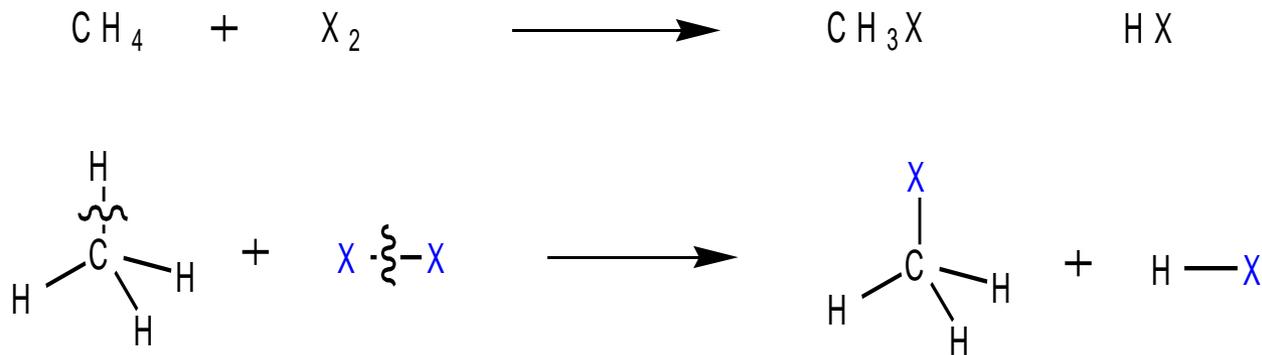


REAZIONI DEGLI ALCANI

- Gli alcani NON reagisce con acidi e basi anche se molto forti
- Reagiscono con ossigeno (**reazione di combustione**) e con alcuni alogeni per riscaldamento o per irraggiamento con luce UV (**reazioni di alogenazione**).
- Sono reazioni molto veloci e fortemente esotermiche. Richiedono energia di attivazioni, poi si autosostengono
- Sono **reazioni radicaliche**, ovvero richiedono la **rottura omolitica** dei legami

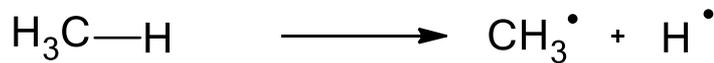


- Sono reazioni di **sostituzione radicalica**: sostituzione perché **sostituiamo** un H con un X, radicalica perché gli intermedi di reazione sono **radicali al carbonio**

Ossidazione / combustione

Richiedono la scissione omolitica del legame C-H (necessaria molta energia)

Reazioni difficilmente controllabili, molto veloci, possono prendere molte differenti strade



$$\Delta H^\circ = +104 \text{ kcal/mol}$$

Scissione omolitica:
energia di attivazione
molto alta

Scissione omolitica: scissione in parti uguali, un e⁻ su ciascun atomo che costituiva il legame

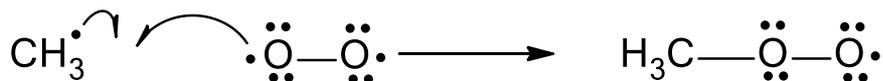
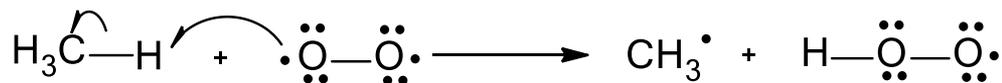
Radicale: specie chimica con un elettrone spaiato, Paramagnetica e molto reattiva!

Attenzione: in carenza di ossigeno si sviluppa CO (velenoso)

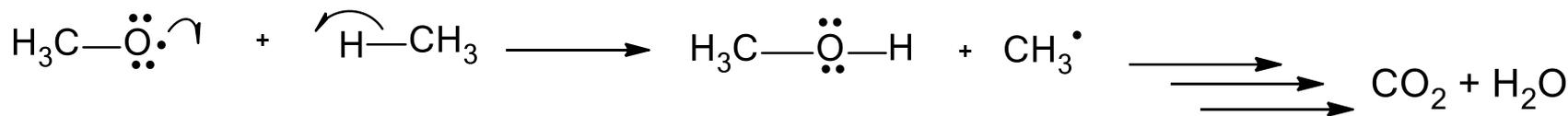
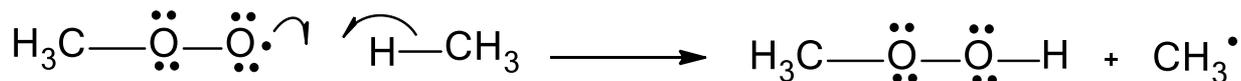


