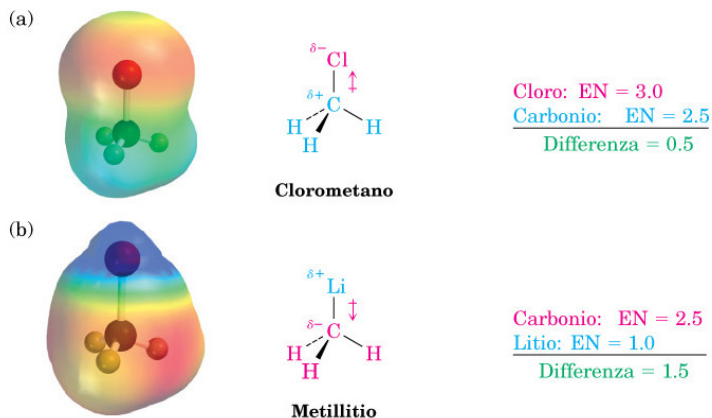




### Legame chimico: covalente polare

Nel clorometano,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , il legame C–Cl è un legame covalente polare; (b) nel metillitio,  $\text{CH}_3\text{Li}$ , 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.



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

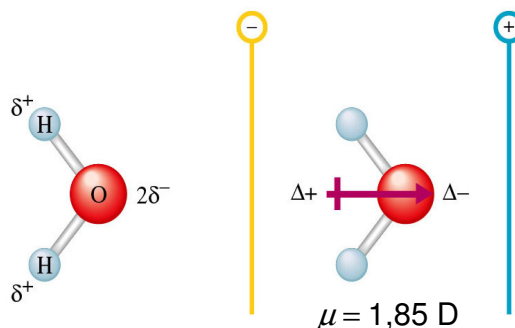
### Legame chimico: covalente polare

**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 ( $\mu$ )**

$$\mu = q \times r$$

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



Legame chimico: covalente polare

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

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

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

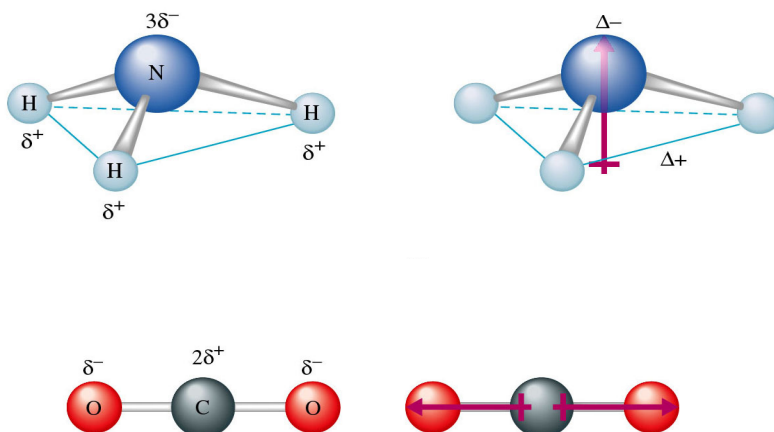
$$(1.5 \times 10^{-29} \text{ C} \times \text{m}) \times (1 \text{ D} / 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}) = 4.4 \text{ D}$$

