

## Sommario

Principi di Termodinamica Chimica .....	1
Energia.....	2
L'entalpia.....	3
L'entropia.....	3
L'energia libera di Gibbs .....	3
La costante di equilibrio K.....	4
Definizione di stabilità di una molecola.....	4
Valutare la stabilità di una molecola mediante calorimetro .....	4
Reazione di idrogenazione degli alcheni .....	5
La risonanza .....	5
Stabilità relativa dei dieni con doppi legami <i>coniugati</i> .....	7
Stabilità relativa degli alcheni monoinsaturi: <i>iperconiugazione</i> .....	8
Bibliografia.....	10

## Principi di Termodinamica Chimica

Fino al presente capitolo questo libro ha mostrato alcune classi di molecole organiche trascurando per semplicità la possibilità che esse possano reagire, ovvero interconvertirsi le une nelle altre, in opportune condizioni sperimentali. La conversione delle molecole, i reagenti, in altre, i prodotti, avviene grazie al riarrangiamento, ovvero alla formazione e alla rottura, dei legami chimici tra gli atomi che le costituiscono. Delle reazioni chimiche interessano prevalentemente tre aspetti: quale sia il rapporto tra la concentrazione dei prodotti e quella dei reagenti all'equilibrio, quale sia la velocità della reazione, e infine quale sia il meccanismo che porta da reagenti a prodotti. Per poter affrontare efficacemente il primo di questi tre aspetti è necessario descrivere cosa possa essere definita come 'energia interna di un sistema. A tale descrizione i libri di Chimica Organica di base dedicano solitamente capitoli troppo striminziti per essere chiari. Consiglio perciò di leggere libri di Chimica Fisica allo scopo, in media decisamente più chiari, ad esempio "Elementi di Chimica Fisica" di Peter Atkins e Julio de Paula, edito da Zanichelli.

## Energia

L'energia di un sistema è solitamente definita come la sua capacità di compiere un lavoro ed è espressa, secondo il Sistema interazionale in Joule. Ancora molto utilizzata è la caloria, che equivale a 4,1868 Joule. Dell'energia di un sistema si occupa la termodinamica. Quella parte della termodinamica alla quale ci si riferisce con l'aggettivo di "classica" si occupa del modo in cui tale energia venga scambiata da un sistema con l'esterno. I suoi principi fondamentali sono stati riassunti in quattro enunciati noti come prima, seconda e terza legge della termodinamica e legge della termodinamica numero zero. Tali enunciati sono di tipo empirico, ovvero dedotti dall'esperienza e supportati da evidenze sperimentali. Se osserviamo un sistema nel suo insieme, cioè dal punto di vista macroscopico, l'energia di un sistema può essere pensata come suddivisa in due forme + una.

L'energia cinetica è l'energia che caratterizza un sistema a causa del suo moto. Può essere espressa matematicamente come il semiprodotto della sua massa per il quadrato del modulo della sua velocità, ovvero

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2$$

L'energia potenziale è l'energia che caratterizza un sistema in virtù della sua posizione all'interno di un campo di forze conservative, forze cioè che permettono di compiere un lavoro la cui entità dipende dal punto di partenza e dal punto di arrivo ma non dalla traiettoria seguita. Tra tali forze è opportuno ricordare quella elettrostatica, poiché determina più di ogni altra i contributi all'energia complessiva delle molecole che interessano la chimica organica.

Accanto a queste due forme di energia è identificata una terza forma, detta energia interna e simboleggiata da una U maiuscola, che è un sottoinsieme delle due sopra descritte. L'energia interna è infatti costituita da quella parte dell'energia potenziale e dell'energia cinetica dovuta ai singoli costituenti del sistema che si sta osservando, cioè ai singoli atomi, alle varie molecole, a tutti gli ioni etc. L'energia interna dipende dalla temperatura del sistema e dalla sua pressione. Ecco dunque che di due corpi di pari massa il primo è caratterizzato da una energia interna maggiore se a temperatura, o pressione, superiore. Quantificare l'energia interna di un sistema è impossibile, perché presuppone l'osservazione dell'energia delle parti che lo costituiscono prese una ad una. Valutare la differenza di energia interna è invece possibile, mediante la misura dell'energia scambiata con l'esterno sotto forma di calore o di lavoro, a volume costante. Lo strumento messo a punto allo scopo che garantisce trasformazioni a volume costante è il calorimetro.

