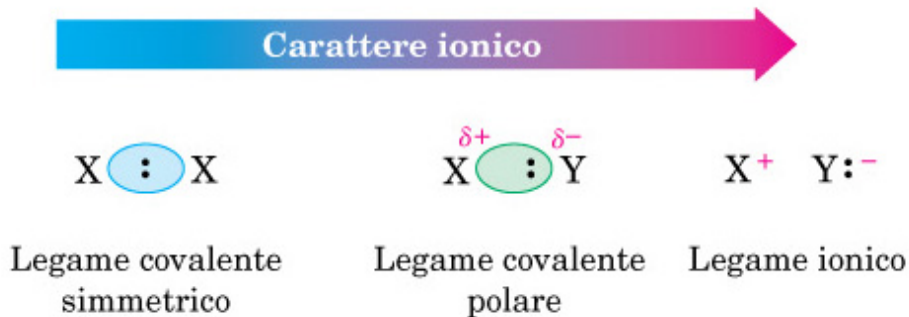


Legame covalente polare

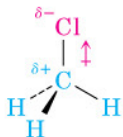
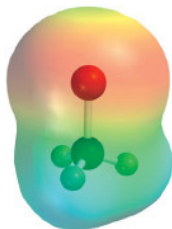
Il passaggio dal legame covalente al legame ionico è il risultato di una distribuzione elettronica non simmetrica. Il simbolo δ (lettera greca delta minuscola) indica una carica parziale, sia positiva (δ^+) per gli atomi poveri di elettroni sia negativa (δ^-) per gli atomi ricchi di elettroni.



Legame chimico: covalente polare

Nel clorometano, CH_3Cl , il legame C–Cl è un legame covalente polare; (b) nel metillitio, CH_3Li , il legame C–Li è un legame covalente polare. Le rappresentazioni generate dal computer, dette **mappe di potenziale elettrostatico**, fanno uso di colori per mostrare le distribuzioni di carica calcolate: rosso per le zone ricche di elettroni, blu per le zone povere di elettroni.

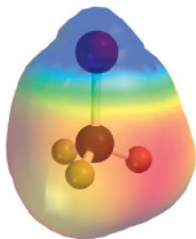
(a)



Clorometano

$$\begin{array}{l} \text{Cloro: EN} = 3.0 \\ \text{Carbonio: EN} = 2.5 \\ \hline \text{Differenza} = 0.5 \end{array}$$

(b)



Metillitio

$$\begin{array}{l} \text{Carbonio: EN} = 2.5 \\ \text{Litio: EN} = 1.0 \\ \hline \text{Differenza} = 1.5 \end{array}$$

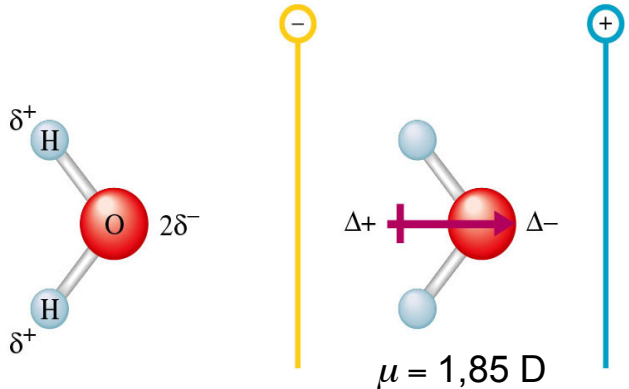
Effetto induttivo: polarizzazione della nuvola elettronica di un legame dovuta alla differenza di elettronegatività degli atomi coinvolti

Il momento dipolare misura la polarità delle molecole

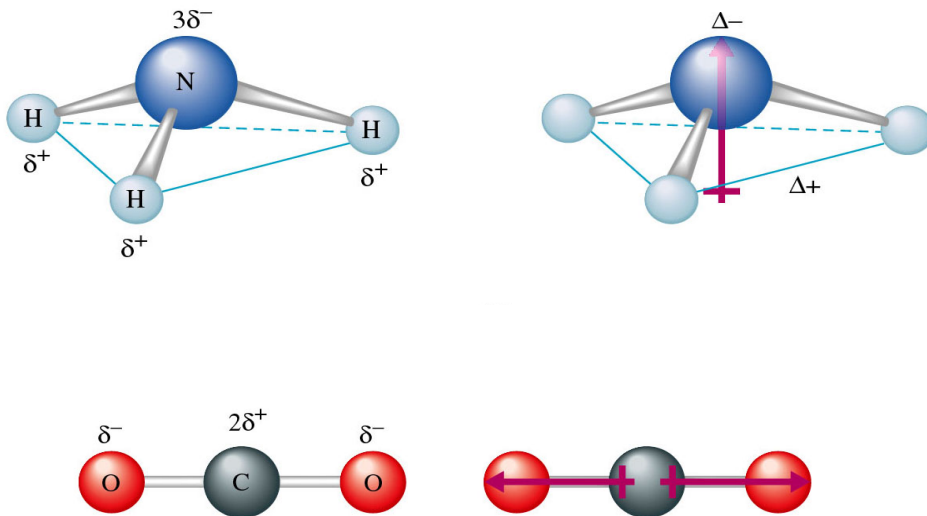
Quando i centri di massa delle cariche positive e negative sono separati la molecola possiede **momento dipolare (μ)**

$$\mu = q \times r$$

$$1\text{Debye} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ Cm}$$

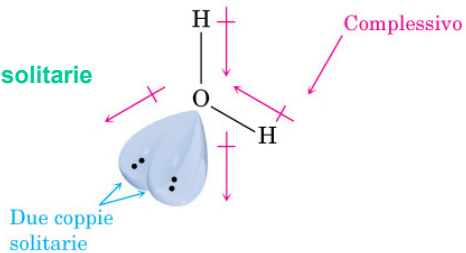


- La geometria e la simmetria molecolare giocano un ruolo chiave nel determinare μ



