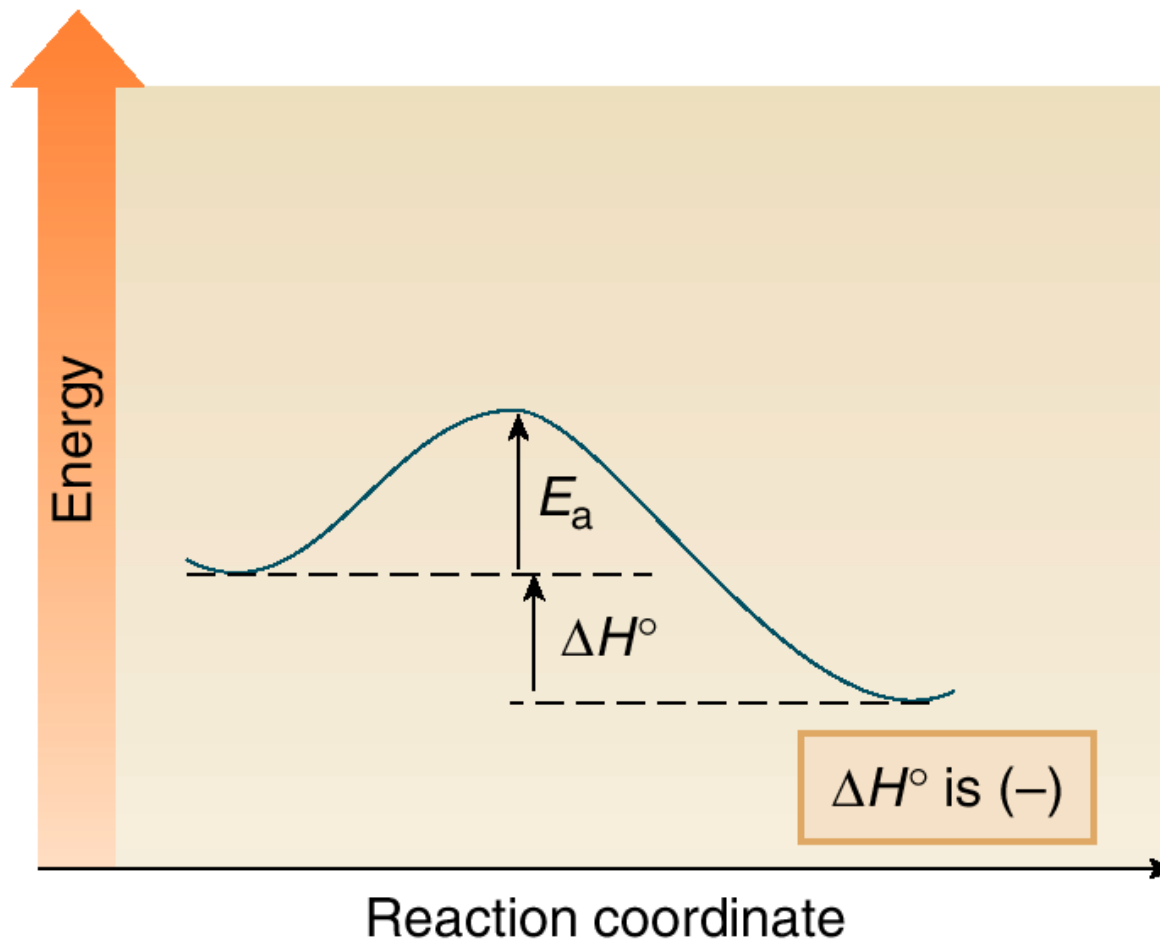
### Example 3

- Low  $E_a$   $\rightarrow$  fast reaction
- (+)  $\Delta H^\circ$   $\rightarrow$  endothermic reaction



