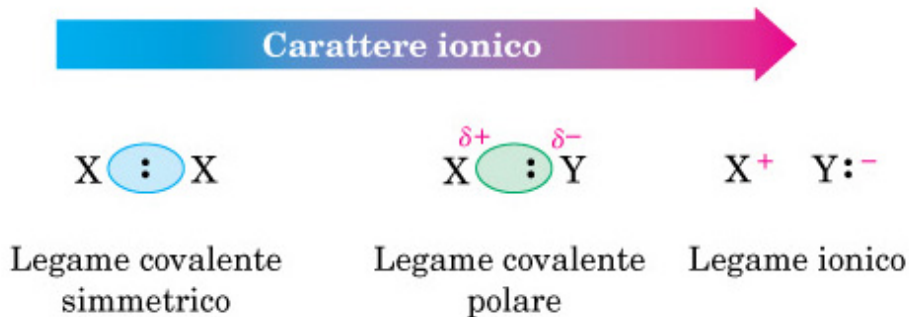


Legame covalente polare

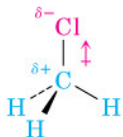
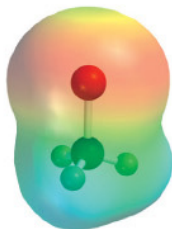
Il passaggio dal legame covalente al legame ionico è il risultato di una distribuzione elettronica non simmetrica. Il simbolo δ (lettera greca delta minuscola) indica una carica parziale, sia positiva (δ^+) per gli atomi poveri di elettroni sia negativa (δ^-) per gli atomi ricchi di elettroni.



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.

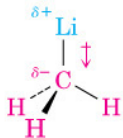
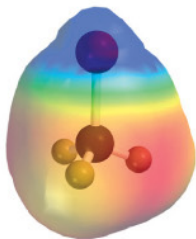
(a)



Clorometano

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

(b)



Metillitio

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

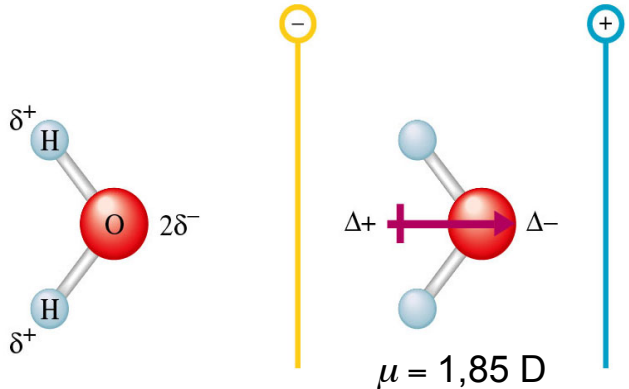
Effetto induttivo: polarizzazione della nuvola elettronica di un legame dovuta alla differenza di elettronegatività degli atomi coinvolti

Il momento dipolare misura la polarità delle molecole

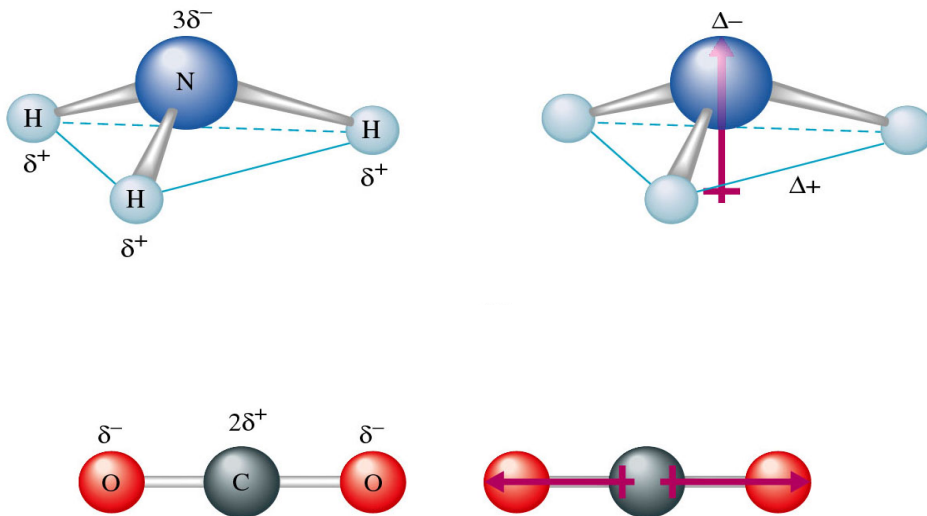
Quando i centri di massa delle cariche positive e negative sono separati la molecola possiede **momento dipolare** (μ)

