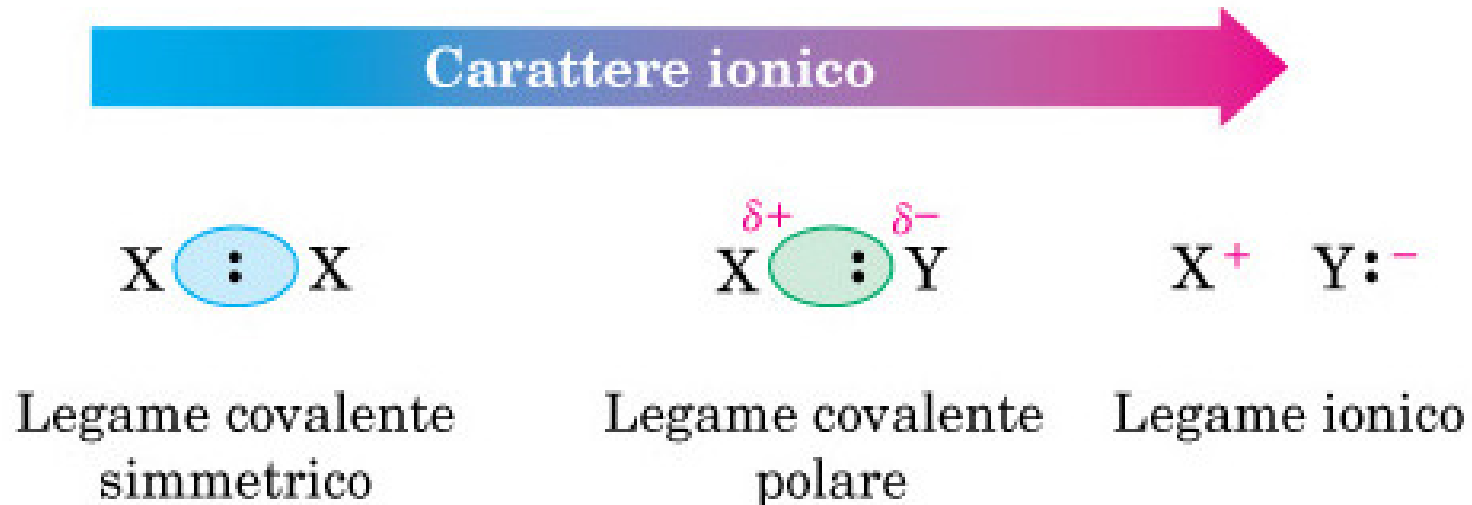


Legame covalente polare

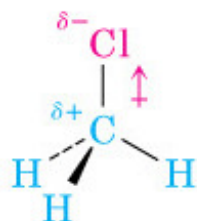
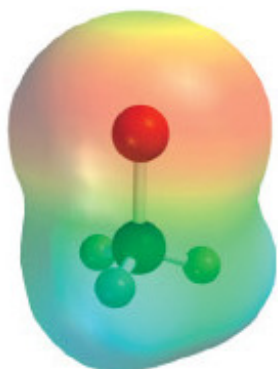
Il passaggio dal legame covalente al legame ionico è il risultato di una distribuzione elettronica non simmetrica. Il simbolo δ (lettera greca delta minuscola) indica una carica parziale, sia positiva (δ^+) per gli atomi poveri di elettroni sia negativa (δ^-) per gli atomi ricchi di elettroni.



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.

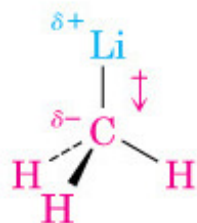
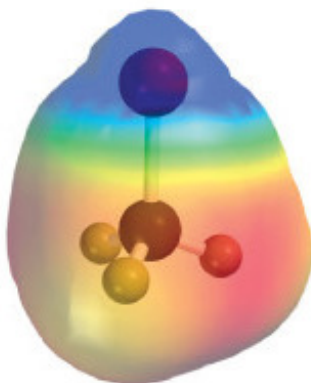
(a)



Clorometano

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

(b)



Metillitio

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

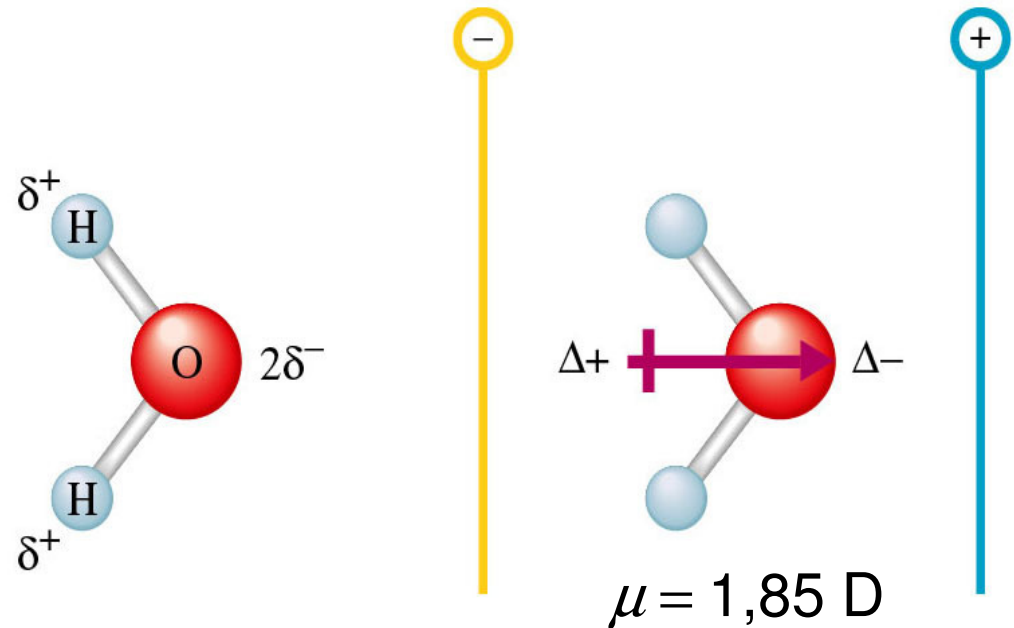
Effetto induttivo: polarizzazione della nuvola elettronica di un legame dovuta alla differenza di elettronegatività degli atomi coinvolti

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)**

$$\mu = q \times r$$

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



$$\mu_{\text{HF}} = 1.83 \text{ D}$$

$$\text{Legame HF} = 92 \text{ pm} (92 \times 10^{-12} \text{ m})$$

Se il legame fosse ionico $\mu = (1,6 \times 10^{-19} \text{ C}) (92 \times 10^{-12} \text{ m}) = 1.5 \times 10^{-29} \text{ C} \times \text{m}$

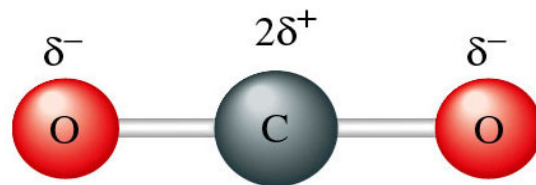
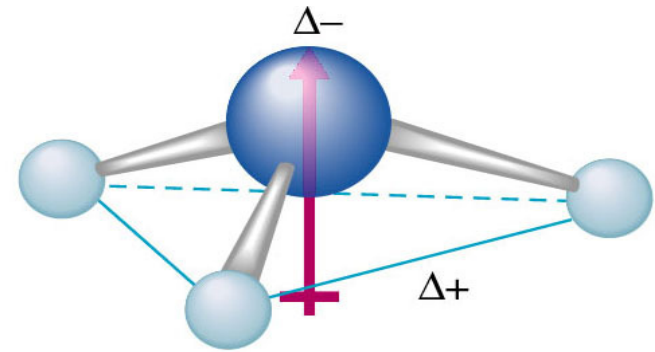
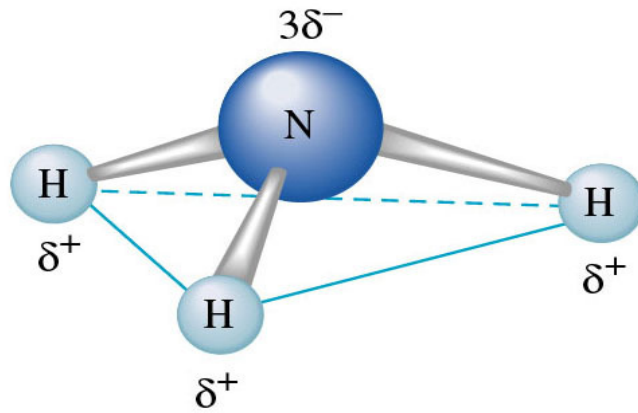
$$(1.5 \times 10^{-29} \text{ C} \times \text{m}) \times (1 \text{ D} / 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}) = 4.4 \text{ D}$$