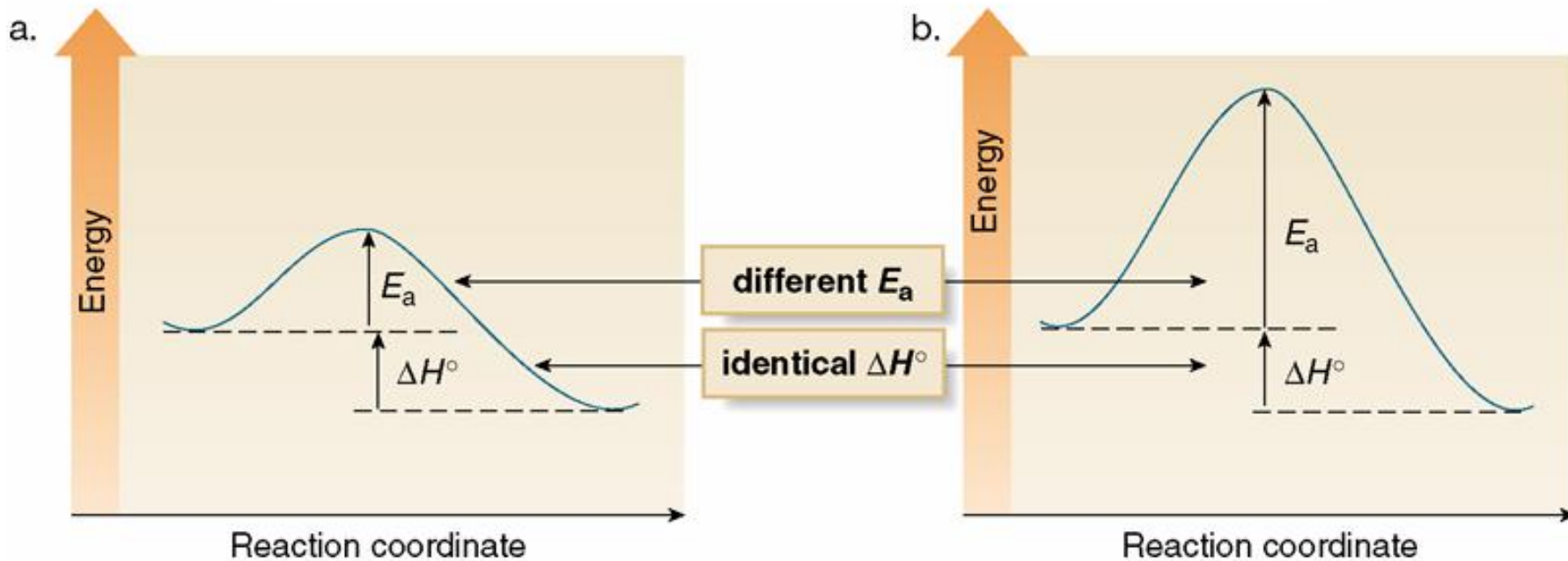
## Example 4

- Low  $E_a$   $\rightarrow$  fast reaction
- $(-)$   $\Delta H^\circ$   $\rightarrow$  exothermic reaction