$$\mu = q \times r$$

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

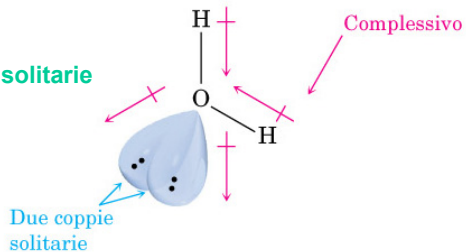


- La geometria e la simmetria molecolare giocano un ruolo chiave nel determinare μ



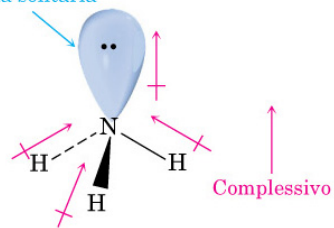
- I dipoli si sommano vettorialmente, molecole simmetriche hanno $\mu = 0$

Contributo coppie solitarie



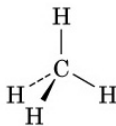
Acqua, H_2O ($\mu = 1.85 \text{ D}$)

Coppia solitaria

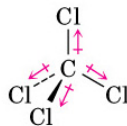


Ammoniaca, NH_3 ($\mu = 1.47 \text{ D}$)

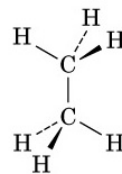
Simmetria molecolare



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

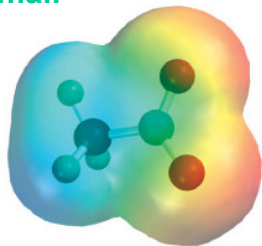


Tetraclorometano
($\mu = 0 \text{ D}$)

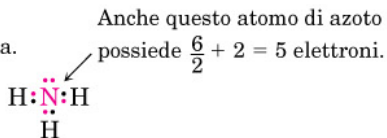
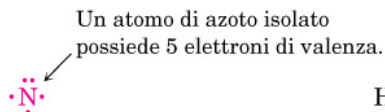
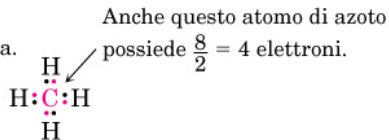
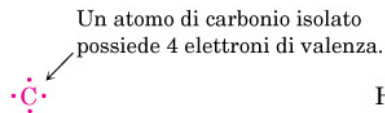


Etano
($\mu = 0 \text{ D}$)

Cariche formali

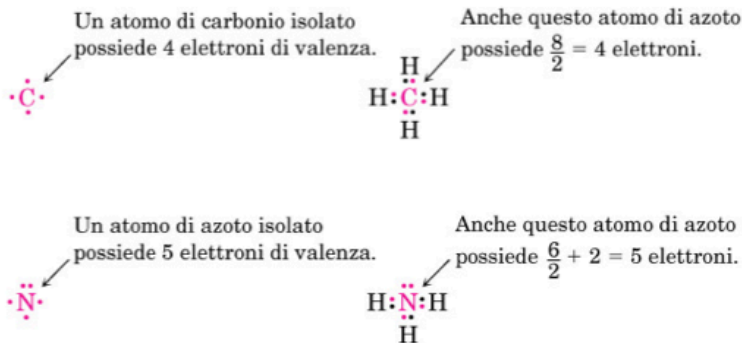


Nitrometano












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			
N	5			
O	6			

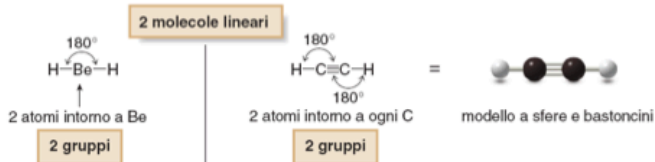
Due variabili definiscono la struttura di una molecola: lunghezza di legame e angolo di legame.