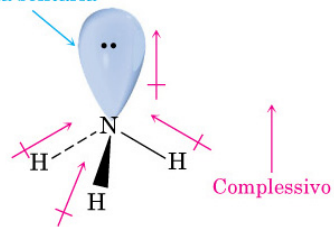
- I dipoli si sommano vettorialmente, molecole simmetriche hanno $\mu = 0$

Contributo coppie solitarie



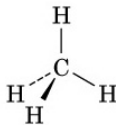
Acqua, H_2O ($\mu = 1.85 \text{ D}$)

Coppia solitaria

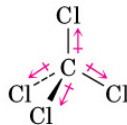


Ammoniaca, NH_3 ($\mu = 1.47 \text{ D}$)

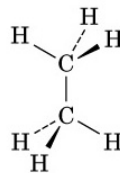
Simmetria molecolare



Metano
($\mu = 0 \text{ D}$)



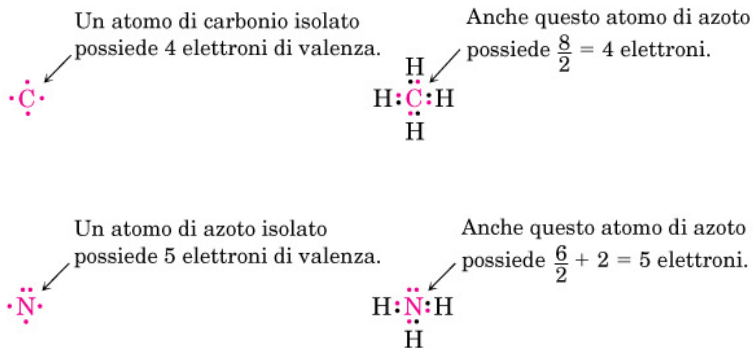
Tetraclorometano
($\mu = 0 \text{ D}$)



Etano
($\mu = 0 \text{ D}$)

Cariche formali

- La carica formale è la carica assegnata a singoli atomi in una struttura di Lewis.
- Calcolando la carica formale determiniamo come il numero degli elettroni intorno ad un particolare atomo si confronti con il numero dei suoi elettroni di valenza.



$$\begin{aligned} \text{carica formale} &= \left(\begin{array}{c} \text{numero di} \\ \text{elettroni di valenza} \\ \text{nell'atomo isolato} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Numero di} \\ \text{elettroni di valenza} \\ \text{nell'atomo legato} \end{array} \right) \\ &= \left(\begin{array}{c} \text{Numero di} \\ \text{elettroni di} \\ \text{valenza} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Metà degli} \\ \text{elettroni} \\ \text{di legame} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Numero di} \\ \text{elettroni di} \\ \text{non legame} \end{array} \right) \end{aligned}$$

TABELLA 1.1 Carica formale osservata nelle comuni configurazioni di legame per C, N e O

Atomo	Numero di elettroni di valenza	Carica formale		
		+1	0	-1
C	4	$\begin{array}{c} + \\ \text{---C---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{C}}^- \\ \end{array}$
N	5	$\begin{array}{c} \\ \text{---N}^+ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{N}}\text{---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{N}}^- \\ \end{array}$
O	6	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{O}}^+ \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{O}}\text{---} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{---}\ddot{\text{O}}^- \\ \end{array}$

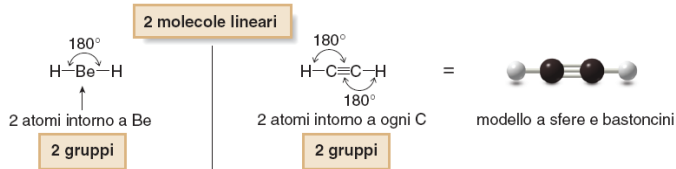
Due variabili definiscono la struttura di una molecola: lunghezza di legame e angolo di legame.

L'angolo di legame determina la forma intorno ad ogni atomo legato ad altri due atomi.