Meccanismo multistep (molti passaggi): alcuni dei possibili passaggi iniziali della combustione

Siccome ossigeno nello stato fondamentale è un di-radicale (molto reattivo)




 Freccia ricurva
 semi-uncino
 muove 1 solo e⁻



R-O-O-H è un idroperossido

R-O-O[·] è un radicale perossilico

H-O-O[·] è un radicale idroperossilico

Reazione **impossibile da controllare** anche a bassissima temperatura.
 Una volta iniziata arriva a CO₂ e H₂O

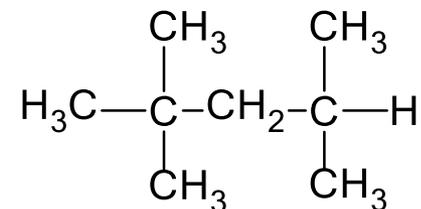
Occorre avere un corretto rapporto combustibile (alcano) e comburente (ossigeno) (eventuale produzione monossido di carbonio C=O)

Siccome il primo passaggio (estrazione di H radicale) è lento (a causa della rottura legame C-H molto forte), occorre un innesco (fiamma/scintilla) per far partire la reazione. Poi siccome la reazione è fortemente esotermica, si autosostiene.

La benzine sono miscele idrocarburi C₆-C₁₂

La prematura esplosione della miscela aria-benzina (detonazione) causa cattiva combustione nei motori e perdita di efficienza.

Per questo si aggiungono **agenti antidetonanti**



Il capostipite è l'**isottano** che regolarizza le reazioni radicaliche.

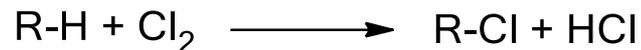
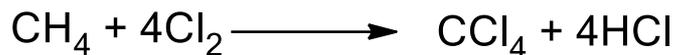
In una scala arbitraria si da' il valore di **100 all'isottano** (massima capacità antidetonante) ed un valore di **0 al normaleptano** (minima capacità antidetonante). Per questo le benzine si classificano col n° di ottani a seconda delle proprietà antidetonanti.

Altri antidetonanti PbEt₄ (molto tossico, fuori legge), Etanolo, Benzene

REAZIONI DI ALCANI

Alogenazione radicalica (sostituzione di un H con un alogeno X)

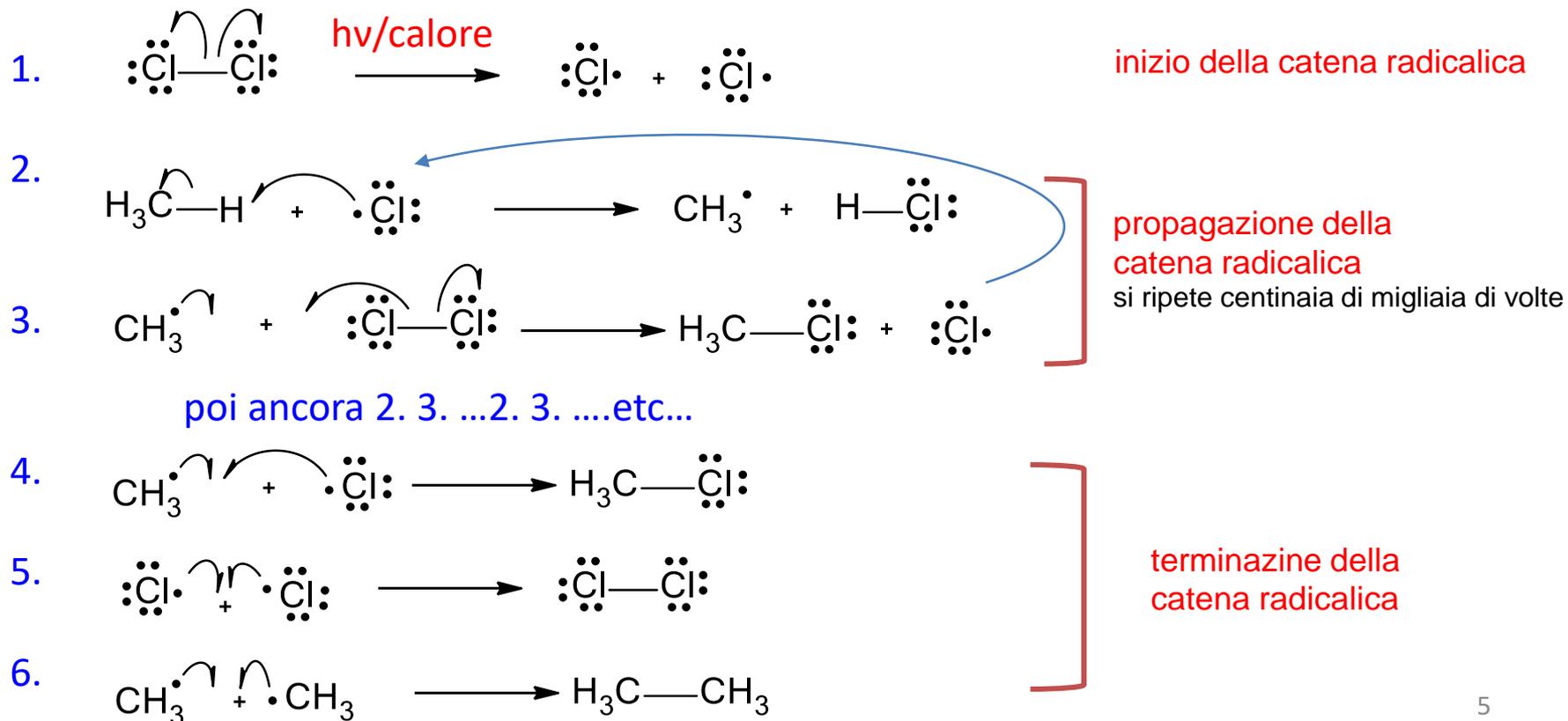
da pag 336
Brown VI ed.