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

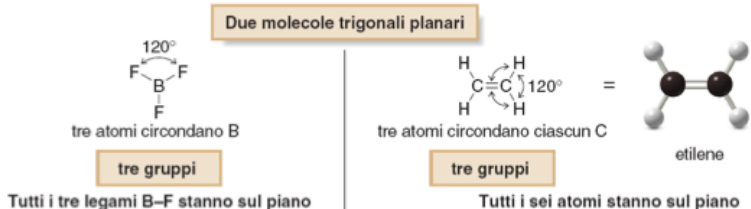
- Il numero di gruppi che circonda un particolare atomo determina la sua geometria. Un gruppo è sia un atomo sia una coppia solitaria di elettroni.
- La disposizione più stabile tiene questi gruppi il più possibile distanti uno dall'altro. Questo è esemplificato nella teoria della Repulsione tra le coppie 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



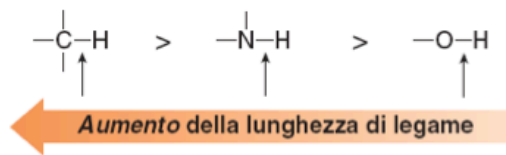
Atomo circondato da tre gruppi



Atomo circondato da quattro gruppi



- 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.

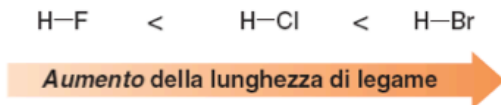


TABELLA 1.2 Lunghezze medie di legame

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.

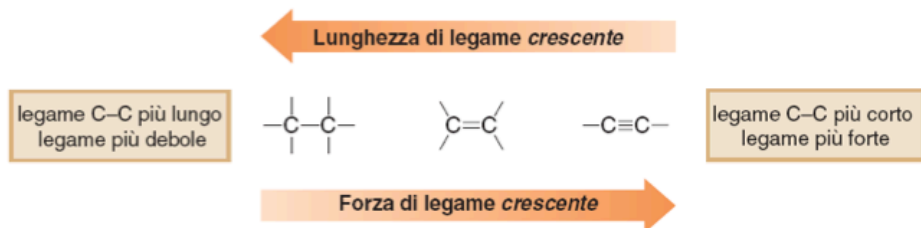


TABELLA 1.3 Lunghezze di legame e forze di legame per etano, etilene e acetilene

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

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

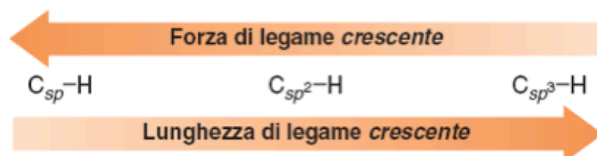
Composto	Lunghezza di legame C-C (Å)	Forza di legame kcal/mol (kJ/mol)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H} \\ \uparrow \end{array}$	1.11	98 (410)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1.10	104 (435)
$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{C}-\text{H} \\ \uparrow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

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

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

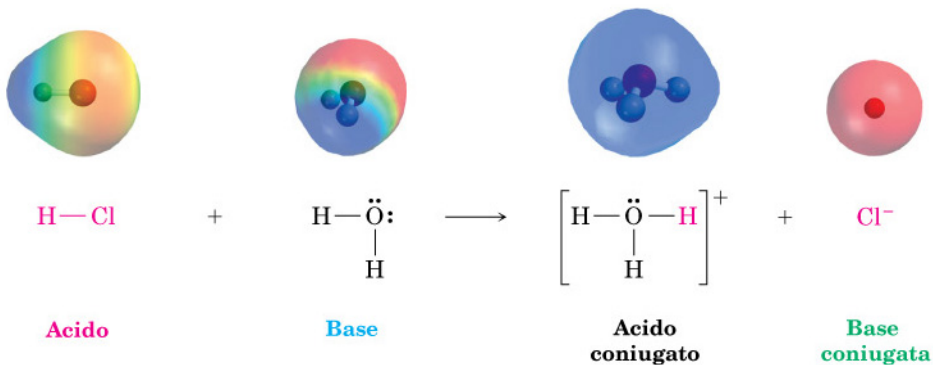
$$\text{ibrido } sp^3 \quad \frac{\text{un orbitale } 2s}{\text{quattro orbitali ibridi}} = 25\% \text{ di carattere } s$$