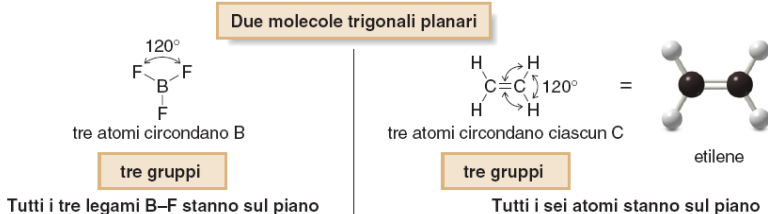
- Il numero di gruppi che circonda un particolare atomo determina la sua geometria. Un gruppo è sia un atomo sia una coppia solitaria di elettroni.**
- La disposizione più stabile tiene questi gruppi il più possibile distanti uno dall'altro. Questo è esemplificato nella teoria della Repulsione tra le coppie Elettroniche nel Livello di Valenza - Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) theory.**

Numero di gruppi	Geometria	Angolo di legame
• due gruppi	lineare	180°
• tre gruppi	trigonale planare	120°
• quattro gruppi	tetraedrica	109.5°

Atomo circondato da due gruppi



Atomo circondato da tre gruppi

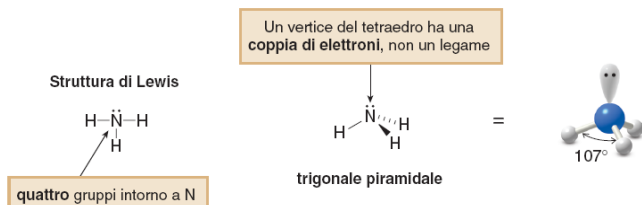


Atomo circondato da quattro gruppi

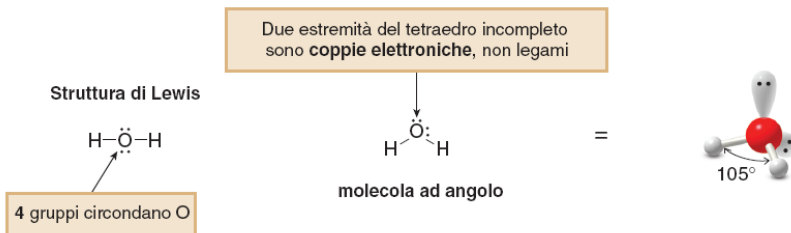


Una coppia elettronica solitaria viene considerata un “Gruppo”

Nell'ammoniaca (NH_3), uno dei quattro gruppi legati all'N centrale è una coppia solitaria. I tre H e la coppia solitaria sono direzionati secondo i vertici di un tetraedro. La forma di riferimento è una **piramide trigonale**.

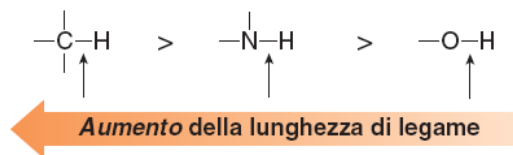


Nell'acqua (H_2O), due dei quattro gruppi legati all' O centrale sono coppie solitarie. L'acqua ha una forma ad angolo, perchè due dei gruppi che circondano l'ossigeno sono coppie solitarie di elettroni

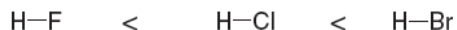


Gli angoli 107° e 105° sono prossimi all'angolo teorico tetraedrico (109.5°)

- La lunghezza di legame diminuisce lungo una riga della tavola periodica con la diminuzione della dimensione dell'atomo.



- La lunghezza di legame aumenta scendendo lungo una colonna della tavola periodica con l'aumento della dimensione dell'atomo.



→ Aumento della lunghezza di legame

TABELLA 1.2 Lunghezze medie di legame

Legame	Lunghezza (Å)	Legame	Lunghezza (Å)	Legame	Lunghezza (Å)
H-H	0.74	H-F	0.92	C-F	1.33
C-H	1.09	H-Cl	1.27	C-Cl	1.77
N-H	1.01	H-Br	1.41	C-Br	1.94
O-H	0.96	H-I	1.61	C-I	2.13

- All'aumentare del numero di elettroni tra due nuclei, i legami diventano più corti e più forti.
- Quindi, i legami tripli sono più corti e più forti dei legami doppi, che a loro volta sono più corti e più forti dei legami singoli.

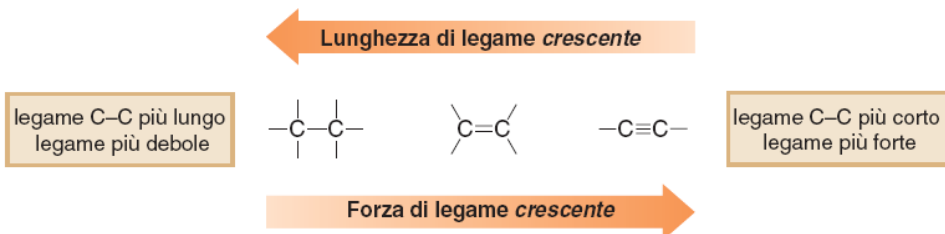


TABELLA 1.3 Lunghezze di legame e forze di legame per etano, etilene e acetilene

Composto	Lunghezza di legame C-C (Å)	Forza di legame kcal/mol (kJ/mol)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_3 \\ \uparrow \\ \text{CH}_2=\text{CH}_2 \\ \uparrow \\ \text{HC}\equiv\text{CH} \end{array}$	1.53	88 (368)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \\ \uparrow \\ \text{HC}\equiv\text{CH} \end{array}$	1.34	152 (635)
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	1.21	200 (837)

↑ Lunghezza di legame *crescente* ↓ Forza di legame *crescente*

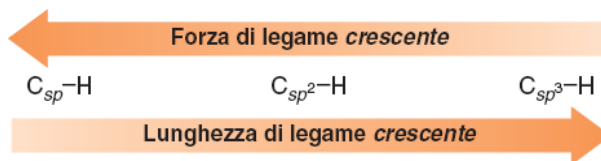
Composto	Lunghezza di legame C-C (Å)	Forza di legame kcal/mol (kJ/mol)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H} \\ \uparrow \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \uparrow \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{H} \end{array}$	1.11	98 (410)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \uparrow \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{H} \end{array}$	1.10	104 (435)
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$	1.09	125 (523)

↑ Lunghezza di legame *crescente* ↓ Forza di legame *crescente*

Attenzione!