Anche questa è fortemente esotermica, ma operando in difetto di alogeno si può controllare e fermarsi alla **monoalogenazione**

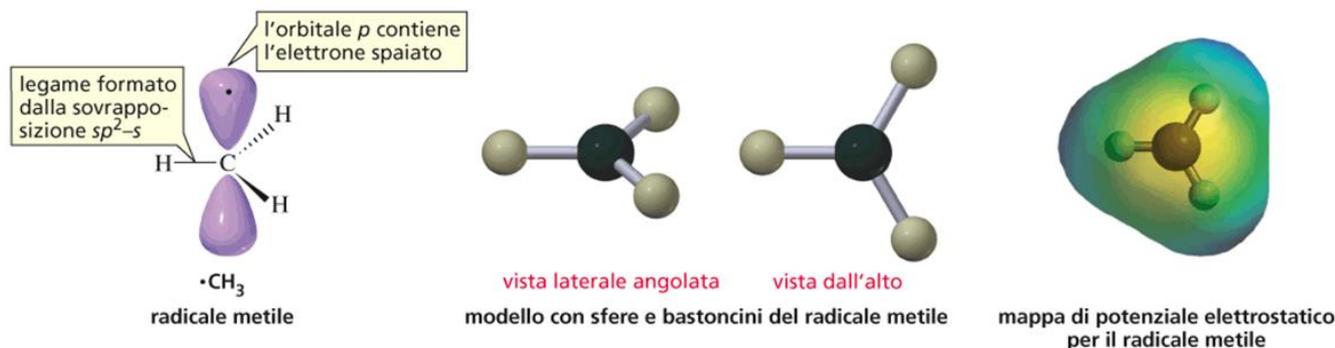


Richiedono alta E_{att} in quanto i primi passaggi sono fortemente endotermici



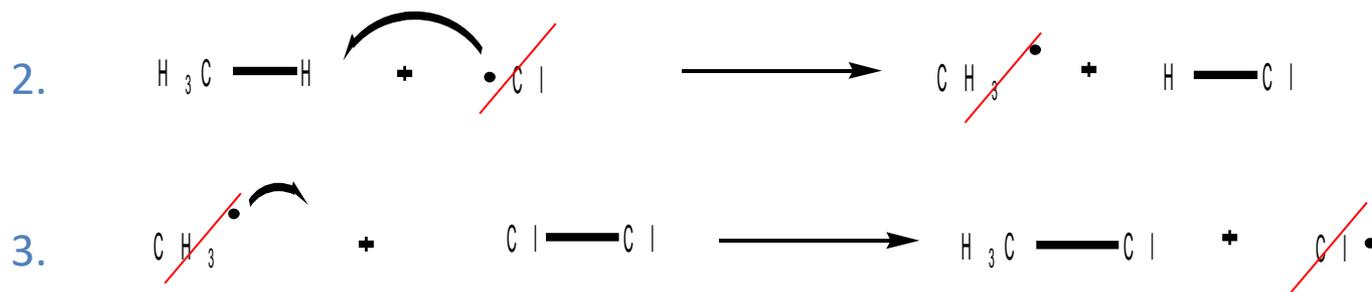
I radicali, essendo molto reattivi, hanno dei tempi di vita medi molto brevi, e reagiscono subito con le prime molecole che incontrano (poco selettivi).