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



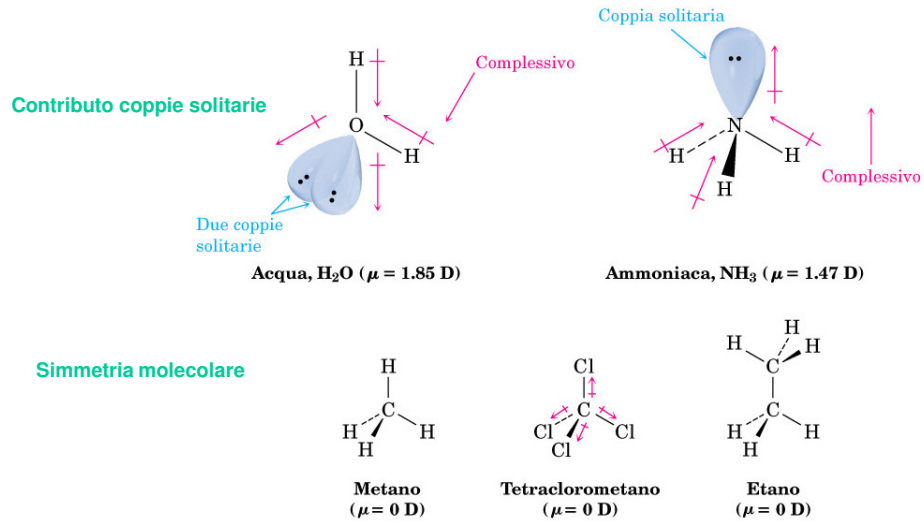
Legame chimico: covalente polare

- La geometria e la simmetria molecolare giocano un ruolo chiave nel determinare  $\mu$



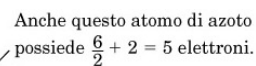
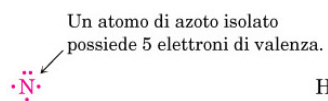
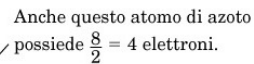
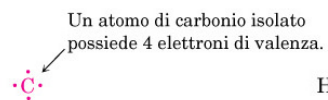
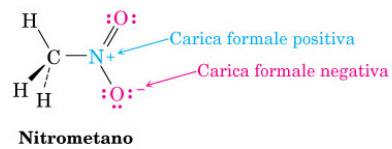
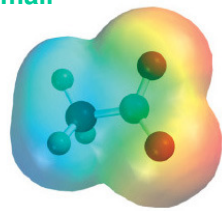
- I dipoli si sommano vettorialmente, molecole simmetriche hanno  $\mu = 0$

### Legame chimico: covalente polare



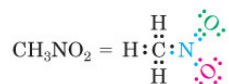
### Legame chimico: covalente polare

#### Cariche formali



### Legame chimico: covalente polare

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



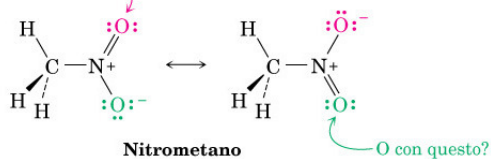
Cariche formali su atomi di carbonio, azoto e ossigeno

Atomo	C			N			O		
Struttura	$\text{C}^+$	$\text{C}$	$\text{C}^-$	$\text{N}^+$	$\text{N}$	$\text{N}^-$	$\text{O}^+$	$\text{O}$	$\text{O}^-$
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

### Legame chimico: risonanza

#### La risonanza

Doppio legame con questo ossigeno?



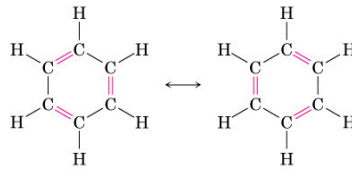
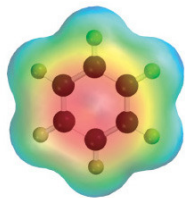
N-O 122pm

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

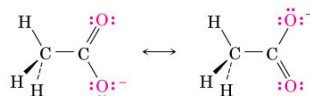
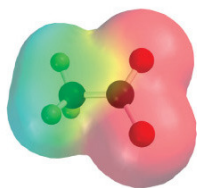
Forme di risonanza

Ibrido di risonanza

### Legame chimico: risonanza



Benzene (due forme di risonanza)



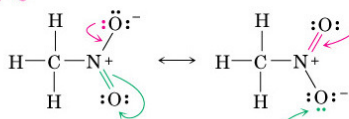
Anione acetato (due forme di risonanza)