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

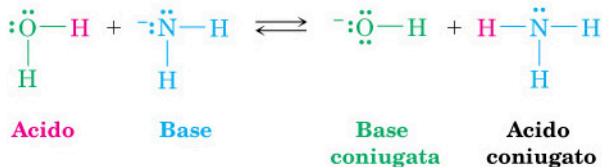
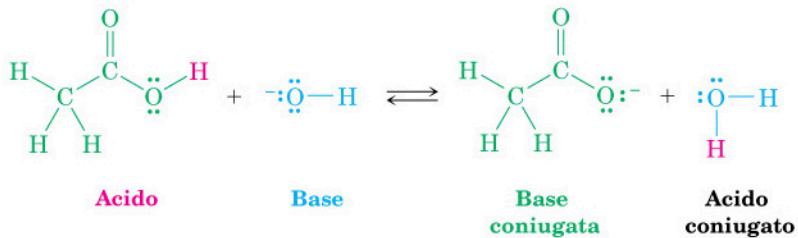
Acidi e basi: definizione di Brønsted/Lowry

Acido: dona uno ione H^+

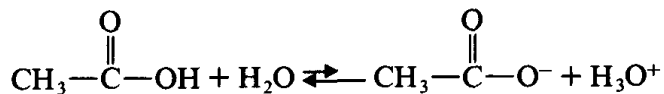
Base: accetta uno ione H^+



Legame chimico: acidi e basi



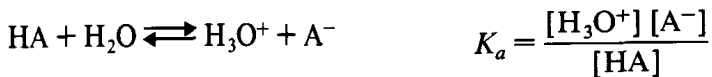
Forza di acidi e basi: K_a e pK_a



La reazione di acido acetico con H_2O è un equilibrio:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{H}_2\text{O}]}$$

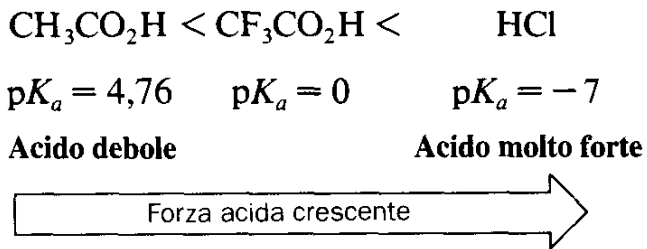
$$K_a = K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$



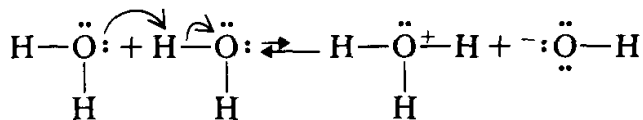
Un elevato valore di K_a identifica un acido forte, un
valore basso un acido debole

$$pK_a = -\log K_a$$

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

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

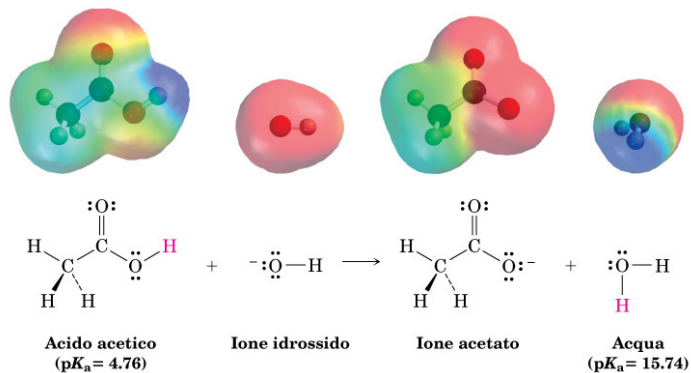
A pH maggiore del suo pK_a l'acido sarà più solubile, A^- è più solubile che non l'acido indissociato