Quindi, le reazioni di terminazione sono molto rare e i prodotti che si ottengono da queste reazioni sono presenti in piccolissime percentuali.



Altissima reattività per accoppiare e^- spaiato

La reazione di inizio (o iniziazione della catena radicalica) viene innescata dalla luce ($h\nu$) o da calore o da iniziatori radicalici. Una sola molecola di X_2 scissa in due radicali, dà origine a centinaia di migliaia di altre reazioni della catena, per cui la reazione complessiva si ottiene semplicemente dalla somma dei passaggi 2. e 3.



Equazioni del Meccanismo di reazione

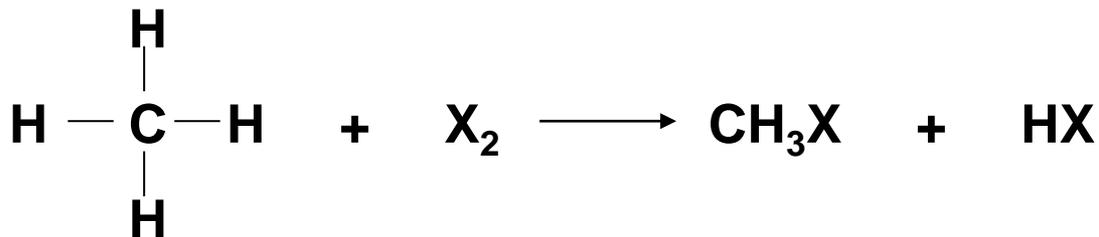


Equazione stechiometrica

ALOGENAZIONE DEGLI ALCANI: METANO

Legame	Energia (kcal/mol)	Legame	Energia (kcal/mol)	Legame	Energia (kcal/mol)
F-F	38	CH₃-F	108	H-F	136
Cl-Cl	58	CH₃-Cl	84	H-Cl	103
Br-Br	46	CH₃-Br	70	H-Br	88
I-I	36	CH₃-I	56	H-I	71

CH₄	104
-----------------------	------------



TERMODINAMICA

Alogeno	ΔH reazione (Kcal/mol)
F	-102
Cl	-25
Br	-8
I	+13

CINETICA

Dati sperimentali

Reattività: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > (\text{I}_2)$

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Dove

P= probabilità di efficacia degli urti

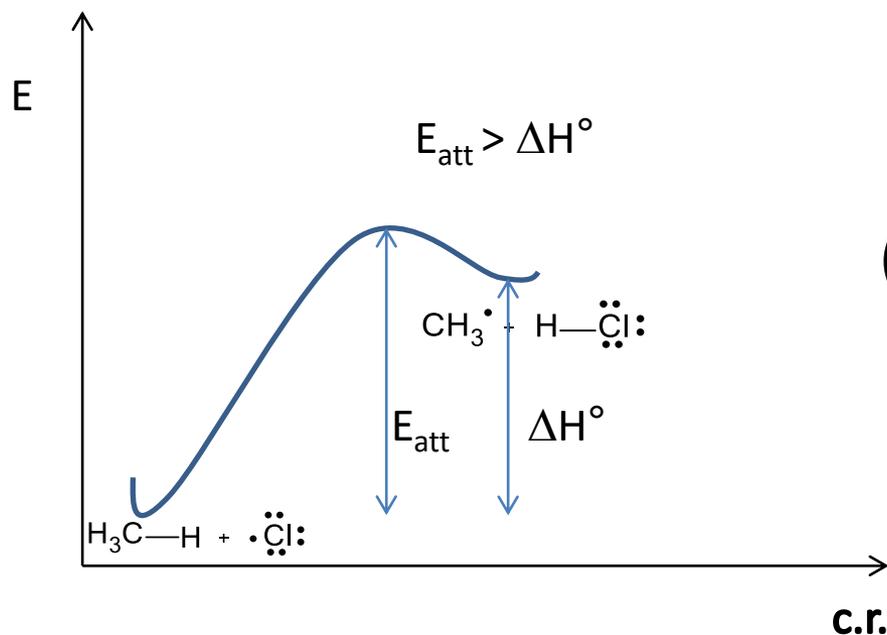
Z= frequenza urti

Qual è il passaggio più lento?