$$1,83 / 4,4 = 41\% \text{ carattere ionico}$$



Legame chimico: covalente polare

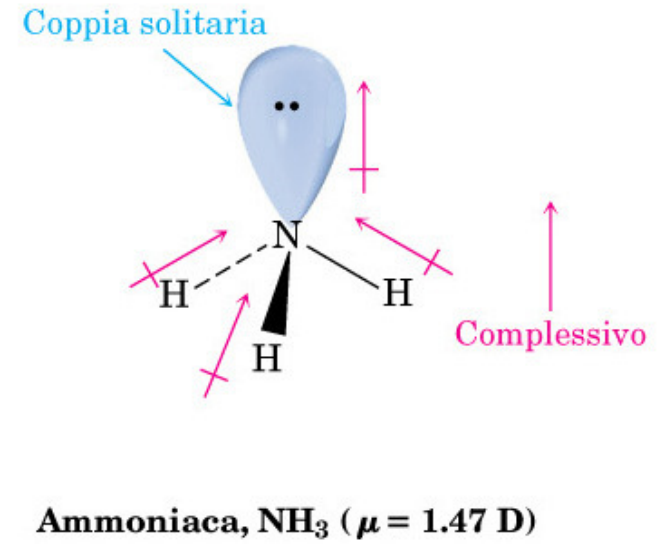
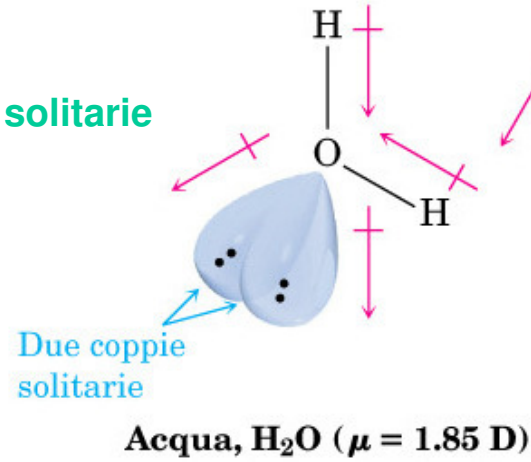
- La geometria e la simmetria molecolare giocano un ruolo chiave nel determinare μ



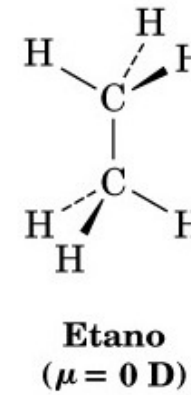
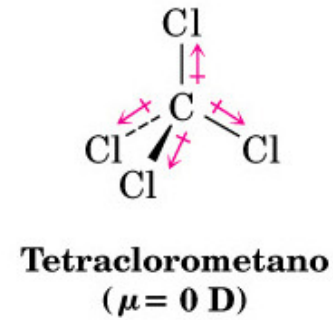
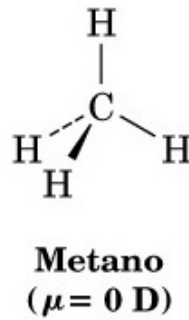
- I dipoli si sommano vettorialmente, molecole simmetriche hanno $\mu = 0$

Legame chimico: covalente polare

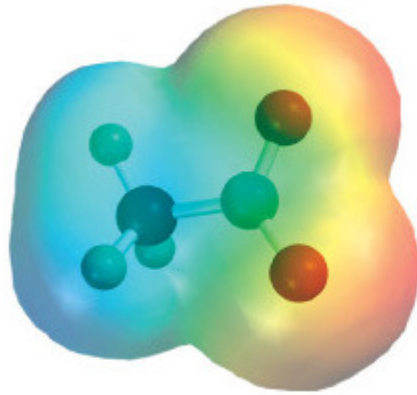
Contributo coppie solitarie



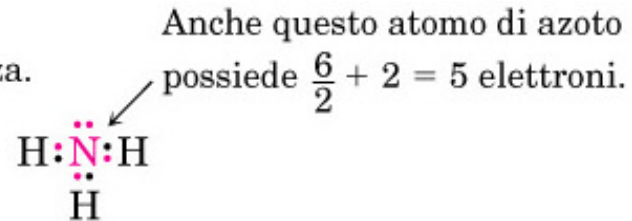
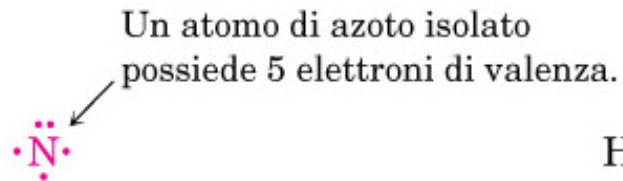
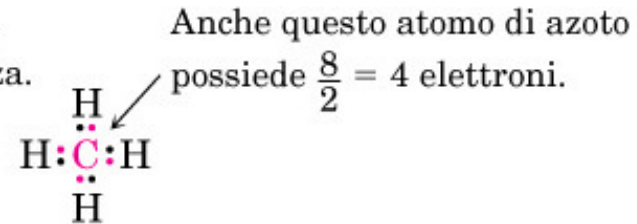
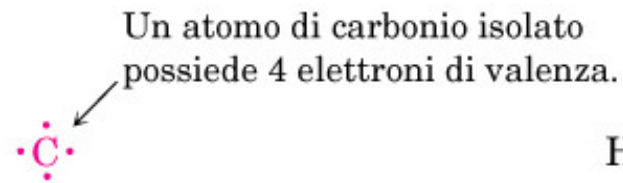
Simmetria molecolare



Cariche formali

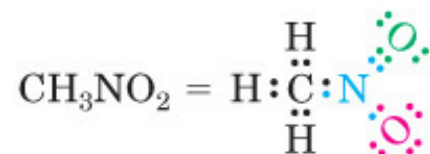


Nitrometano



Legame chimico: covalente polare

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

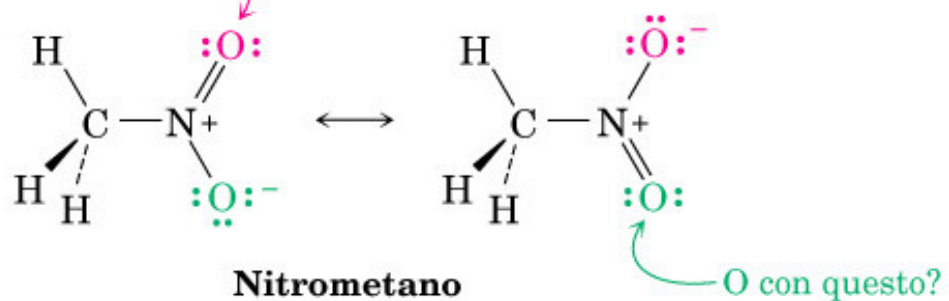


Cariche formali su atomi di carbonio, azoto e ossigeno

Atomo	C			N			O		
Struttura	—C^+	—C—	$\text{—}\ddot{\text{C}}^-$	$\text{—}\overset{+}{\text{N}}\text{—}$	$\text{—}\ddot{\text{N}}\text{—}$	$\text{—}\ddot{\text{N}}^-$	$\text{—}\overset{+}{\text{O}}\text{—}$	$\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—}$	$\text{—}\ddot{\text{O}}^-$
Numero di legami	3	4	3	4	3	2	3	2	1
Coppie elettroniche non condivise	0	0	1	0	1	2	1	2	3
Carica formale	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1

La risonanza

Doppio legame con questo ossigeno?