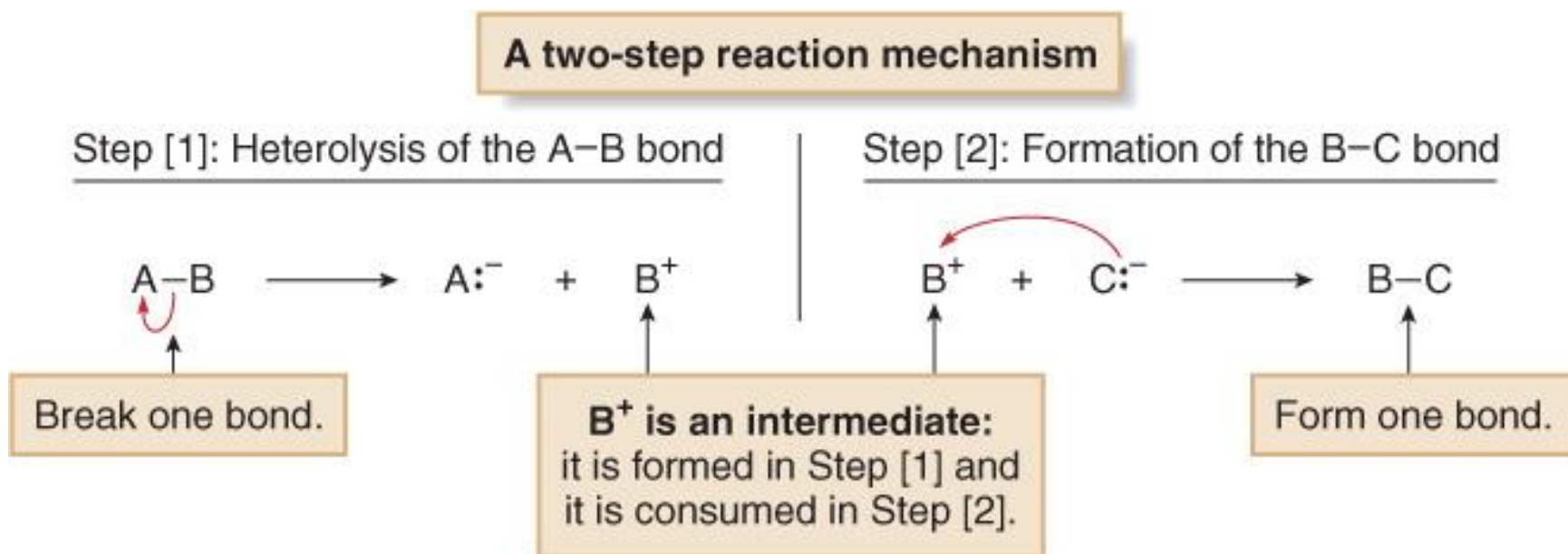


Comparing  $\Delta H^\circ$  and  $E_a$  in two energy diagrams



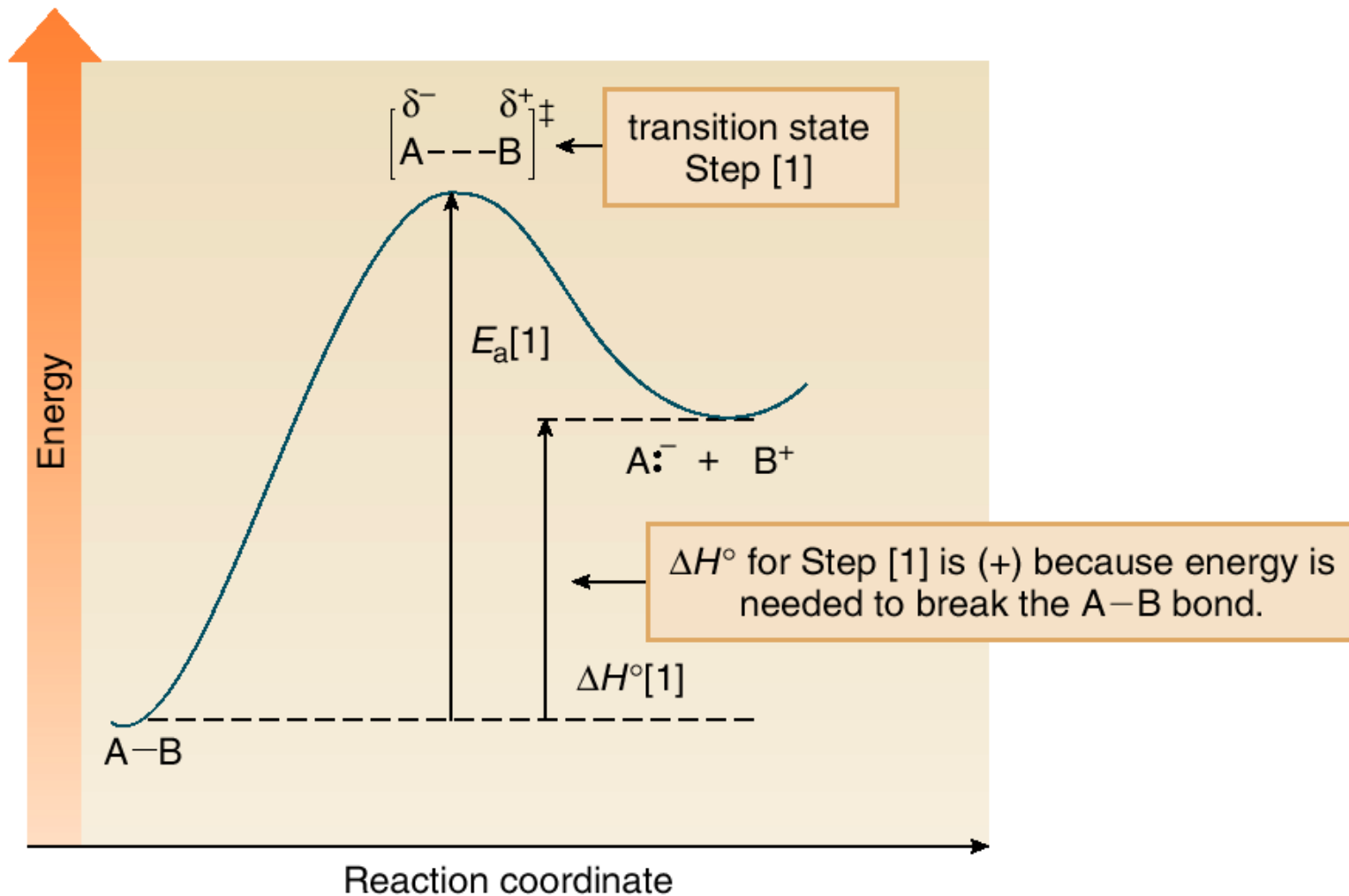
- Energy diagrams in [a] and [b] both depict exothermic reactions with the same negative value of  $\Delta H^\circ$ .
- $E_a$  in [a] is lower than  $E_a$  in [b], so reaction [a] is faster than reaction [b].