Il passaggio che limita la velocità della reazione complessiva?

Si chiama **Rate Determining Step** **RDS**

E' l'**estrazione di H[•] ad opera del radicale Cl[•]**



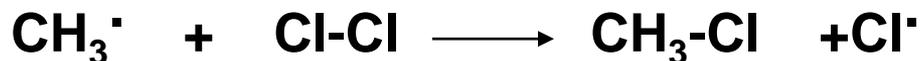
F	Cl	Br	I
$\Delta H^\circ -32$	+1	+16	+33
(kcal/mol)			

TERMODINAMICA

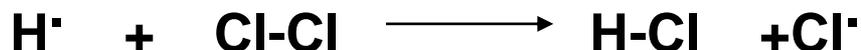
ΔH° (kcal/mol)	F	Cl	Br	I
$X_2 \longrightarrow 2X^\cdot$	+38	+58	+46	+36

ΔH° (kcal/mol)	F	Cl	Br	I	
$X^\cdot + CH_4 \longrightarrow H_3C^\cdot + HX$	-32	+1	+16	+33	RDS
$H_3C^\cdot + X_2 \longrightarrow CH_3X + X^\cdot$	-70	-26	-24	-20	
$CH_4 + X_2 \longrightarrow CH_3X + HX$	-102	-25	-8	+13	

Perché nel RDS il Cl· stacca H e non CH₃



Perché non questo ugualmente possibile poiché porta agli stessi prodotti?



Il decorso della reazione viene determinato dalla formazione del **legame H-Cl** che è più forte del legame C-Cl.