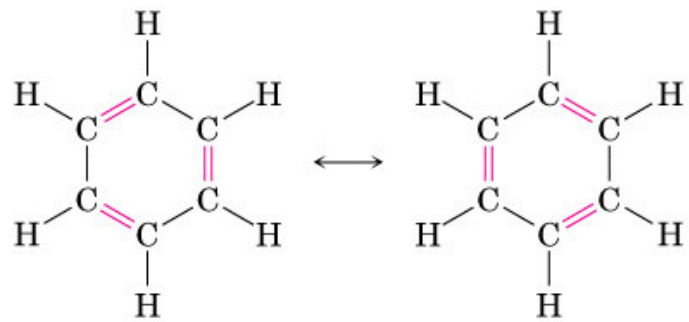
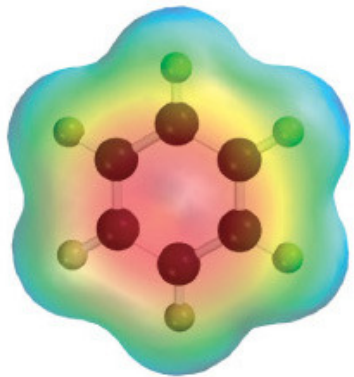


N-O 122pm

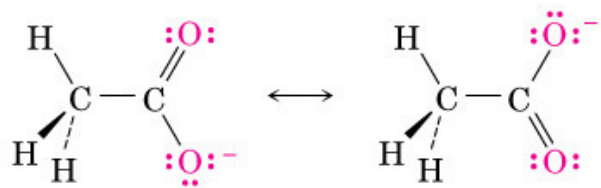
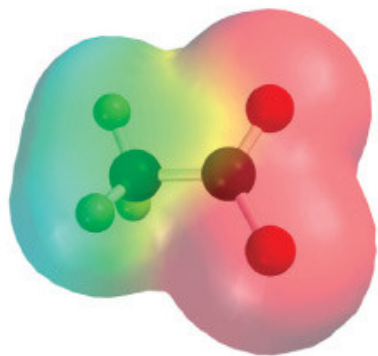
(N-O 130pm; N=O 116pm)

Forme di risonanza

Ibrido di risonanza



Benzene (due forme di risonanza)



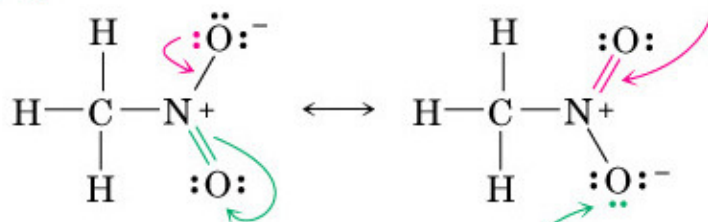
Anione acetato (due forme di risonanza)

Legame chimico: risonanza

Le forme di risonanza differiscono solo per la posizione degli elettroni π o delle coppie di elettroni non condivisi

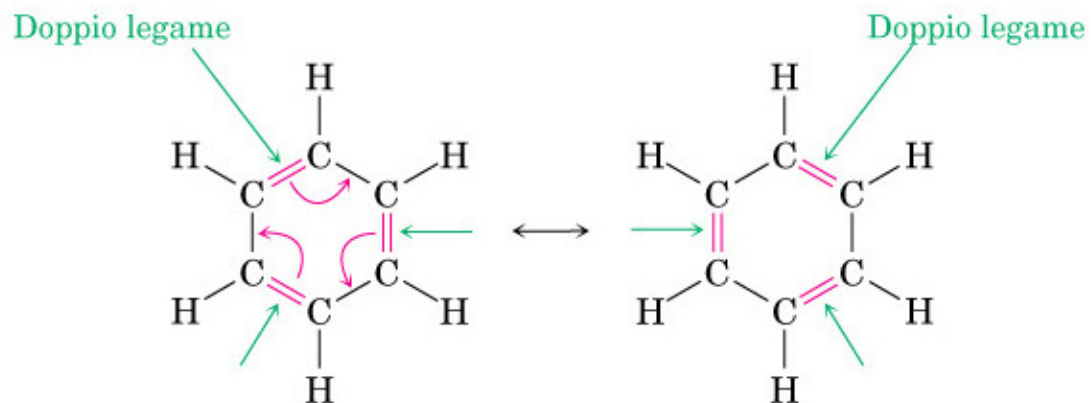
La freccia ricurva di colore rosso indica che una coppia di elettroni si sposta dall'atomo di ossigeno disegnato in alto per diventare parte del doppio legame N=O

La nuova forma di risonanza contiene un doppio legame in questa posizione . . .



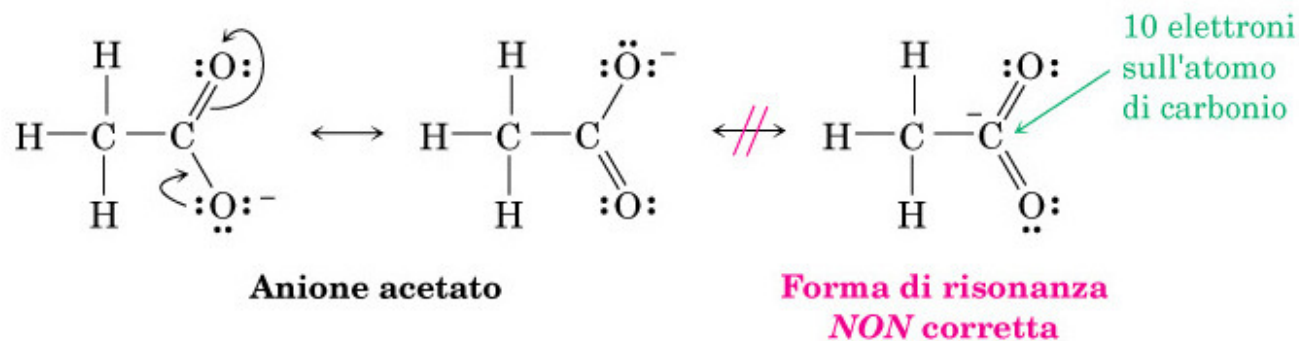
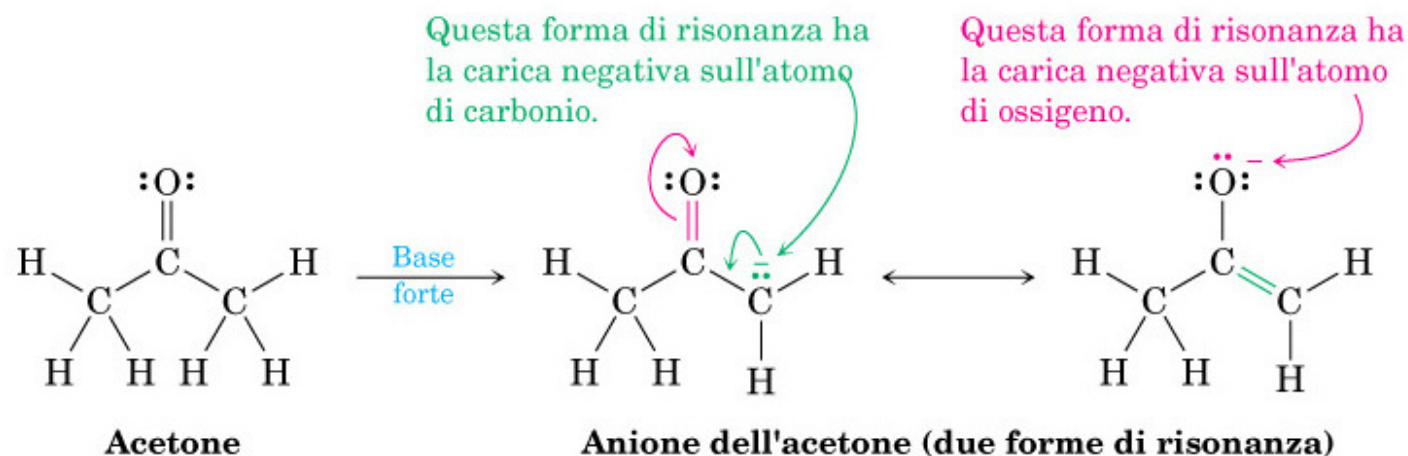
Contemporaneamente, due elettroni del doppio legame N=O si spostano verso l'atomo di ossigeno disegnato in basso per diventare una coppia di elettroni non condivisi.