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

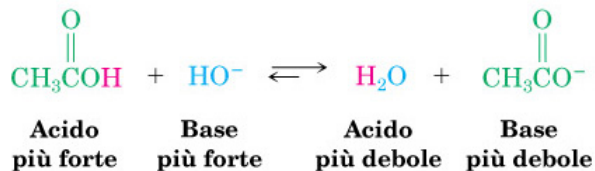
Forza di alcuni acidi e delle loro basi coniugate

	Acido	Nome	pK_a	Base coniugata	Nome	
Acido più debole	CH_3CH_2OH	Etanolo	16.00	$CH_3CH_2O^-$	Ione etossido	 Base più forte
 Acido più forte	H_2O	Acqua	15.74	HO^-	Ione idrossido	
	HCN	Acido cianidrico	9.31	CN^-	Ione cianuro	
	CH_3CO_2H	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	Base più debole

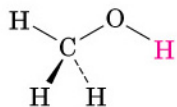
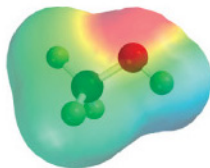
Prevedere l'andamento delle reazioni acido-base usando i valori di pKa



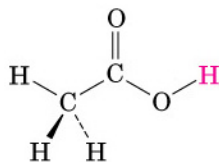
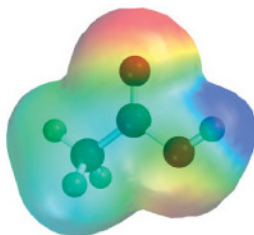
I prodotti devono essere più stabili (meno forti, meno reattivi) dei reagenti



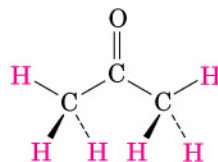
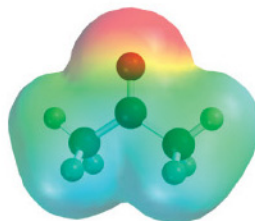
Alcuni acidi organici



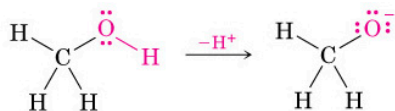
Alcol metilico
 $pK_a = 15.54$



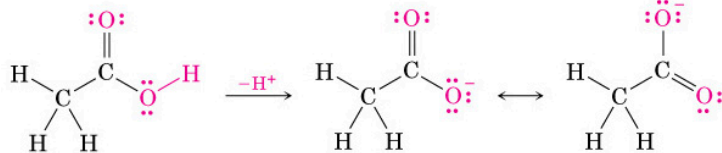
Acido acetico
 $pK_a = 4.76$



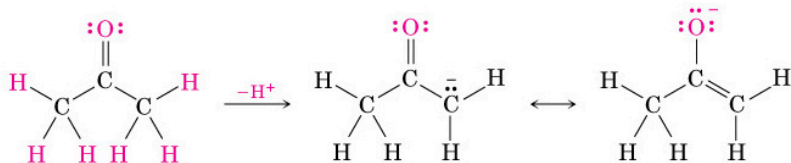
Acetone
 $pK_a = 19.3$



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

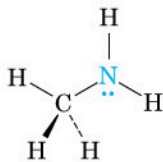
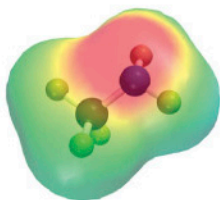


L'anione è stabilizzato dall'averne la carica negativa su di un atomo fortemente elettrone-attrattore e dalla risonanza.

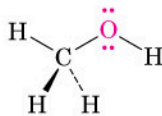
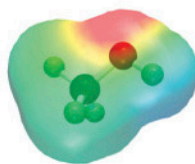


L'anione è stabilizzato dalla risonanza e dall'averne la carica negativa su di un atomo fortemente elettrone-attrattore.