I legami doppi (σ e π) sono forti, ma la componente π è più debole della componente σ .

- La lunghezza e la forza dei legami C—H varia dipendentemente dall'ibridazione dell'atomo di carbonio.



Aumento percentuale di carattere s	Aumento della forza di legame	Diminuzione della lunghezza di legame
--------------------------------------	-------------------------------	---------------------------------------

$$\text{ibrido } sp \quad \frac{\text{un orbitale } 2s}{\text{due orbitali ibridi}} = 50\% \text{ di carattere } s$$

$$\text{ibrido } sp^2 \quad \frac{\text{un orbitale } 2s}{\text{tre orbitali ibridi}} = 33\% \text{ di carattere } s$$

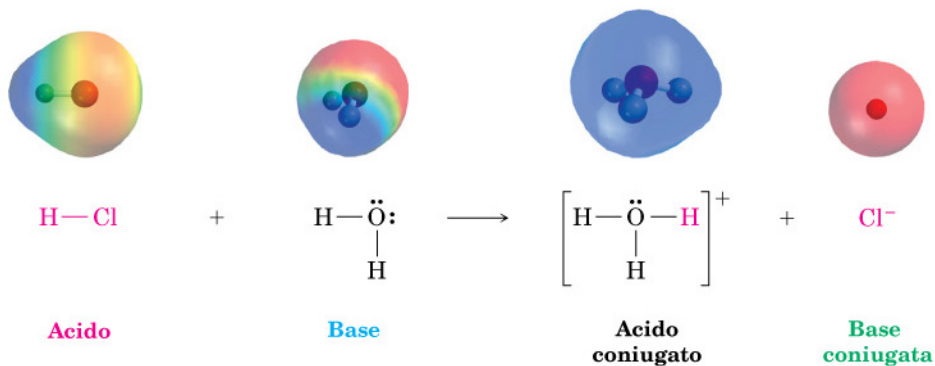
$$\text{ibrido } sp^3 \quad \frac{\text{un orbitale } 2s}{\text{quattro orbitali ibridi}} = 25\% \text{ di carattere } s$$

Gli orbitali ibridi sp^3 , sp^2 e sp sono simili nella forma, ma differenti nelle dimensioni.

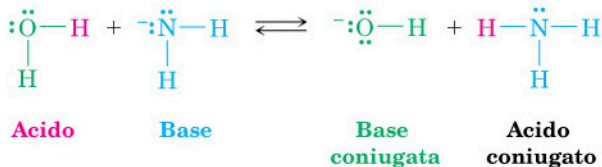
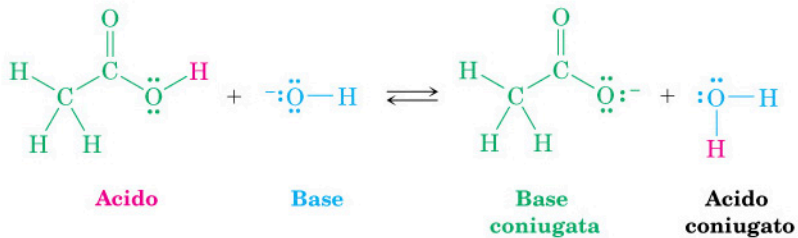
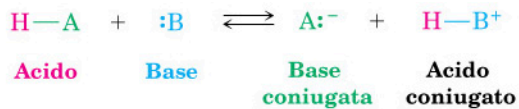
Acidi e basi: definizione di Brønsted/Lowry

Acido: dona uno ione H^+

Base: accetta uno ione H^+



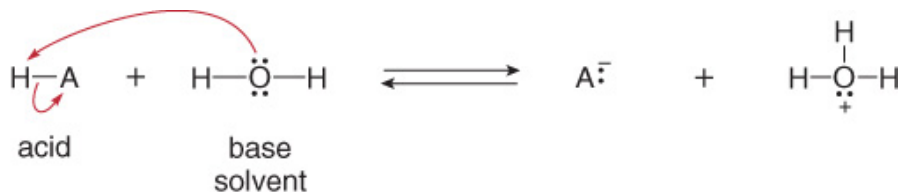
Legame chimico: acidi e basi



Forza acida e pK_a

- La forza acida è la tendenza di un acido a donare un protone.
- Quanto più facilmente un composto dona un protone, tanto più l'acido è forte.
- L'acidità è misurata da una costante di equilibrio.
- Quando un acido di Brønsted-Lowry $H-A$ è disciolto in acqua, avviene una reazione acido-base, e per questa reazione, può essere scritta una costante di equilibrio.