- Considerare la seguente reazione a due stadi:

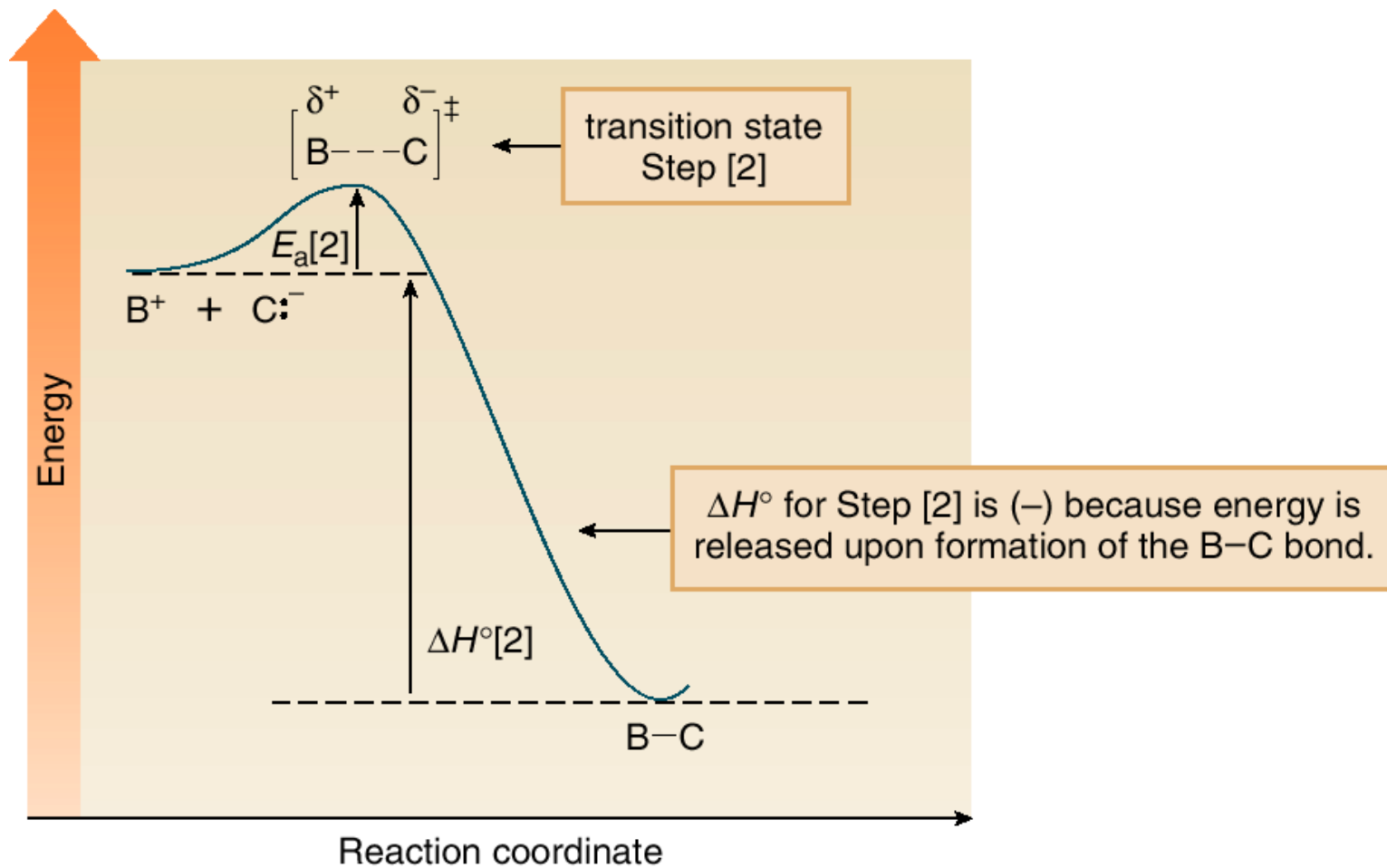


- Dobbiamo disegnare un diagramma di energia per ciascuno stadio.
- I diagrammi vengono combinati per formare un diagramma unico per il meccanismo complessivo a due stadi.