**Reazioni endo- ed eso- termiche** - Se la reazione comporta una cessione di energia da parte delle molecole, la reazione si dice esotermica; in caso contrario si dice endotermica.

NB: Ai fini pratici è tremendamente importante sottolineare e ricordare che l'energia interna di un sistema che subisce una modifica a seguito di una reazione chimica è una funzione di stato, cioè dipende dalle caratteristiche iniziali e finali del sistema e non dal meccanismo della reazione stessa. L'energia interna ci parla dunque dei reagenti e dei prodotti, ma non ci dice niente del meccanismo di reazione, cioè del modo in cui gli uni si trasformano negli altri. Su questo aspetto si focalizza la cinetica chimica, i cui principi fondanti saranno delineati in un prossimo capitolo.

### L'entalpia

La relazione tra il calore scambiato da un sistema durante una reazione chimica e la variazione dell'energia interna decade in tutti i casi in cui la reazione comporti una variazione del volume. Per questi casi, molto frequenti in chimica, si ricorre all'entalpia, una grandezza termodinamica indicata col simbolo  $H$  e definita come

$$H = U + pV$$

cioè come il prodotto del volume del sistema per la sua pressione, sommata all'energia interna del sistema. Durante questo corso di Chimica Organica impiegheremo spesso l'entalpia per considerazioni puramente qualitative sul numero e sulla forza dei legami che si formano o scindono in conseguenza delle reazioni che osserveremo. In particolare da una diminuzione di entalpia intuiremo che si sono formati legami senza che se ne sia rotto alcuno, oppure che si sono formati più legami di quanti se ne siano spezzati, oppure che si sono formati legami più forti di quelli che si sono spezzati.

### L'entropia

Il secondo principio della termodinamica introduce l'entropia, una funzione di stato che rende conto del disordine del sistema che si sta osservando. Una reazione chimica che comporti un aumento del disordine del sistema nel quale avviene, dunque, determina un aumento di entropia. È di questo tipo una reazione che porti alla formazione di due molecole a partire da una sola, come nel caso della rottura, omolitica o eterolitica, di un legame. L'unità di misura dell'entropia è J/K.

### L'energia libera di Gibbs

Nelle due sezioni precedenti abbiamo visto che una reazione avviene spontaneamente quando comporta una diminuzione di entalpia, oppure un aumento di entropia. L'ingegnere, chimico e fisico statunitense Josiah Willard Gibbs ha messo a punto una grandezza che accorpi entropia ed entalpia, oggi nota come energia libera di Gibbs, definita come

$$G = H - TS$$

dove  $H$  è l'entalpia,  $T$  la temperatura e  $S$  l'entropia termodinamica. Per comprendere se una reazione che stiamo osservando sia spontanea è sufficiente valutare la differenza di energia libera tra reagenti e prodotti, ovvero

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

Se l'energia libera di Gibbs che caratterizza i prodotti è inferiore a quella dei reagenti, ovvero  $\Delta G < 0$ , la reazione è spontanea.

La costante di equilibrio  $K$

Un criterio di spontaneità di una reazione chimica viene descritto anche nei corsi di Chimica Generale, attraverso la definizione della costante di equilibrio  $K$ . Questa viene definita come il prodotto della concentrazione dei prodotti diviso il prodotto della concentrazione dei reagenti, così che una reazione risulta spontanea per  $K \gg 1$  e non spontanea per  $K \ll 1$ . Il fatto che  $K$  e  $\Delta G$  definiscono lo stesso fenomeno fa intuire che tra le due grandezze ci sia una relazione matematica.