. . . e una coppia di elettroni non condivisi in questa posizione.



Legame chimico: risonanza

Le forme di risonanza non sono necessariamente equivalenti



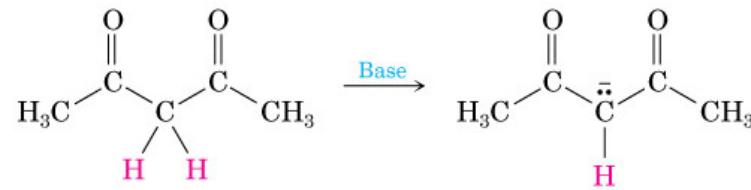
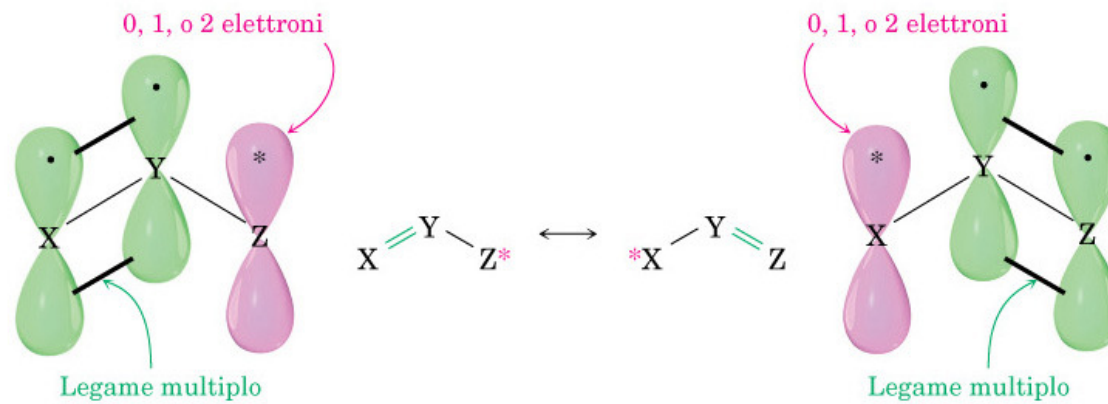
Le forme di risonanza devono essere formule di Lewis corrette e seguire le normali regole di valenza

L'ibrido di risonanza è più stabile di ogni forma di risonanza

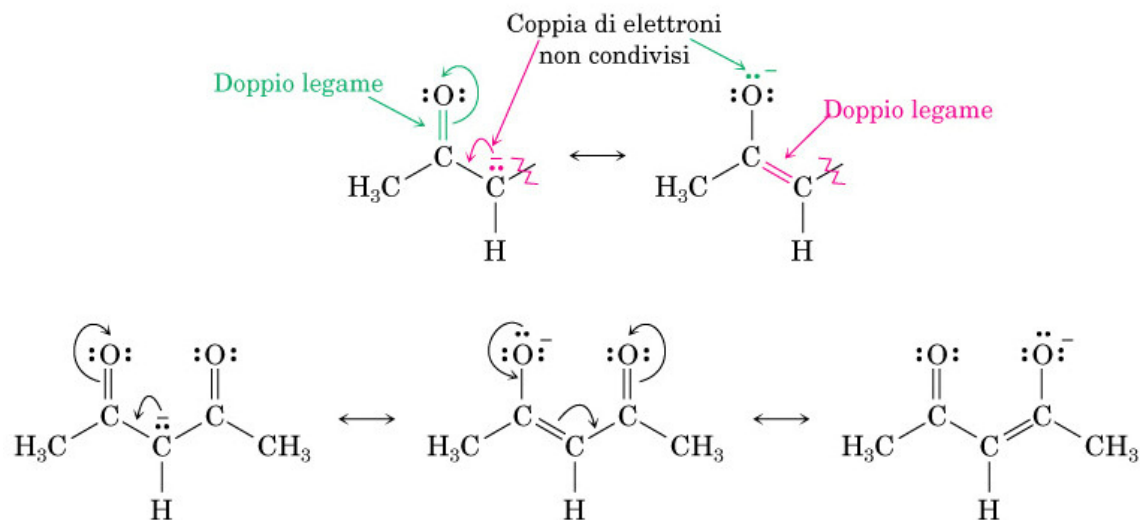
Maggiore il numero di forme limite, maggiore la stabilità dell'ibrido

Legame chimico: risonanza

Generalizzazione della risonanza per gruppi di tre atomi comprendenti un legame multiplo