- Ciascuno stadio ha la sua propria barriera di energia, con uno stato di transizione in corrispondenza del massimo di energia.

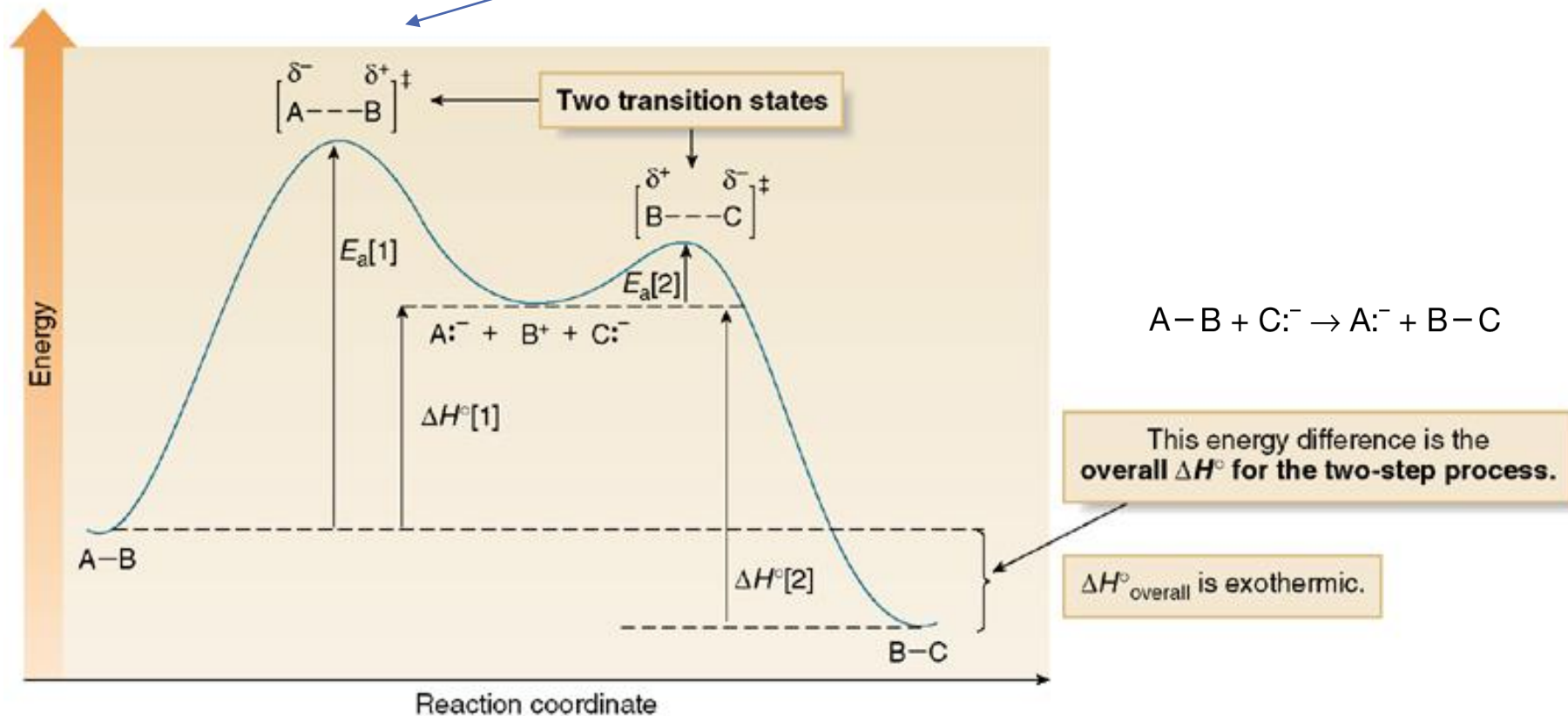
## Energy diagram for Step [1]