Dissolving an acid
in water



Equilibrium constant

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{products}]}{[\text{starting materials}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H}-\text{A}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Poichè la concentrazione del solvente H_2O è fondamentalemente costante, l'equazione può essere riordinata e può essere riordinata e può essere definita una nuova costante di equilibrio, chiamata costante di acidità K_a .

$$\text{Acidity constant} = K_a = [\text{H}_2\text{O}]K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{H-A}]}$$

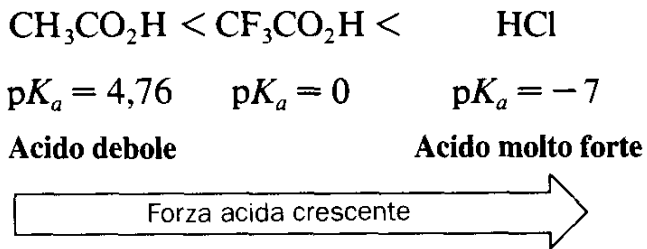
E' generalmente più conveniente parlando di forza acida usare i valori di "p K_a " piuttosto che quelli di K_a .

$$\text{Definition: } pK_a = -\log K_a$$

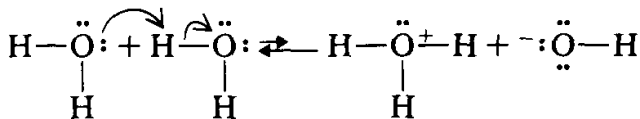
K_a	$pK_a = -\log K_a$
K_a values of typical organic acids	pK_a values of typical organic acids
10^{-5} to 10^{-50}	+5 to +50
↑ larger number stronger acid	↑ smaller number stronger acid
↑ smaller number weaker acid	↑ larger number weaker acid

$$pK_a = -\log K_a$$

Più grande è il valore di pK_a , più debole è l'acido



Qual è il pK_a dell' H_2O ?



$$K_a = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad K_a = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{(55,5)} = 1,8 \times 10^{-16} \quad pK_a = 15,7$$

Quanto è concentrata l' H_2O ? 1 mole di H_2O ha la massa di 18g e occupa 18cm³ per cui in 1 dm³ vi saranno 1000/18=55.56mol



$$[H_3O^+] = K_a \frac{[AH]}{[A^-]}$$

A pH maggiore del suo pK_a l'acido sarà più solubile, A^- è più solubile che non l'acido indissociato

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right)$$

Legame chimico: acidi e basi



Forza di alcuni acidi e delle loro basi coniugate

	Acido	Nome	pK_a	Base coniugata	Nome	
<p>Acido più debole</p>  <p>Acido più forte</p>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanolo	16.00	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	Ione etossido	<p>Base più forte</p>  <p>Base più debole</p>
	H_2O	Acqua	15.74	HO^-	Ione idrossido	
	HCN	Acido cianidrico	9.31	CN^-	Ione cianuro	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acido acetico	4.76	CH_3CO_2^-	Ione acetato	
	HF	Acido fluoridrico	3.45	F^-	Ione fluoruro	
	HNO_3	Acido nitrico	-1.3	NO_3^-	Ione nitrato	
	HCl	Acido cloridrico	-7.0	Cl^-	Ione cloruro	

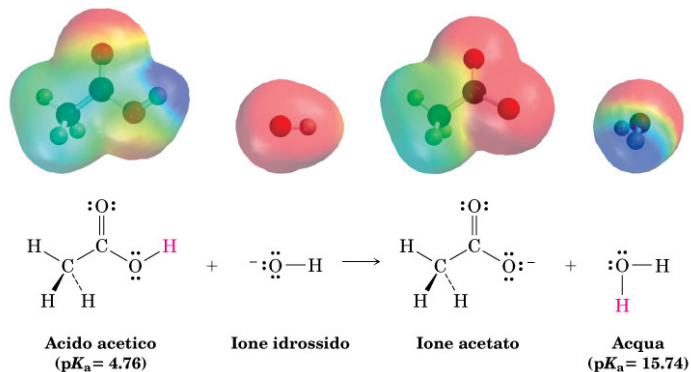
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Table 2.1

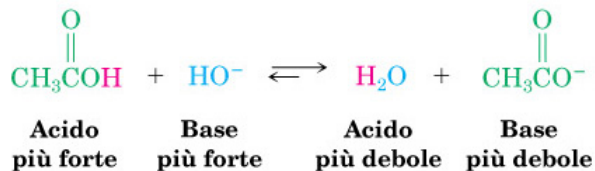
Selected pK_a Values

	Acid	pK_a	Conjugate base
	$\text{H}-\text{Cl}$	-7	Cl^-
	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{H}$	4.8	CH_3COO^-
	$\text{HO}-\text{H}$	15.7	HO^-
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	25	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$
	$\text{H}-\text{H}$	35	H^-
	$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	38	H_2N^-
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	44	$\text{CH}_2=\text{C}^-$
	CH_3-H	50	CH_3^-
			

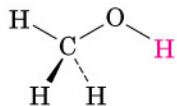
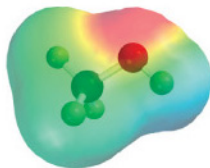
Prevedere l'andamento delle reazioni acido-base usando i valori di pKa