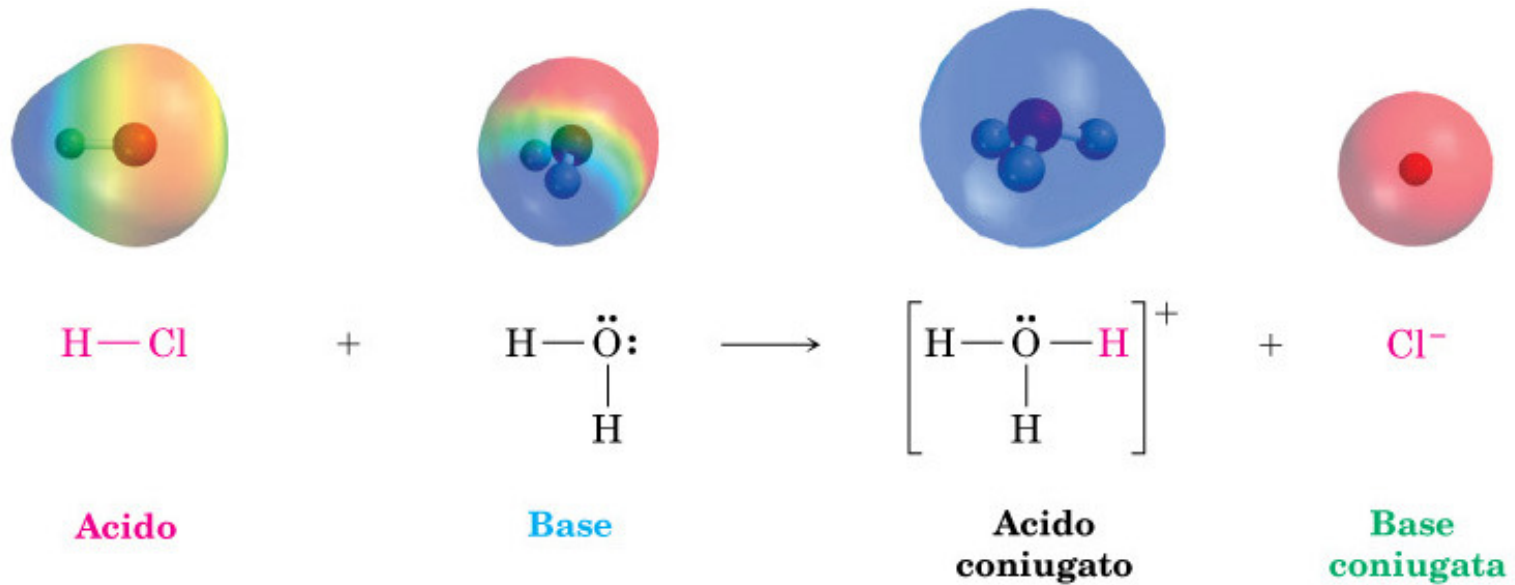
2,4-Pentandione



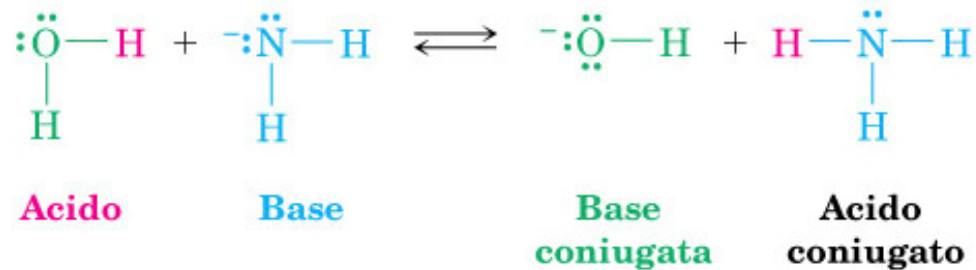
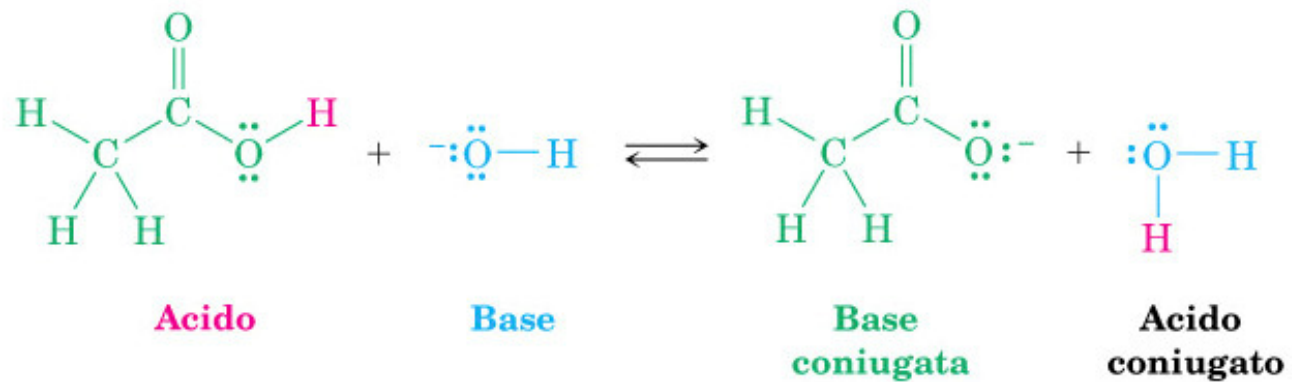
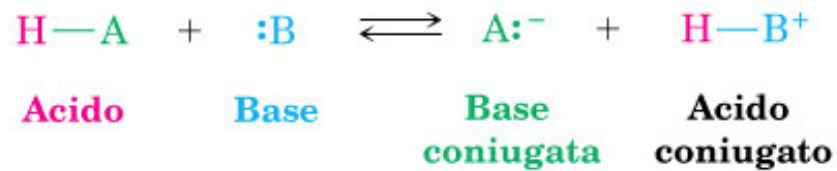
Acidi e basi: definizione di Brønsted/Lowry

Acido: dona uno ione H^+

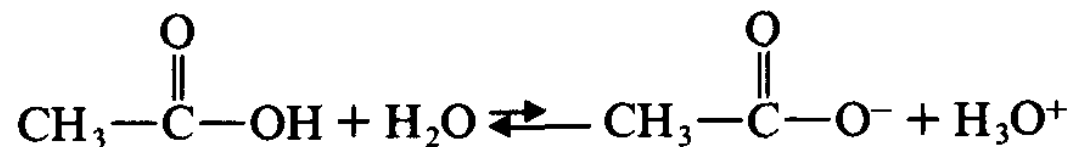
Base: accetta uno ione H^+



Legame chimico: acidi e basi



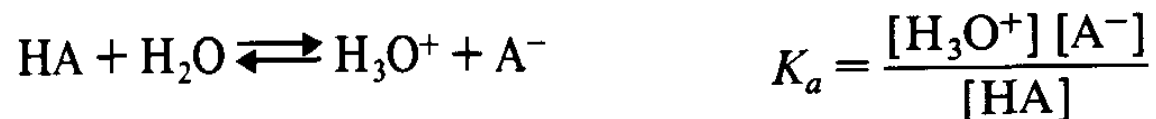
Forza di acidi e basi: K_a e pK_a



La reazione di acido acetico con H_2O è un equilibrio:

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

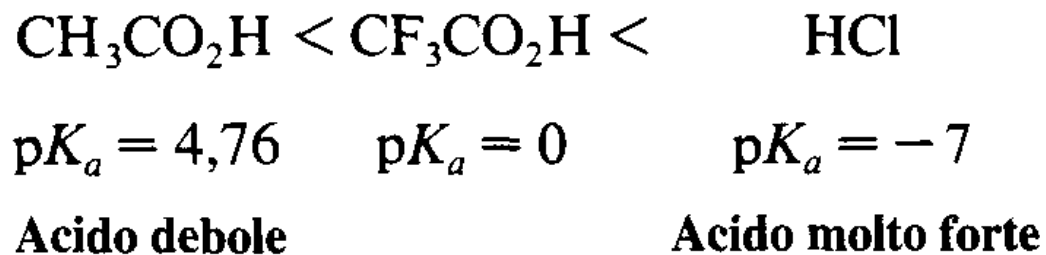
$$K_a = K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$



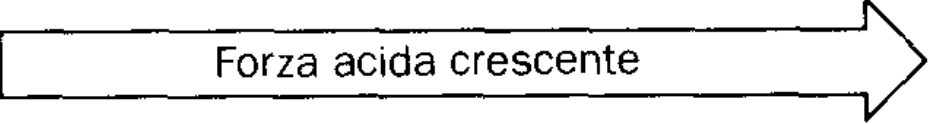
Un elevato valore di K_a identifica un acido forte, un valore basso un acido debole

$$pK_a = -\log K_a$$

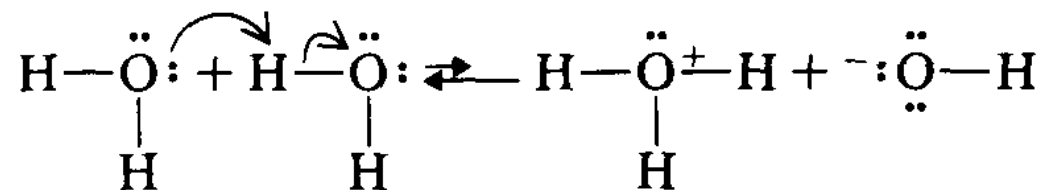
Più grande è il valore di pK_a , più debole è l'acido



Forza acida crescente



Qual è il pK_a dell' H_2O ?



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_a = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{(55,5)} = 1,8 \times 10^{-16} \quad pK_a = 15,7$$



Quanto è concentrata l' H_2O ? 1 mole di H_2O ha la massa di 18g e occupa 18cm^3 per cui in 1 dm^3 vi saranno $1000/18=55.56\text{mol}$

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

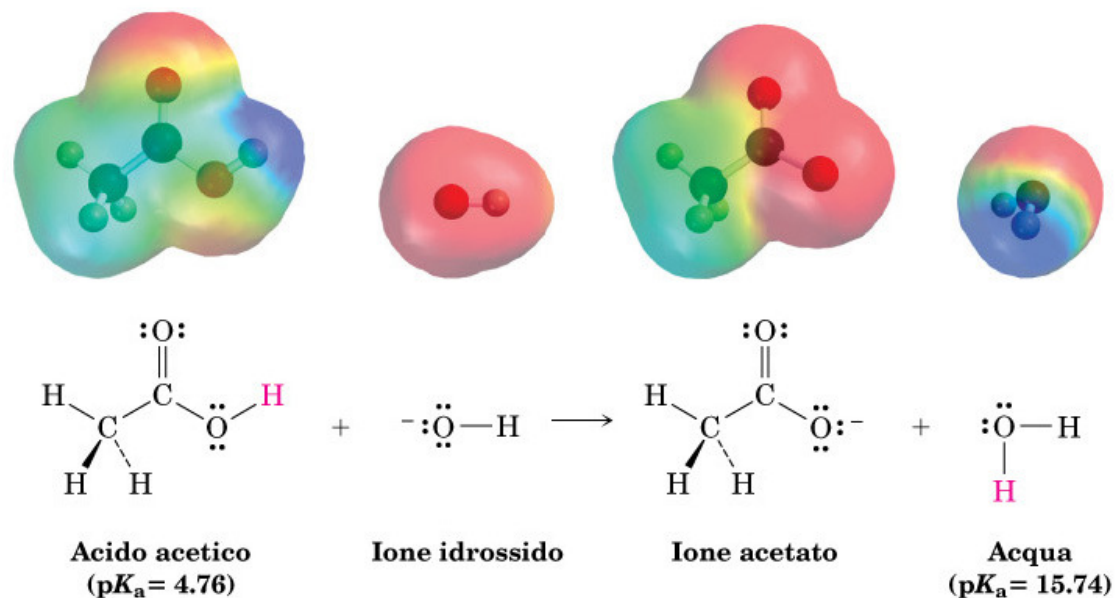
A pH maggiore del suo pK_a l'acido sarà più solubile, A^- è più solubile che non l'acido indissociato