La reazione è più favorita e **più veloce!**

Questo si può generalizzare a tutti gli alogeni

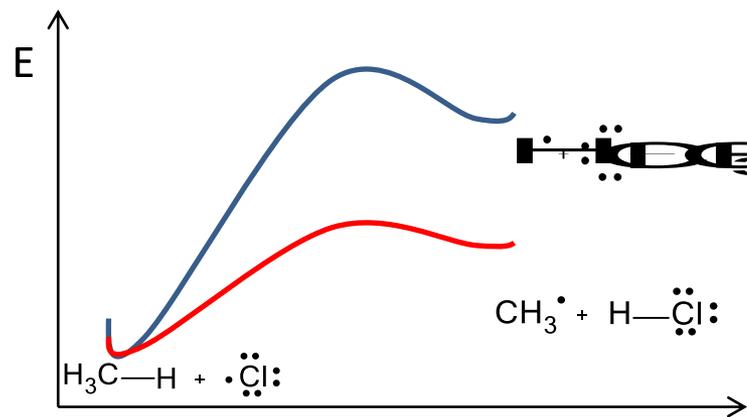
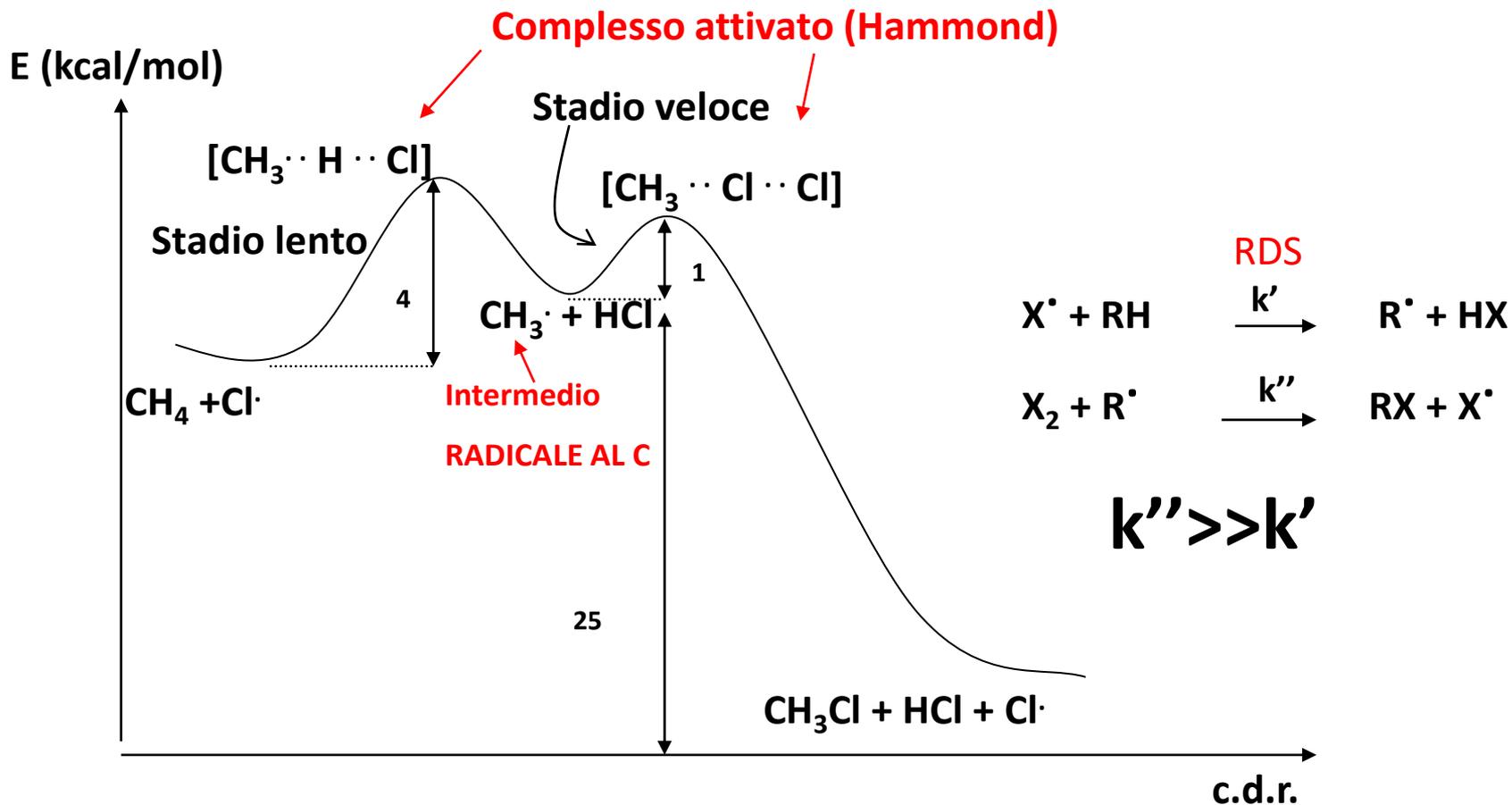
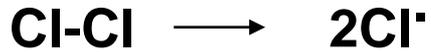
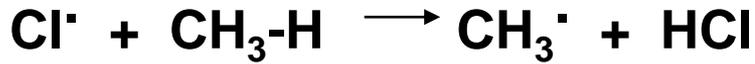