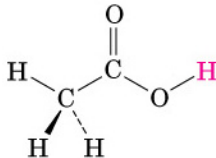
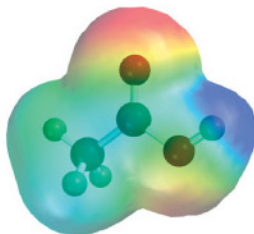
I prodotti devono essere più stabili (meno forti, meno reattivi) dei reagenti



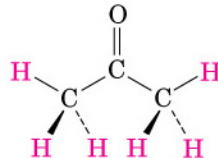
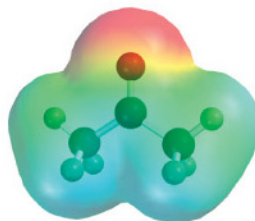
Alcuni acidi organici



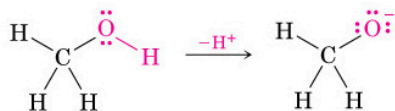
Alcol metilico
 $pK_a = 15.54$



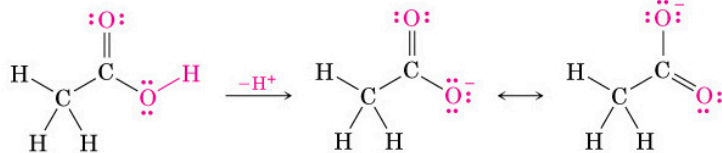
Acido acetico
 $pK_a = 4.76$



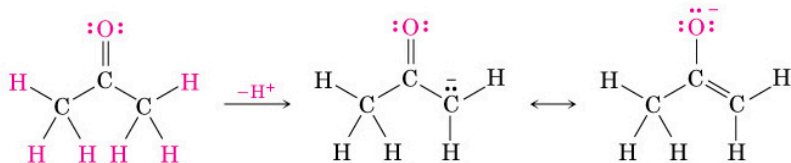
Acetone
 $pK_a = 19.3$



L'anione è stabilizzato dall'averne la carica negativa su di un atomo fortemente elettrone-attrattore.

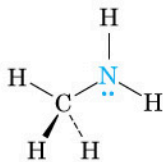
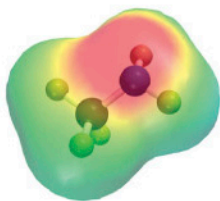


L'anione è stabilizzato dall'averne la carica negativa su di un atomo fortemente elettrone-attrattore e dalla risonanza.

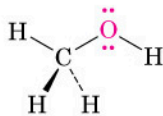
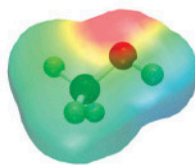


L'anione è stabilizzato dalla risonanza e dall'averne la carica negativa su di un atomo fortemente elettrone-attrattore.

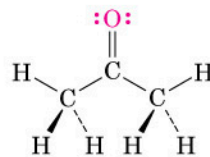
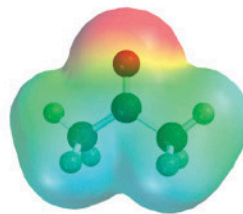
Alcune basi organiche



Metilammina



Alcol metilico

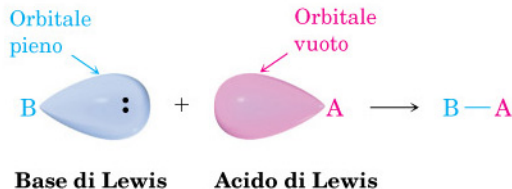


Acetone

Acidi e basi secondo Lewis

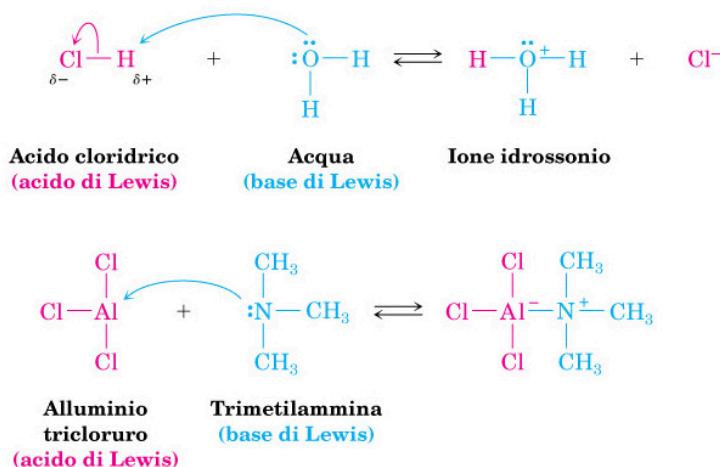
Un acido di Lewis è un accettore di una coppia di elettroni.

Una base di Lewis è un donatore di una coppia di elettroni.



- Le basi di Lewis sono strutturalmente identiche delle basi di Brønsted-Lowry. Entrambe hanno una coppia di elettroni disponibile—una coppia solitaria o una coppia elettronica di un legame π .
- Una base di Brønsted-Lowry dona sempre questa coppia di elettroni a un protone, mentre una base di Lewis dona questa coppia a qualsiasi atomo sia carente di elettroni.