In effetti

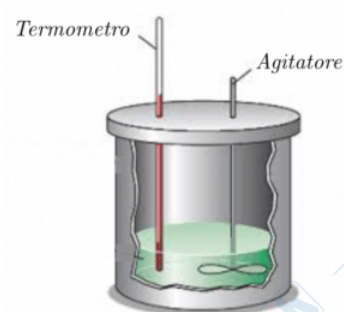
$$K = e^{-\Delta G^0/RT}$$

Definizione di stabilità di una molecola

Quando si parla di stabilità di una molecola il senso comune suggerisce la possibilità che essa possa reagire in seguito ad una lieve modifica dell'ambiente nel quale si trova. Contrariamente al senso comune, con il termine stabilità in chimica ci si riferisce semplicemente alla energia interna che caratterizza una molecola rispetto ad un'altra.

Valutare la stabilità di una molecola mediante calorimetro

L'energia (o stabilità) di un sistema non può dunque essere misurata in modo assoluto, ma si può solamente valutare la differenza di energia interna tra due sistemi. Per misurare la differenza di stabilità tra due molecole è possibile trasformare l'una nell'altra quantificando l'energia assorbita dall'ambiente o rilasciata ad esso. Quando una reazione chimica diretta non è di pratica realizzazione, è possibile misurare tale energia a seguito di una trasformazione di entrambe le molecole in un prodotto comune. Lo strumento che permette di valutare lo scambio di calore tra un sistema e l'ambiente è il calorimetro, schematizzato in figura. È possibile vederne il funzionamento dando una occhiata ai seguenti video, il secondo dei quali illustra l'esperimento di Joule che dimostrò che il calore è una forma di energia e che stabili che una caloria equivale a 4.186 J.



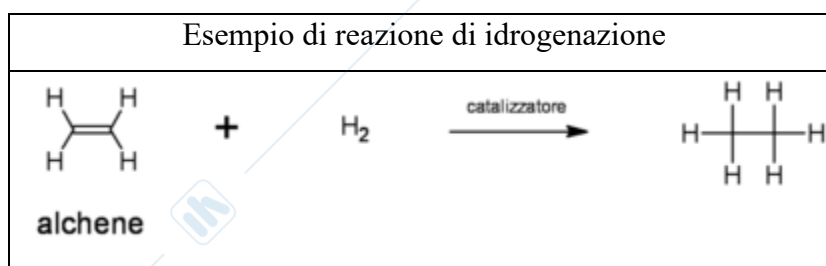


Calorimetro  
[https://youtu.be/Y2rC\\_wgTrvw](https://youtu.be/Y2rC_wgTrvw)  
<https://youtu.be/07-fLDJSYxE>



## Reazione di idrogenazione degli alcheni

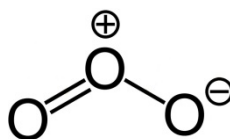
L'idrogenazione è una reazione chimica nella quale viene addizionato idrogeno ad un substrato che può essere un elemento o un composto chimico, di regola in presenza di un catalizzatore. La reazione inversa è detta deidrogenazione. L'idrogenazione spesso consiste nell'addizionare due atomi di idrogeno ad una molecola contenente un doppio o triplo legame carbonio-carbonio. In questo caso la reazione è esotermica. Come si vede nell'esempio sotto, infatti, l'idrogenazione porta alla rottura di un legame  $\pi$  carbonio-carbonio e di un  $\sigma$  idrogeno idrogeno, e porta alla formazione di due legami  $\sigma$  idrogeno-carbonio.



Se vengono idrogenati due alcheni isomeri, l'energia liberata può aiutare a capire quale dei due alcheni fosse più stabile.