DIAGRAMMA ENERGETICO PROPAGAZIONE RADICALICA

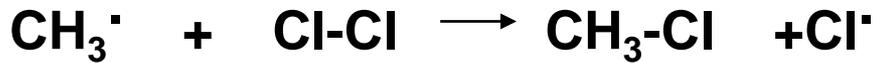




$$\Delta H^\circ = +58 \text{ kcal/mol}$$



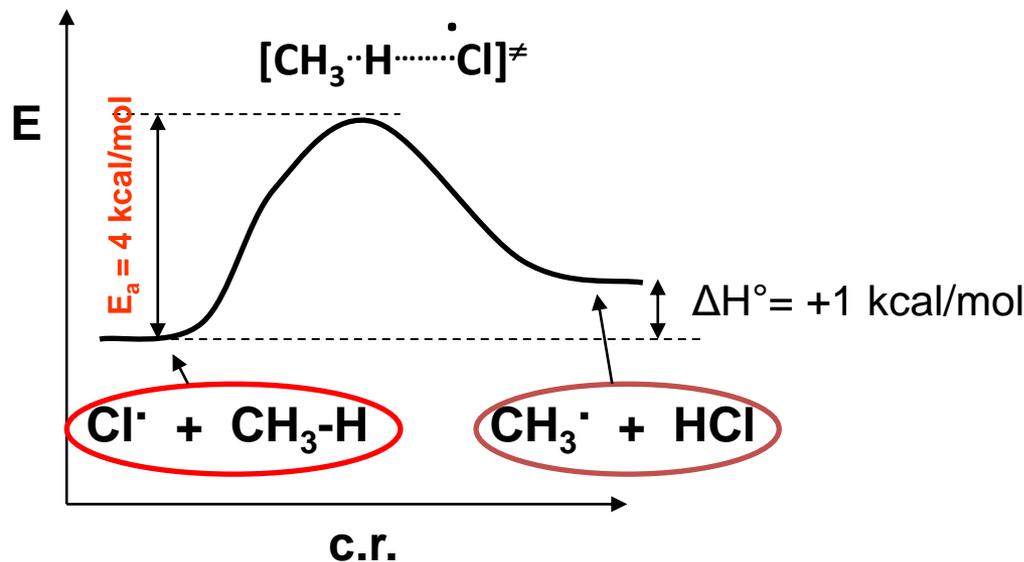
$$\Delta H^\circ = +1 \text{ kcal/mol} \quad E_a = 4 \text{ kcal/mol}$$



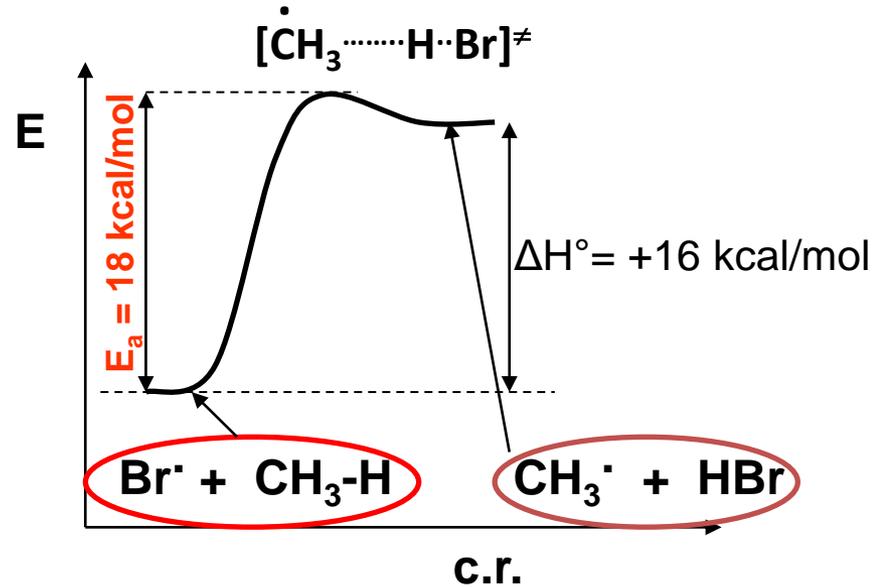
$$\Delta H^\circ = -26 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H^\circ = +16 \text{ kcal/mol} \quad E_a = 18 \text{ kcal/mol}$$



ST[‡] early: viene raggiunto presto e assomiglia strutturalmente al reagente



ST[‡] late: viene raggiunto tardi e quindi assomiglia strutturalmente all'intermedio

$T = 275^{\circ}\text{C}$

N° urti TOTALI= $1,5 \cdot 10^7$

Il Cloro è molto più reattivo del Bromo

alogeno	N° molecole con energia sufficiente
Cl	375·000
Br	1

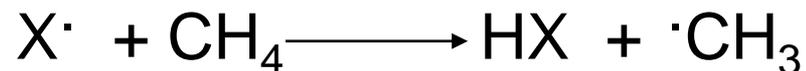
$E_a = 4 \text{ kcal/mol}$

$E_a = 18 \text{ kcal/mol}$

Considerando solo E_a , Cl^{\cdot} sono 375·000 volte più reattivi di Br^{\cdot}

Maggiore reattività = minore selettività

VELOCITA', E_a , T



X	E_a (kcal/mol)	v (300 K)	v (500 K)
F	1.2	140 000	300 000
Cl	4	1 300	18 000
Br	18	$9 \cdot 10^{-8}$	0.015
I	34	$2 \cdot 10^{-19}$	$2 \cdot 10^{-9}$

Reazione con fluoro è talmente **reattiva** che **non è controllabile** (esplosiva)

Reazione con iodio è così **inerte** che **non avviene**