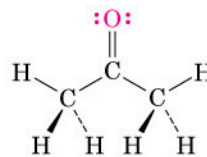
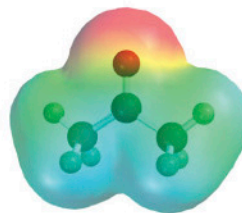
Alcune basi organiche



Metilammina



Alcol metilico

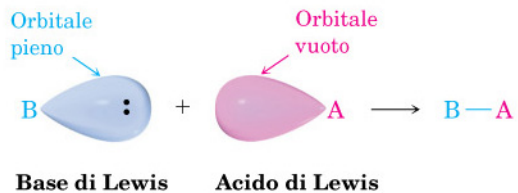


Acetone

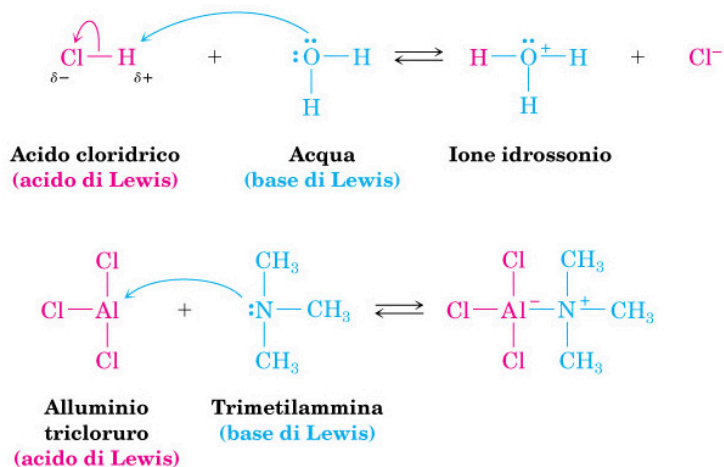
Acidi e basi secondo Lewis

Acido: acquista una coppia di elettroni

Base: cede una coppia di elettroni

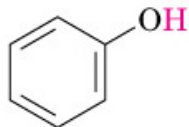
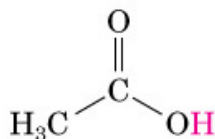


Reazioni di alcuni acidi di Lewis con alcune basi di Lewis. Gli acidi di Lewis accettano una coppia di elettroni; le basi di Lewis cedono una coppia di elettroni. Notare come il movimento degli elettroni dalla base di Lewis all'acido di Lewis viene indicato per mezzo delle frecce ricurve.



Alcuni
acidi di
Lewis

Alcuni donatori di protoni neutri:



Acido carbossilico

Fenolo

Alcol

Alcuni cationi:



Alcuni composti metallici:



Alcune
basi di
Lewis



Alcol



Etere



Aldeide



Chetone



**Cloruro di
un acido**



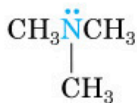
**Acido
carbossilico**



Estere



Ammide

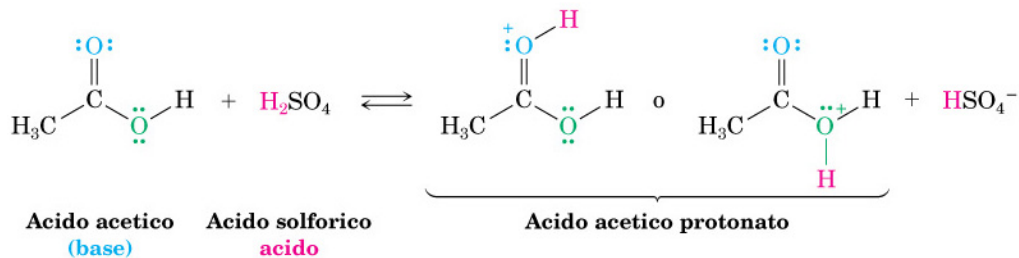


Ammina



Solfuro

Possibile attacco in più posizioni



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.