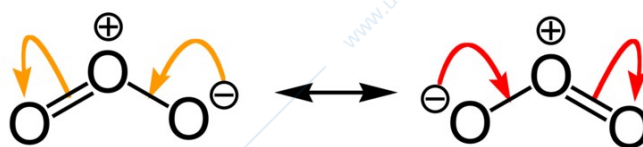
## La risonanza

Il calorimetro risulta particolarmente comodo per verificare l'effetto della risonanza sulla stabilità delle molecole. Cos'è la risonanza? Il modello del legame chimico, così come è stato descritto fino ad ora, prevede che gli elettroni che costituiscono un legame siano localizzati tra i nuclei che uniscono. In alcune circostanze è tuttavia evidente che questo modello non regga. La rappresentazione riportata sotto della molecola di ozono, ad esempio, presuppone che i due atomi di ossigeno alle estremità siano diversi, così come i legami che li uniscono all'ossigeno centrale. Per via empirica si può in realtà dimostrare che tanto gli ossigeni quanto i legami sono uguali.



Per adattare a questi casi il comodo formalismo dei legami chimici, si è aggiunto a questo il formalismo della risonanza:

- In base al formalismo della risonanza una molecola è immaginata come un ibrido (cioè un intermedio) tra tutte le formule che possono essere disegnate per spostamento delle coppie di non legame e degli elettroni di tipo  $\pi$  che la caratterizzano.
- Perché le formule chimiche scritte siano sensate, non devono mai prevedere su un atomo un numero di elettroni incompatibile con le sue caratteristiche.
- A tali formule viene dato il nome di strutture limite di risonanza.
- Nessuna delle strutture limite è "vera", perché le caratteristiche della molecola sono intermedie a ciascuna di queste.
- Per descrivere in modo rispondente alla realtà la molecola dell'ozono, dunque, è possibile immaginare lo spostamento di coppie di elettroni di non legame e di elettroni  $\pi$  riportato sotto



Nelle strutture molecolari disegnate sopra, lo spostamento di coppie di elettroni è riportato mediante frecce, che partono dalla collocazione attuale delle coppie e terminano laddove si immagina che gli elettroni vadano a finire. Questo formalismo è definito in inglese di “electron pushing”, messo a punto da Robinson e Kermack (1922) ed è descritto con molta efficacia in un sacco di casi utili nel seguente video.

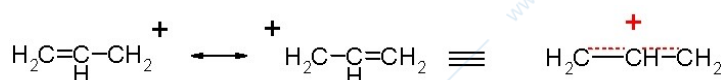


Electon pushing  
<https://youtu.be/WaHRfIsi-SU>



Data una struttura molecolare, come fare a capire se sia possibile scrivere ulteriori strutture limite di risonanza? Uno spostamento di una coppia di elettroni verso un atomo è possibile

- se esso presenta un orbitale in grado di ospitare tale coppia
- se esso presenta un orbitale che ospita elettroni che si possono allontanare grazie ad un ulteriore spostamento elettronico. Questo secondo caso si verifica quando si hanno più doppi legami (o doppi legami e coppie elettroniche di non legame) coniugati, cioè separati da un legame semplice. Ad esempio tra la coppia di elettroni di non legame dell'ozono e il doppio legame c'è un legame semplice. Ecco che la coppia di elettroni di non legame può essere ospitata dall'ossigeno centrale



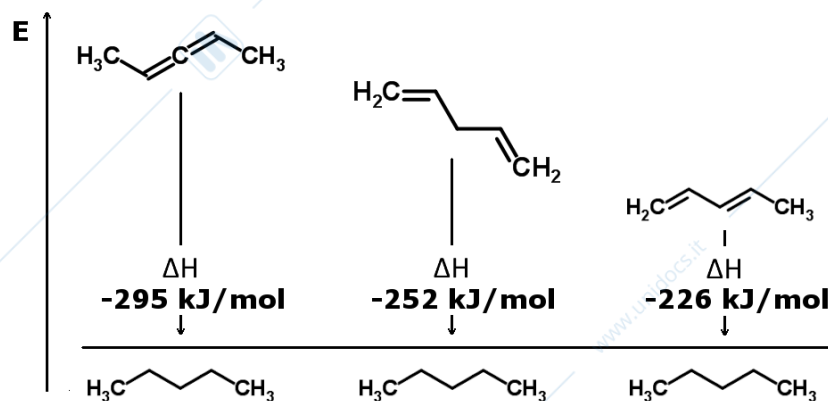
grazie al fatto che il legame  $\pi$  col terzo ossigeno può essere scisso.