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

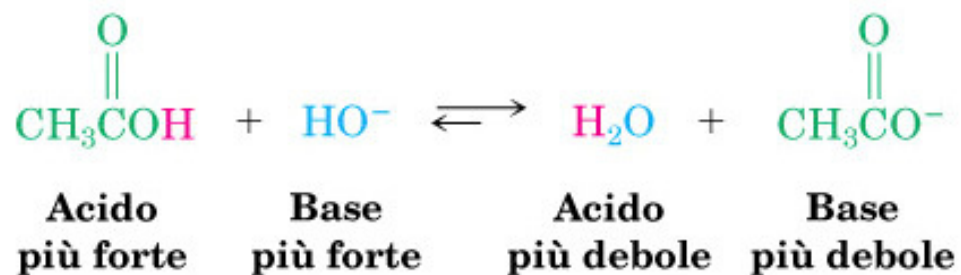
Forza di alcuni acidi e delle loro basi coniugate

	Acido	Nome	pK_a	Base coniugata	Nome	
<p>Acido più debole</p>  <p>Acido più forte</p>	CH_3CH_2OH	Etanolo	16.00	$CH_3CH_2O^-$	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	
	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	

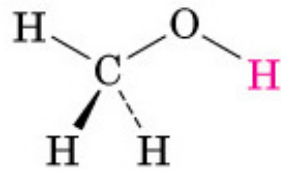
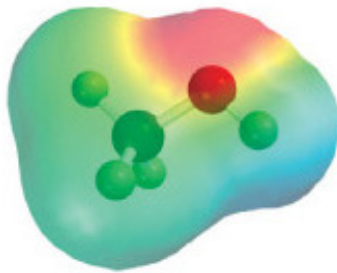
Prevedere l'andamento delle reazioni acido-base usando i valori di pKa



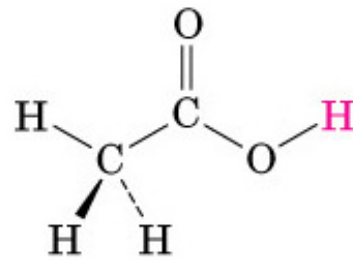
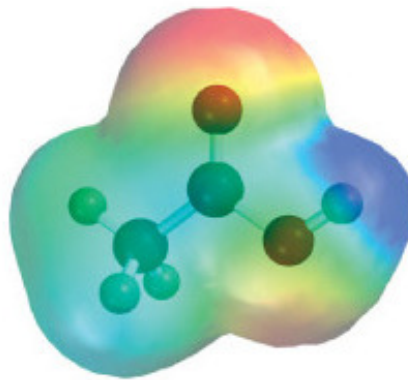
I prodotti devono essere più stabili (meno forti, meno reattivi) dei reagenti



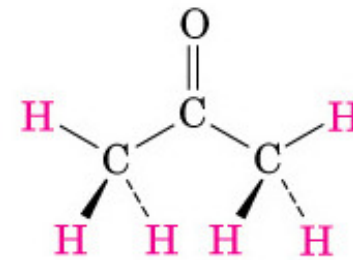
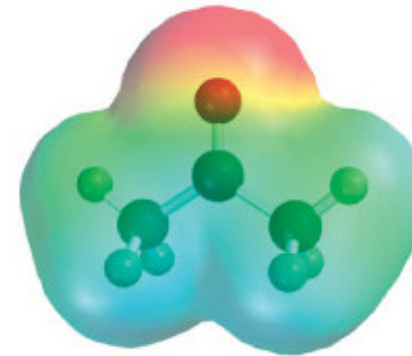
Alcuni acidi organici



Alcol metilico
pK_a = 15.54

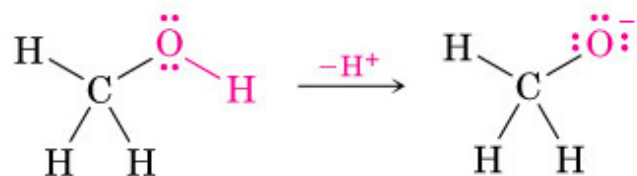


Acido acetico
pK_a = 4.76

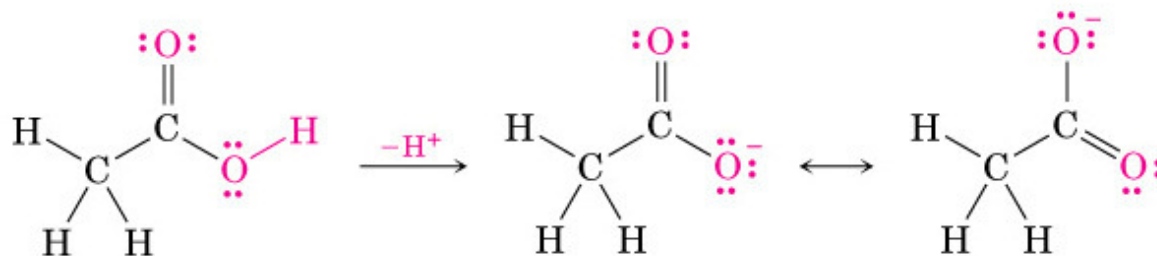


Acetone
pK_a = 19.3

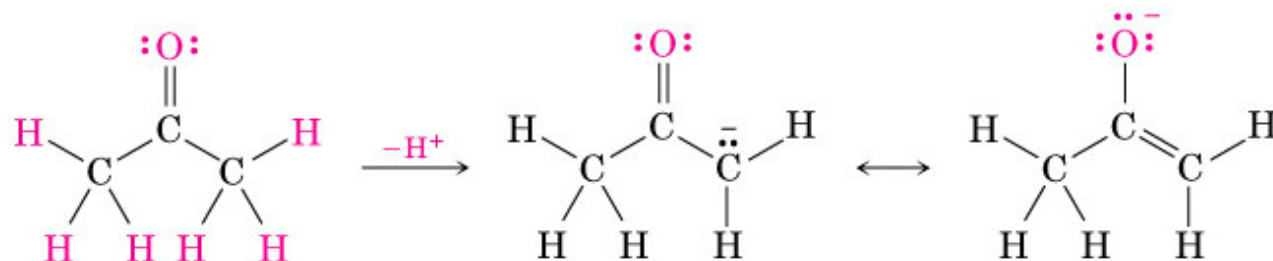
Legame chimico: acidi e basi



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

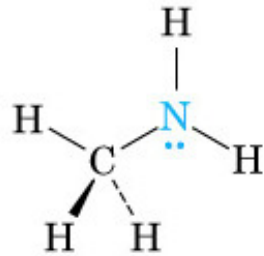
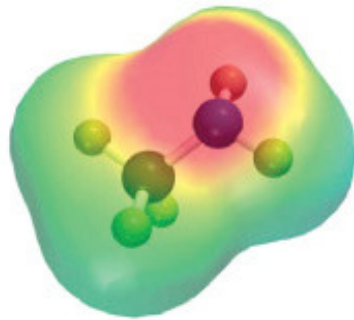


L'anione è stabilizzato dall'aver la carica negativa su di un atomo fortemente elettrone-attrattore e dalla risonanza.