## Energy diagram for Step [2]



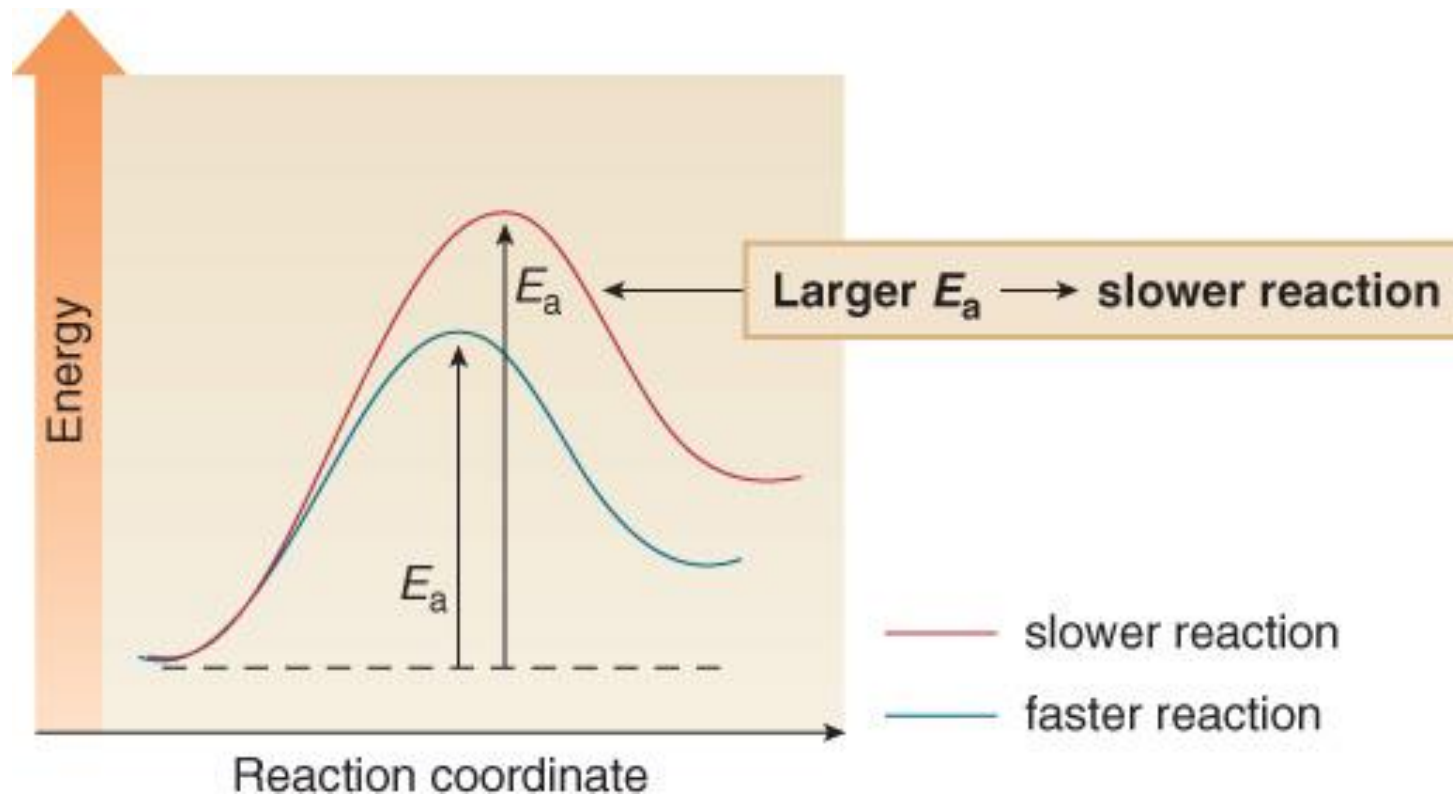
## TS-1: Determina la velocità della reazione