Un ulteriore esempio di risonanza permette di introdurre una notazione coincisa delle strutture limite. La molecola sotto non è caratterizzata da un doppio legame tra il carbonio 1 e 2 e nemmeno tra 2 e 3, ma piuttosto da un parziale doppio legame sia tra 1 e 2 che tra 2 e 3. La formula a destra, con alcuni legami tratteggiati, rappresenta una sorta di riassunto di quelle a sinistra.

Le strutture limite di risonanza hanno la stessa importanza nel rappresentare una molecola? Una struttura limite di risonanza rappresenta in misura maggiore una molecola se

- non presenta separazione di carica
- le cariche che regge sono localizzate su nuclei in grado di sopportarle (una carica negativa su un ossigeno piuttosto che su un carbonio)
- presenta la medesima separazione di un altro (il caso tipico è quello dello ione carbossilato, in cui entrambi gli ibridi di risonanza prevedono un ossigeno carico negativamente e uno legato con doppio legame)

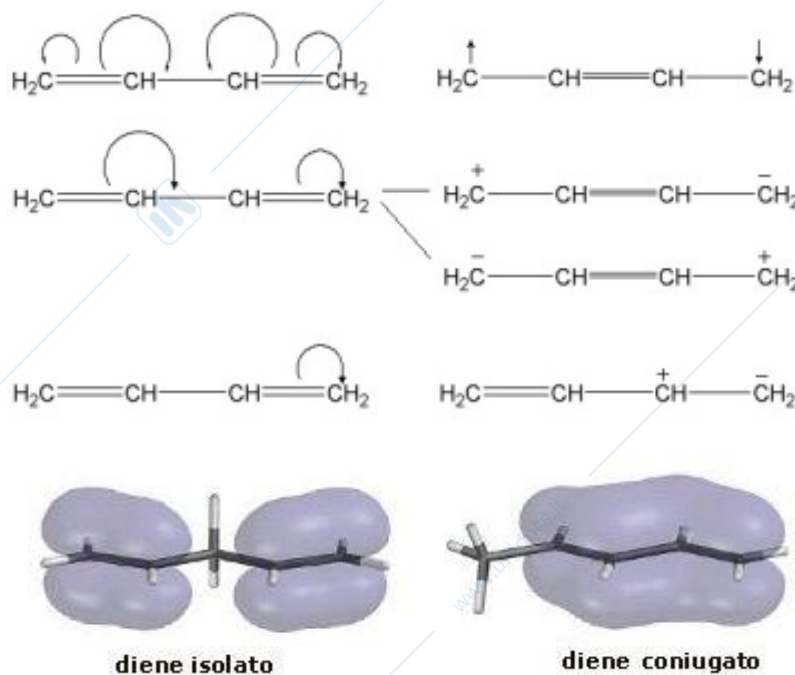
### Stabilità relativa dei dieni con doppi legami *coniugati*



Una molecola caratterizzata da più doppi legami risulta particolarmente stabile se questi siano coniugati, poiché questa condizione rende possibile una loro parziale sovrapposizione e dunque la delocalizzazione degli elettroni  $\pi$  su una porzione più ampia della molecola.