### Legame chimico: risonanza

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

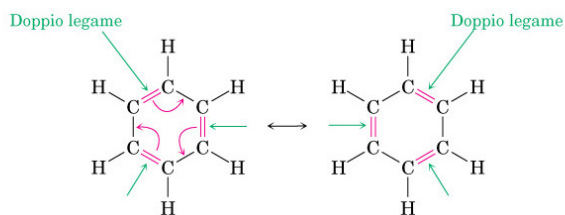
La freccia ricurva di colore rosso indica che una coppia di elettroni si sposta dall'atomo di ossigeno disegnato in alto per diventare parte del doppio legame N=O

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



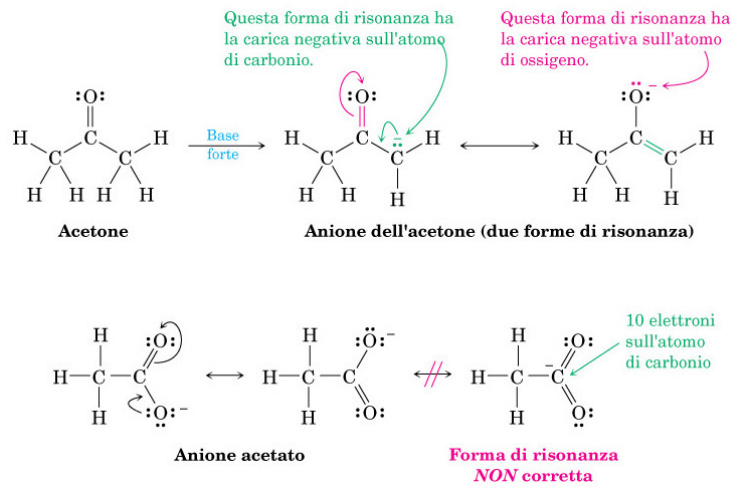
Contemporaneamente, due elettroni del doppio legame N=O si spostano verso l'atomo di ossigeno disegnato in basso per diventare una coppia di elettroni non condivisi.

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



### Legame chimico: risonanza

Le forme di risonanza non sono necessariamente equivalenti



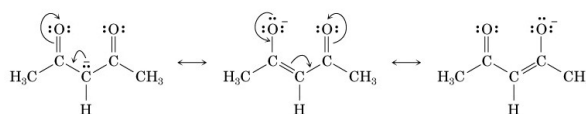
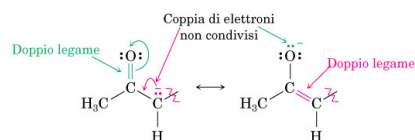
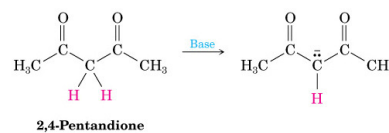
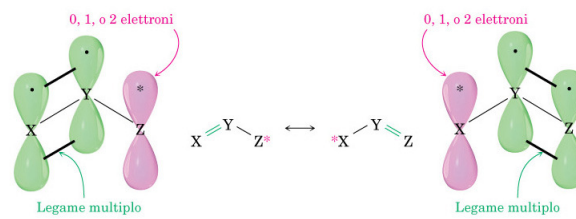
Le forme di risonanza devono essere formule di Lewis corrette e seguire le normali regole di valenza