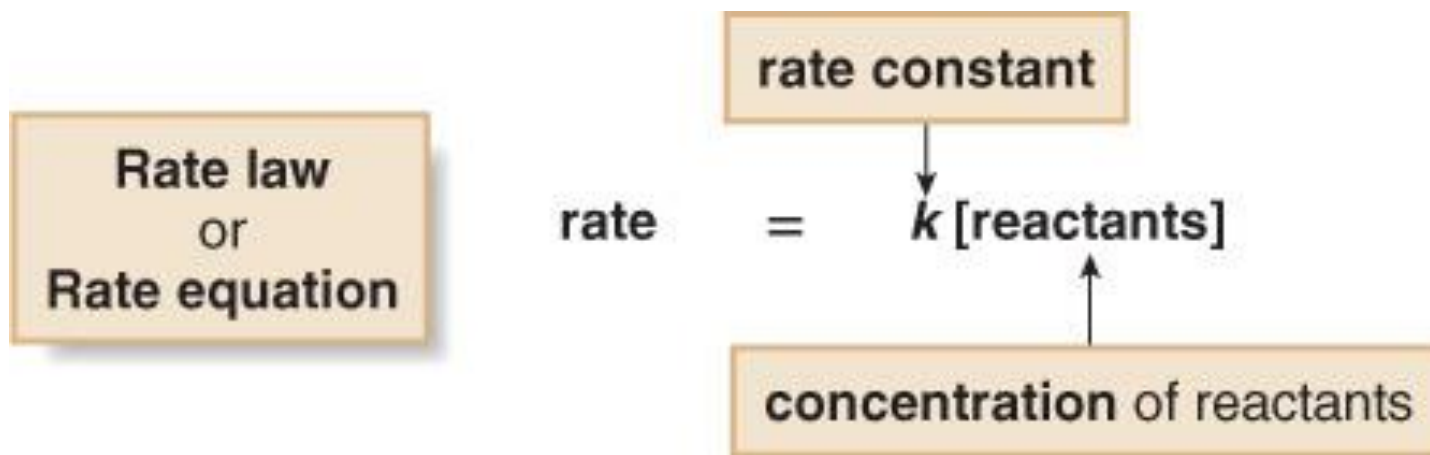
- The transition states are located at energy maxima, while the reactive intermediate  $B^+$  is located at an energy minimum.
- Each step is characterized by its own value of  $\Delta H^\circ$  and  $E_a$ .
- The overall energy difference between starting material and products is labeled as  $\Delta H^\circ_{\text{overall}}$ . In this example, the products of the two-step sequence are at lower energy than the starting materials.
- Since Step [1] has the higher energy transition state, it is the **rate-determining step**.