Per comprendere qualitativamente in quali regioni della molecola gli elettroni risultino delocalizzati ci si può affidare alle regole della risonanza. Il primo schema mostra una struttura limite di risonanza dell'1,3-butadiene e le relative strutture a separazione di carica che possono essere disegnate grazie ad alcuni spostamenti di elettroni  $\pi$ . È opportuno sottolineare che la struttura limite di risonanza che meglio descrive la molecola è quella che non presenta separazione di carica. Anche le altre tuttavia hanno una certa importanza, tant'è che la lunghezza del legame tra il carbonio 3 e 4 è inferiore a quella tipica di un legame singolo carbonio-carbonio.

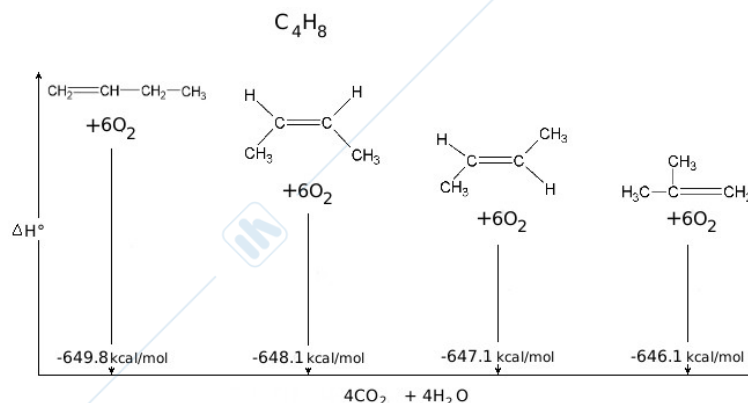
Esempi di strutture limite di risonanza e di relative nuvole elettroniche: il caso dell'1,3-butadiene.



### Stabilità relativa degli alcheni monoinsaturi: *iperconiugazione*

Il confronto tra le reazioni schematizzate di seguito permette di introdurre l'effetto di stabilizzazione delle molecole detto di iperconiugazione. Il concetto di iperconiugazione non è particolarmente complesso, eppure viene spesso snobbato da molti autori di libri di chimica organica. Per usare le parole che R.C. Ferreira scrisse nel 1952 per il Journal of Chemical Education:

« Il concetto di iperconiugazione, suggerito per la prima volta da Baker e Nathan nel 1935 è raramente menzionato nei libri introduttivi alla chimica organica benché concetti ugualmente "avanzati" e non meno difficili abbiano conquistato un proprio spazio »



La iperconiugazione consiste nella interazione degli elettroni di un legame  $\sigma$  (di solito C-H o C-C) con un orbitale p vuoto o parzialmente riempito che può essere non impegnato in legami o di

antilegame oppure con un orbitale  $\pi$  riempito. Tale interazione origina un orbitale molecolare esteso che aumenta la stabilità del sistema.

In realtà il concetto di iperconiugazione viene spesso by-passato, sostituito dai seguenti concetti non particolarmente rigorosi da un punto di vista chimico, ma molto utili al fine di predire correttamente il comportamento di molte molecole in comuni reazioni chimiche:

- Gli elettroni che si trovano in orbitali  $sp^2$  sono trattenuti maggiormente rispetto a quelli ospitati in orbitali  $sp^3$ .

Questo dato sperimentale è qualitativamente interpretato notando come gli orbitali s siano più raccolti attorno al nucleo rispetto ai p e che un orbitale  $sp^3$  sia il risultato della combinazione lineare di un orbitale s con un numero maggiore di orbitali p rispetto ad un  $sp^2$ .

- I gruppi alchilici sono a maggior rilascio elettronico rispetto al protone, poiché ospitano gli elettroni con i quali formano legami in orbitali  $sp^3$ , più protesi lontano dal nucleo rispetto all'orbitale s.