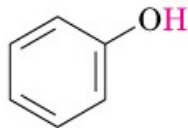
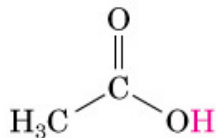
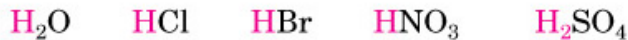
Reazioni di alcuni acidi di Lewis con alcune basi di Lewis. Gli acidi di Lewis accettano una coppia di elettroni; le basi di Lewis cedono una coppia di elettroni.



- Una reazione acido-base di Lewis illustra un comportamento generale in chimica organica. Specie elettronicamente ricche reagiscono con specie elettronicamente povere.
- Nella più semplice reazione acido-base di Lewis si forma un legame e nessun legame viene rotto.

Alcuni
acidi di
Lewis

Alcuni donatori di protoni neutri:



Acido carbossilico

Fenolo

Alcol

Alcuni cationi:



Alcuni composti metallici:



Un acido di Lewis è anche detto un **elettrofilo**

Alcune
basi di
Lewis



Alcol



Etere



Aldeide



Chetone



**Cloruro di
un acido**



**Acido
carbossilico**



Estere



Ammide



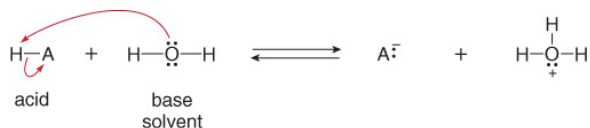
Ammina



Solfuro

Quando una base di Lewis reagisce con un elettrofilo diverso dal protone, la base di Lewis è detta un **nucleofilo**

Fattori che determinano la forza acida



- **Qualsiasi cosa che stabilizzi una base coniugata A^- rende l'acido di partenza $\text{H}-\text{A}$ più acido.**
- **Quattro fattori condizionano l'acidità di $\text{H}-\text{A}$. Essi sono:**
 - **Effetti dell'elemento**
 - **Effetti induttivi**
 - **Effetti della risonanza**
 - **Effetti dell'ibridazione**
- **Indipendentemente da quale fattore sia oggetto di studio, per confrontare l'acidità di due acidi qualsiasi si segue sempre la stessa procedura:**
 - **Disegnare sempre la basi coniugate.**
 - **Determinare quale base coniugata sia più stabile.**
 - **Più è stabile la base coniugata, più acido è l'acido.**

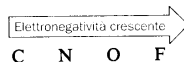
Correlazioni struttura-acidità

Lungo una riga della tabella periodica, le forze di legame sono pressoché paragonabili.

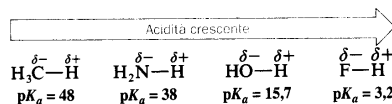
Fattore dominante : **elettronegatività dell' atomo legato ad H.**



- Polarità del legame con il protone nell' acido indissociato
- Stabilità della base coniugata



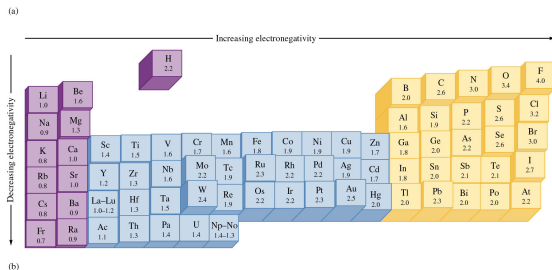
Poiché il fluoro è l'elemento più elettronegativo, il legame H—F è il più polarizzato e l'idrogeno di H—F è il più positivo. Pertanto H—F è l'acido più forte:



Poiché H—F è l'acido più forte, la sua base coniugata, F⁻, è la base più debole; inoltre per la sua elettronegatività lo ione fluoruro sostiene più facilmente la carica negativa e questo contribuisce a rendere lo ione F⁻ una base debole.

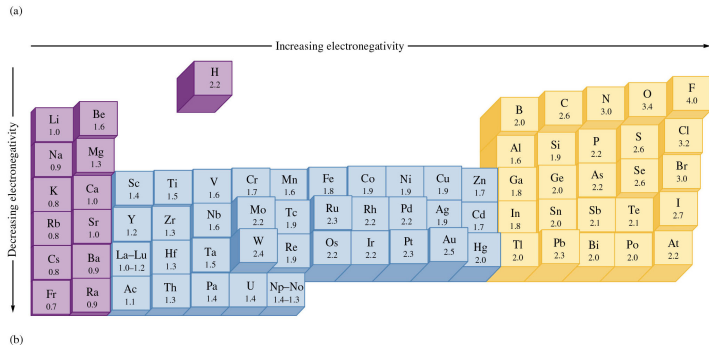


Lo ione CH₃⁻ è l'anione meno stabile di tutti, in quanto il carbonio per la sua scarsa elettronegatività stabilizza di meno la carica negativa. Questo anione è perciò la base più forte.