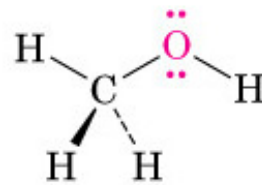
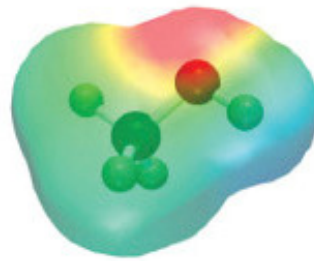


L'anione è stabilizzato dalla risonanza e dall'aver la carica negativa su di un atomo fortemente elettrone-attrattore.

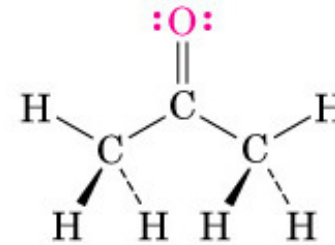
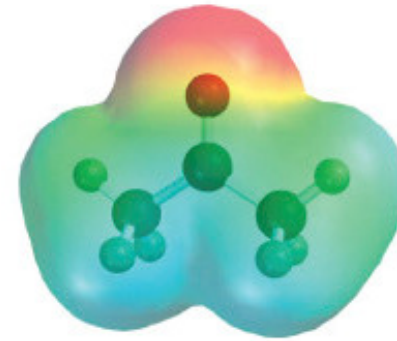
Alcune basi organiche



Metilammina



Alcol metilico



Acetone

Acidi e basi secondo Lewis

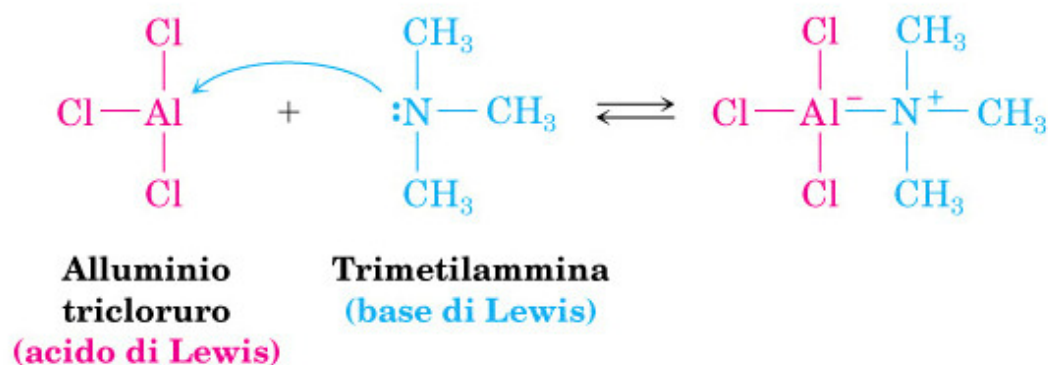
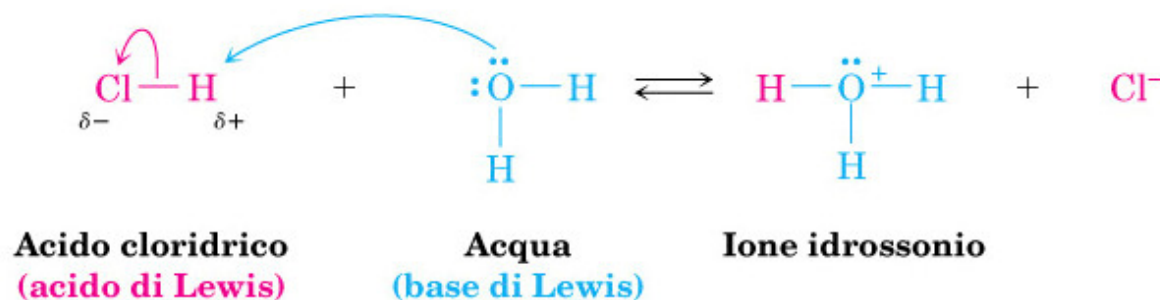
Acido: acquista una coppia di elettroni

Base: cede una coppia di elettroni



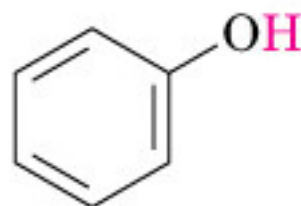
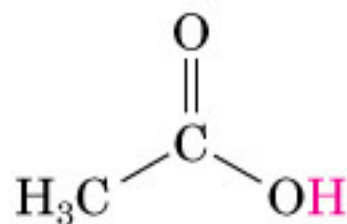
Legame chimico: acidi e basi

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**



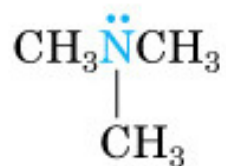
**Acido
carbossilico**



Estere



Ammide

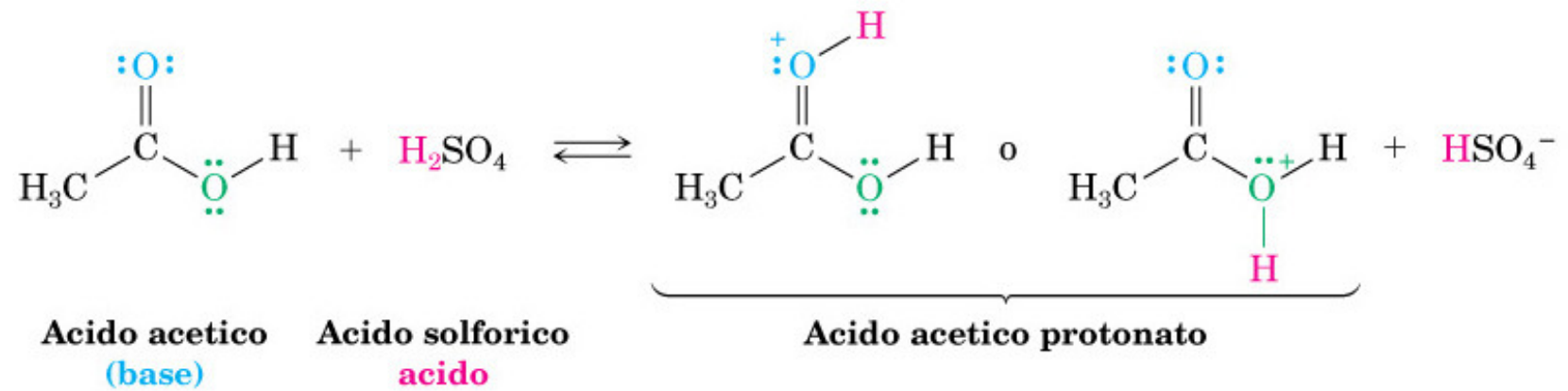


Ammina



Solfuro

Possibile attacco in più posizioni



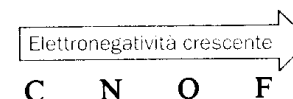
Correlazioni struttura-acidità

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

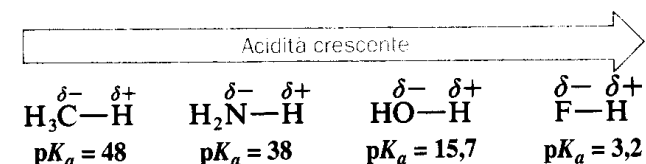
Fattore dominante : **elettronegatività dell'atomo legato ad H.**



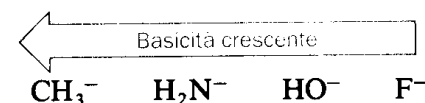
- Polarità del legame con il protone nell'acido indissociato
- Stabilità della base coniugata



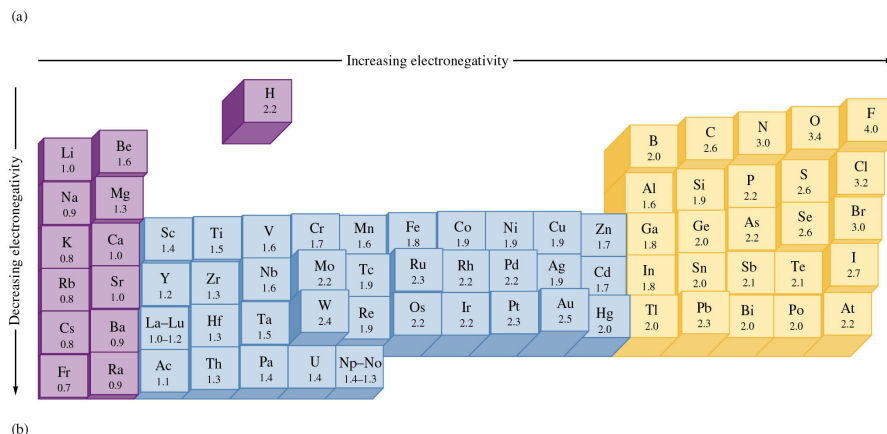
Poiché il fluoro è l'elemento più elettronegativo, il legame H—F è il più polarizzato e l'idrogeno di H—F è il più positivo. Pertanto H—F è l'acido più forte:



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.