La minore stabilità della prima molecola (1-butene) rispetto alla seconda (*cis*-2-butene) si può interpretare secondo il concetto della iperconiugazione notando come nel primo caso ci sia un solo gruppo metilico che possa formare un orbitale molecolare esteso con l'orbitale  $\pi$  del doppio legame, mentre nel secondo caso ce ne sono due. Secondo i nostri concetti "empirici ma utili" i carboni legati con doppi legami sono ibridati  $sp^2$  e sono pertanto a minore rilascio elettronico rispetto ad un carbonio ibridato  $sp^3$ , ma a maggiore rilascio elettronico rispetto ad un idrogeno. Nella prima molecola la "richiesta" di elettroni da parte dei carboni formanti il doppio legame è soddisfatta da un gruppo  $CH_3$ ; nel secondo caso da due gruppi  $CH_3$ .

Per confrontare la seconda molecola (*cis*-2-butene) con la terza (*trans*-2-butene), non si può più considerare l'ibridazione, dato che i carboni del doppio legame sono uniti ad uno stesso numero di gruppi metilici. Si può tuttavia considerare la repulsione sterica tra gruppi metilici, più elevata quando il doppio legame è di tipo *cis*. Il concetto della iperconiugazione offre una interpretazione più rigorosa della osservazione sperimentale. Nella terza molecola i legami sigma tra i carboni  $sp^2$  e i rispettivi gruppi metilici sono paralleli tra loro, mentre nella quarta formano un angolo di  $120^\circ$ . Gli orbitali che il legame  $\pi$  forma con i legami  $\sigma$  si possono nel primo caso sovrapporre, dando origine ad un orbitale molecolare che si estende lungo l'intera molecola, conferendole una certa stabilità.

La minore stabilità della terza molecola (*cis* e *trans* 2-butene) rispetto alla quarta (2-metilpropene) non può essere interpretata contando i gruppi metilici legati a carboni ibridati  $sp^2$ , dato che ce ne sono 2 da una parte e due dall'altra, sebbene uniti in modo diverso. Si può invece osservare che la ramificazione rende la seconda molecola più compatta rispetto alla prima e dunque

l'ossidazione deve vincere forze di intensità inferiore, come già visto nella sezione precedente, quella dedicata alla stabilità degli alcani ramificati e lineari.

Le nostre considerazioni "empiriche ma utili" torneranno comode anche nell'interpretazione della scala di acidità di alcani, alcheni e alchini, che verrà discussa in una prossima sezione.

## Cenni di storia

The mechanism of resonance was introduced into quantum mechanics by Werner Heisenberg in 1926 in a discussion of the quantum states of the helium atom. He compared the structure of the helium atom with the classical system of resonating coupled harmonic oscillators.<sup>[3][13]</sup> In the classical system, the coupling produces two modes, one of which is lower in frequency than either of the uncoupled vibrations; quantum mechanically, this lower frequency is interpreted as a lower energy. Linus Pauling used this mechanism to explain the partial valence of molecules in 1928, and developed it further in a series of papers in 1931-33.<sup>[14][15]</sup> The alternative term *mesomerism*<sup>[16]</sup> popular in German and French publications with the same meaning was introduced by C. K. Ingold in 1938, but did not catch on in the English literature. The current concept of mesomeric effect has taken on a related but different meaning. The double headed arrow was introduced by the German chemist Fritz Arndt who preferred the German phrase *zwischenstufe* or *intermediate stage*.

In the Soviet Union, resonance theory – especially as developed by Pauling – was attacked in the early 1950s as being contrary to the Marxist principles of dialectical materialism, and in June 1951 the Soviet Academy of Sciences under the leadership of Alexander Nesmeyanov convened a conference on the chemical structure of organic compounds, attended by 400 physicists, chemists, and philosophers, where "the pseudo-scientific essence of the theory of resonance was exposed and unmasked".

## Bibliografia

**Electon pushing** - Kermack, W. O., & Robinson, R. (1922). LI.—An explanation of the property of induced polarity of atoms and an interpretation of the theory of partial valencies on an electronic basis. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 121, 427-440.

**Iperconiugazione** - Ferreira, R. C. (1952). Hyperconjugation: An elementary approach. *J. Chem. Educ.*, 29(11), 554.