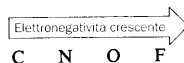
Correlazioni struttura-acidità

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

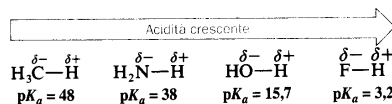
Fattore dominante : **elettronegatività dell' atomo legato ad H.**



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



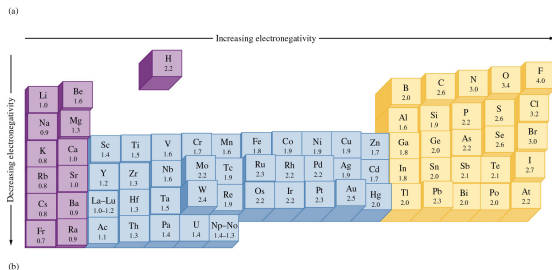
Poiché il fluoro è l'elemento più elettronegativo, il legame H—F è il più polarizzato e l'idrogeno di H—F è il più positivo. Pertanto H—F è l'acido più forte:



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.



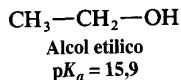
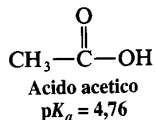
Lo ione CH₃⁻ è l'anione meno stabile di tutti, in quanto il carbonio per la sua scarsa elettronegatività stabilizza di meno la carica negativa. Questo anione è perciò la base più forte.



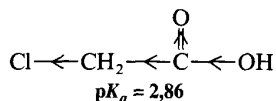
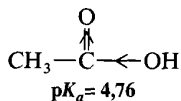
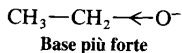
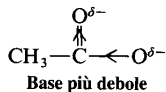
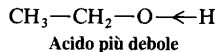
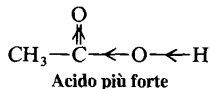
Effetti induttivi

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.

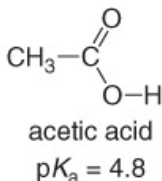
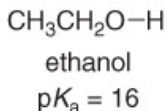


Strutture di risonanza del gruppo carbonilico



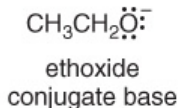
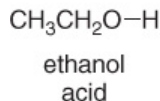
Effetto della risonanza

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



← stronger acid

- 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.

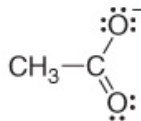
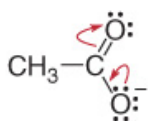
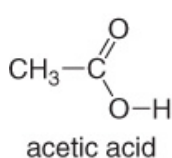


← The negative charge is localized on O.

only one Lewis structure

Effetto della risonanza

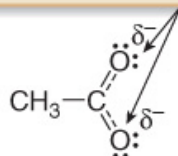
- La delocalizzazione dovuta alla risonanza rende CH_3COO^- più stabile di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, e di conseguenza CH_3COOH è un acido più forte di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.



acetate
conjugate base

two resonance structures

The negative charge is delocalized on two O atoms.



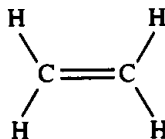
resonance-stabilized
conjugate base

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

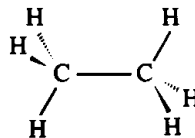
Influenza dell' ibridazione



Etino
 $\text{p}K_a = 25$



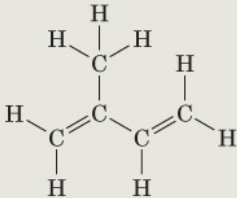
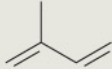
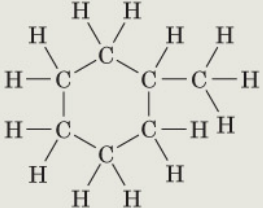
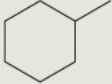
Etene
 $\text{p}K_a = 44$



Etano
 $\text{p}K_a = 50$

Tanto maggiore è la percentuale di carattere s di un orbitale ibrido contenente una coppia di elettroni, tanto più fortemente tale coppia è attratta al nucleo, cioè 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
Isoprene, C_5H_8		
Metilcicloesano, C_7H_{14}		
Fenolo, C_6H_6O	