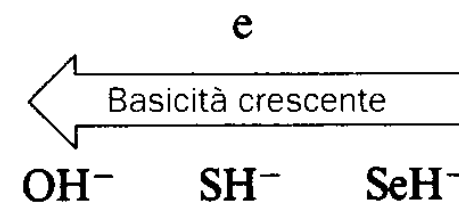
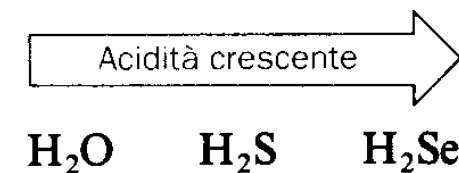
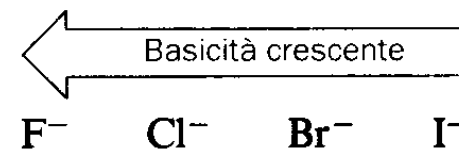
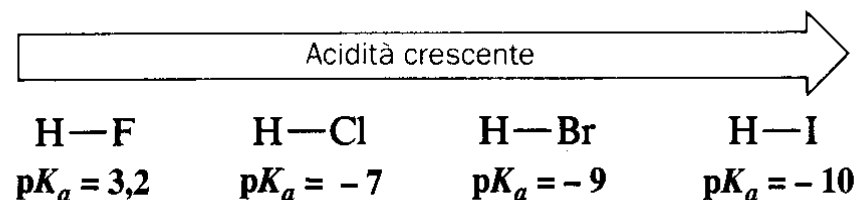
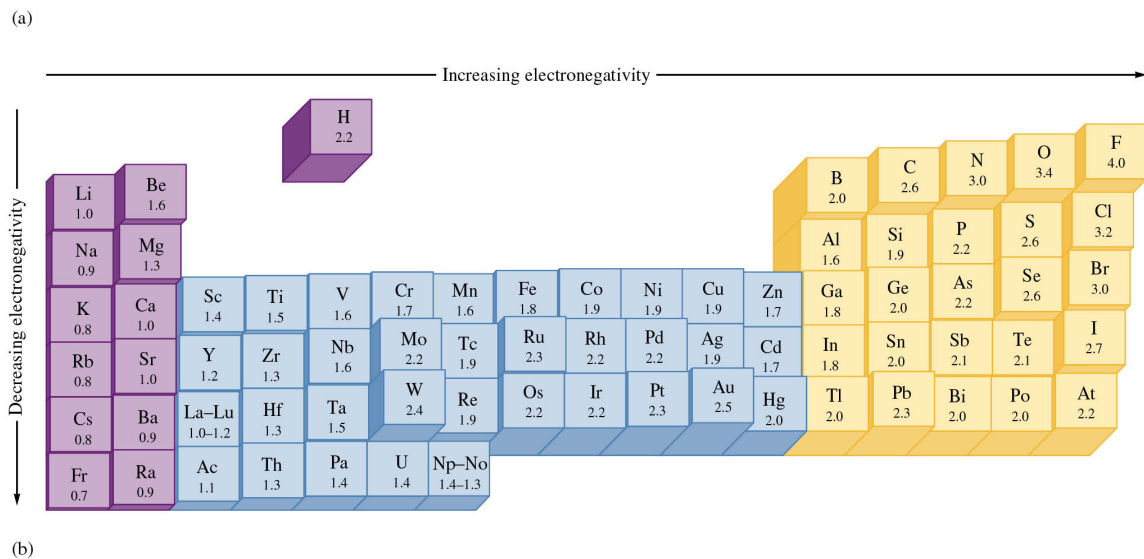


Lo ione CH₃⁻ è l'anione meno stabile di tutti, in quanto il carbonio per la sua scarsa elettronegatività stabilizza di meno la carica negativa. Questo anione è perciò la base più forte.



Correlazioni struttura-acidità

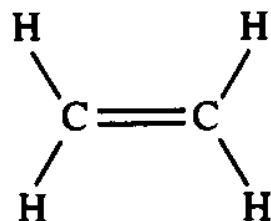
Scendendo lungo una colonna della tavola periodica, l'acidità aumenta
(con il diminuire della forza del legame H-X)



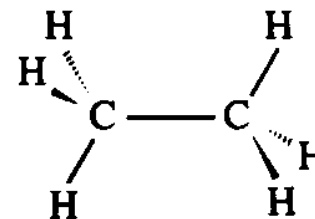
Influenza dell'ibridazione



Etino
 $\text{p}K_a = 25$



Etene
 $\text{p}K_a = 44$



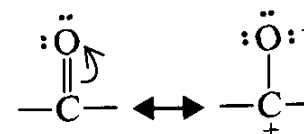
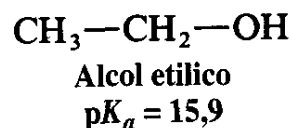
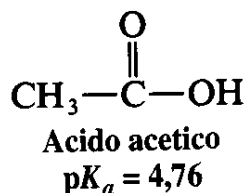
Etano
 $\text{p}K_a = 50$

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

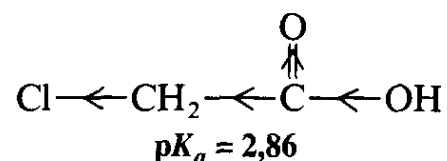
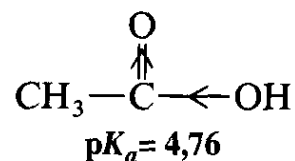
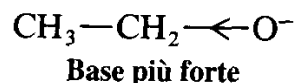
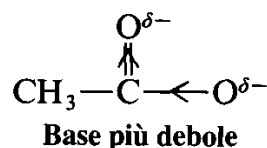
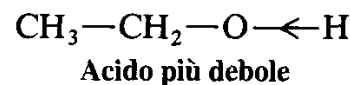
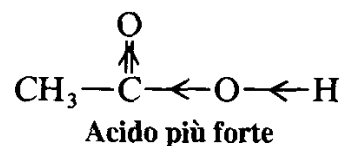
Effetti induttivi

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)**.

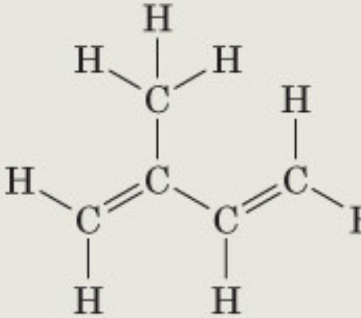
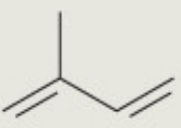
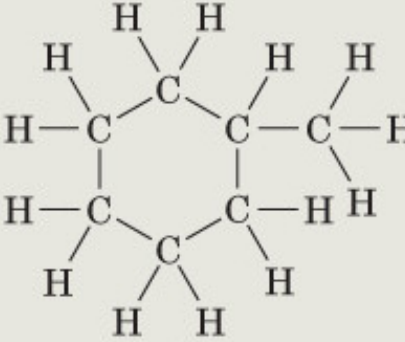
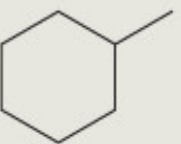
Si trasmette attraverso i legami e dipende dalla distanza.



Strutture di risonanza del gruppo carbonilico



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	