# Cinetica

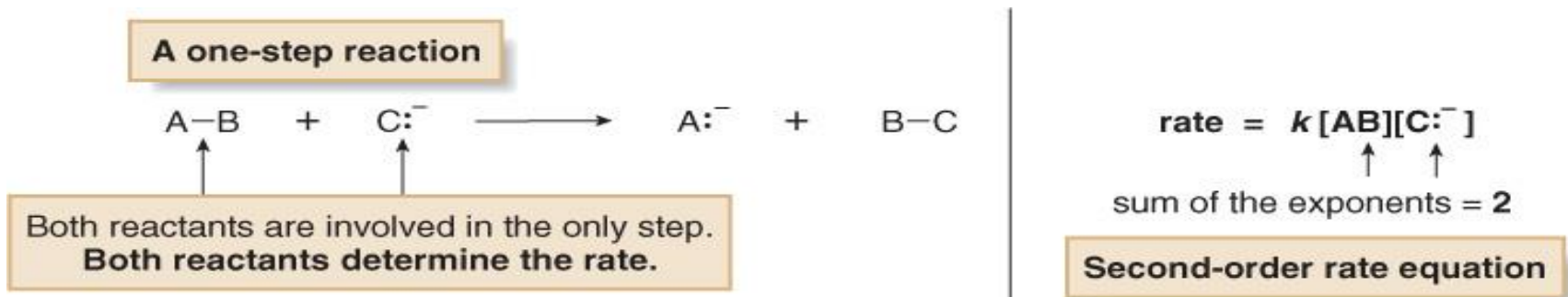
- La cinetica è lo studio delle velocità di reazione.
- Ricordare che  $E_a$  è la barriera di energia che deve essere superata dai reagenti quando devono essere convertiti nei prodotti.



- Maggiore è la concentrazione, più elevata è la velocità.
- Più alta è la temperatura, più elevata è la velocità.
- $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , e  $K_{eq}$  non determinano la velocità della reazione. Queste quantità indicano la direzione di un equilibrio e le energie relative di reagenti e prodotti.
- La **legge di velocità** o **equazione di velocità** è un'equazione che mostra la relazione tra la velocità della reazione e la concentrazione dei reagenti. Viene determinata sperimentalmente.



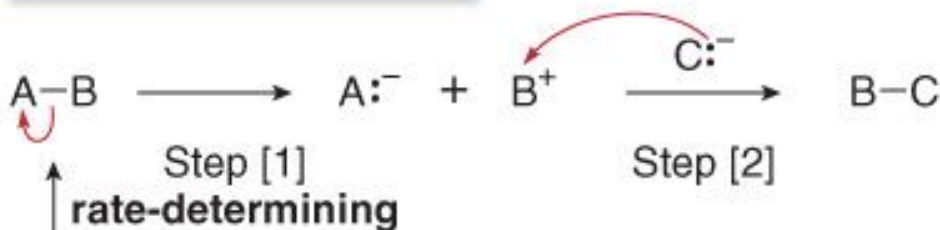
- Reazioni veloci sono caratterizzate da costanti di velocità elevate
- Reazioni lente sono caratterizzate da costanti di velocità piccole.
- La costante di velocità  $k$  e l'energia di attivazione  $E_a$  sono inversamente proporzionali. Ad una elevata  $E_a$  corrisponde una piccola  $k$ .
- In un meccanismo a singolo stadio l'equazione di velocità contiene i termini di concentrazione per tutti i reagenti coinvolti.
- In una reazione a più stadi l'equazione di velocità contiene i termini di concentrazione solo dei reagenti coinvolti nello **stadio cineticamente determinante**.





- **Una reazione a due stadi presenta uno stadio cineticamente determinante lento, ed uno stadio veloce.**
- In un meccanismo a più stadi, una reazione non può avvenire a una velocità superiore a quella del suo stadio cineticamente determinante.
- **Solo le concentrazioni dei reagenti coinvolti nello stadio cineticamente determinante appaiono nell'equazione della velocità.**

**A two-step mechanism**



Only AB is involved in the rate-determining step.  
**Only [AB] determines the rate.**

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

only one concentration term

**First-order rate equation**