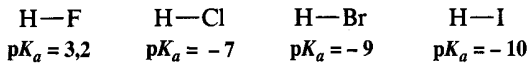


Correlazioni struttura-acidità

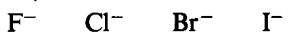
Scendendo lungo una colonna della tavola periodica, l'acidità aumenta
(con il diminuire della forza del legame H-X)



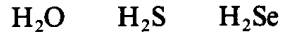
Acidità crescente



Basicità crescente



Acidità crescente



e

Basicità crescente

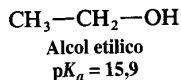
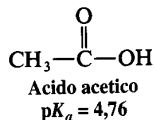


Una carica positiva o negativa, è stabilizzata quando si distribuisce in un volume più grosso

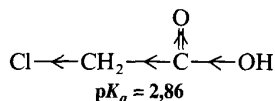
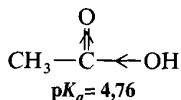
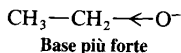
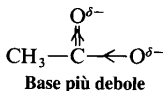
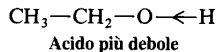
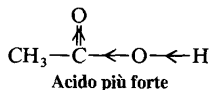
Effetti induttivi

L'effetto elettronico che trae origine dalle differenze di elettronegatività degli atomi e dalla conseguente polarizzazione dei legami si chiama **effetto induttivo** e si indica con **+I (effetto di rilascio)** e **-I (effetto di attrazione)**.

I si trasmette attraverso i legami e dipende dalla distanza.

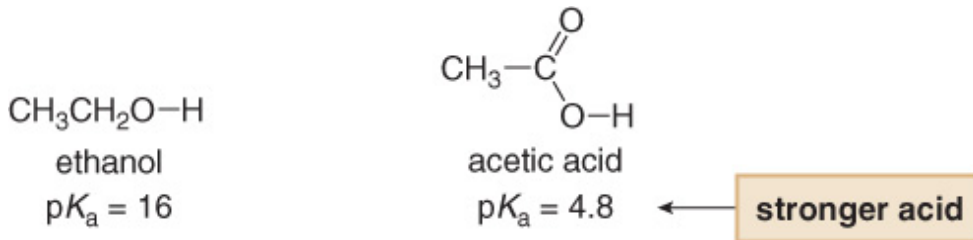


Strutture di risonanza del gruppo carbonilico

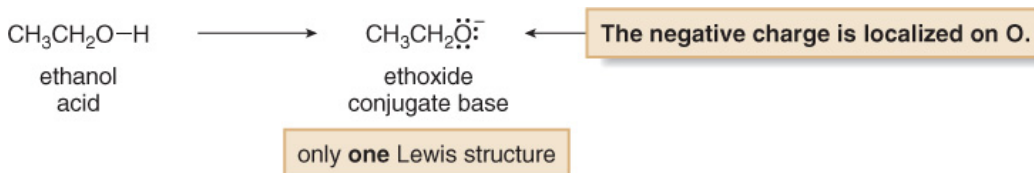


Effetto della risonanza

- Nell'esempio seguente, confrontando le acidità dell'etanolo e dell'acido acetico, si nota che il secondo è più acido del primo.

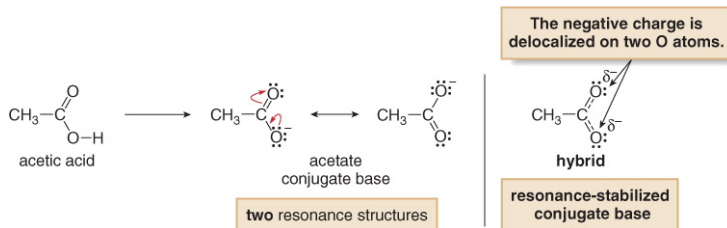


- Quando si confrontano le basi coniugate delle due specie, risulta evidente che la base coniugata dell'acido acetico è stabilizzata per risonanza, mentre quella dell'etanolo non lo è.



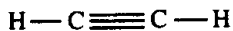
Effetto della risonanza

- La delocalizzazione dovuta alla risonanza rende CH_3COO^- più stabile di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, e di conseguenza CH_3COOH è un acido più forte di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

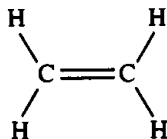


- L'acidità di $\text{H}-\text{A}$ aumenta quando la base coniugata A^- è stabilizzata per risonanza.

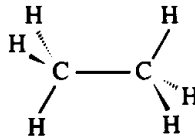
Influenza dell'ibridazione



Etino
 $\text{p}K_a = 25$



Etene
 $\text{p}K_a = 44$

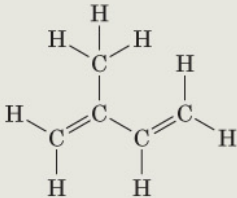
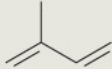
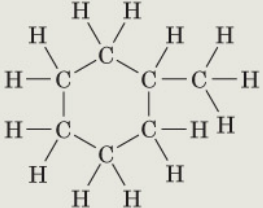
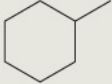


Etano
 $\text{p}K_a = 50$

Più alta è la percentuale del carattere s dell'orbitale ibrido, più la coppia solitaria è mantenuta vicino al nucleo, e più stabile è la base coniugata.

Un orbitale sp è più elettronegativo di un sp^2 che è più elettronegativo di sp^3

Strutture di Kekulé e strutture a scheletro di alcuni composti

Composto	Struttura di Kekulé	Struttura a scheletro
<p>Isoprene, C_5H_8</p>		
<p>Metilcicloesano, C_7H_{14}</p>		
<p>Fenolo, C_6H_6O</p>	