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

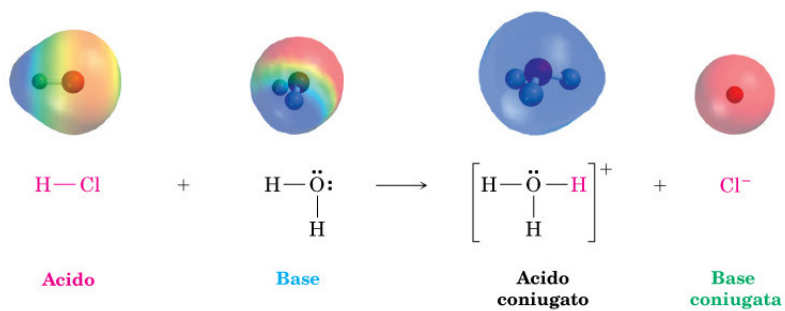


## Legame chimico: acidi e basi

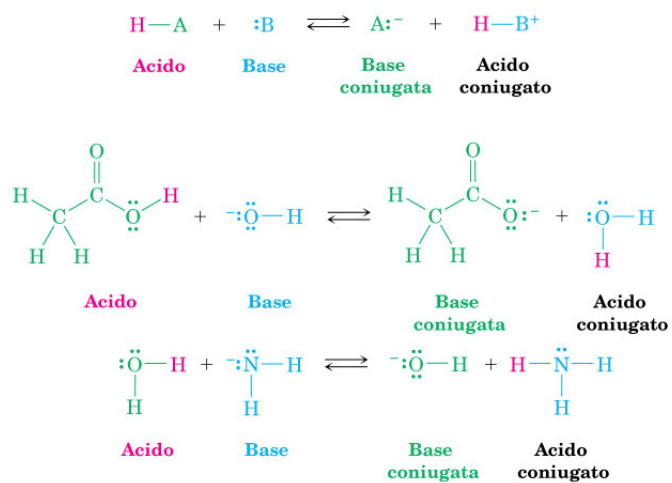
## Acidi e basi: definizione di Brønsted/Lowry

Acido: dona uno ione  $H^+$

Base: accetta uno ione  $H^+$



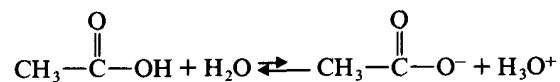
## Legame chimico: acidi e basi





Legame chimico: acidi e basi

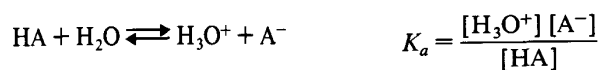
### Forza di acidi e basi: $K_a$ e $pK_a$



La reazione di acido acetico con  $\text{H}_2\text{O}$  è un equilibrio:

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

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

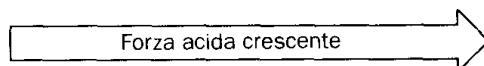
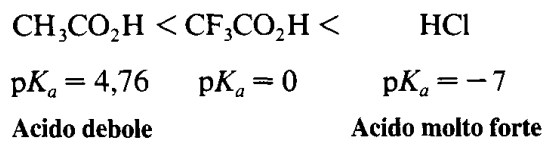


Un elevato valore di  $K_a$  identifica un acido forte, un valore basso un acido debole

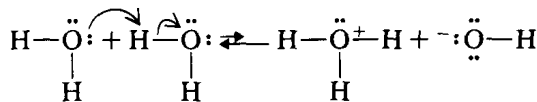
Legame chimico: acidi e basi

$$pK_a = -\log K_a$$

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



## Legame chimico: acidi e basi

Qual è il pK<sub>a</sub> dell'H<sub>2</sub>O?

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

Quanto è concentrata l'H<sub>2</sub>O? 1 mole di H<sub>2</sub>O ha la massa di 18g e occupa 18cm<sup>3</sup> per cui in 1 dm<sup>3</sup> vi saranno 1000/18=55.56mol

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{AH}]}{[\text{A}^-]}$$

A pH maggiore del suo pK<sub>a</sub> l'acido sarà più solubile, A<sup>-</sup> è più solubile che non l'acido indissociato

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

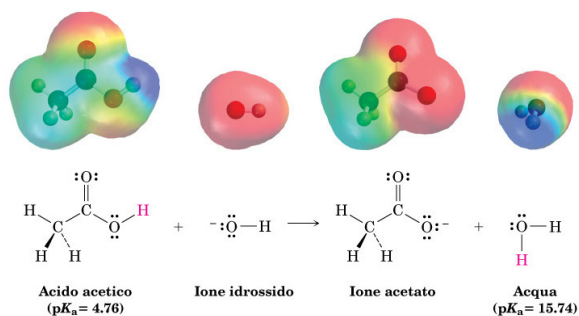
## Legame chimico: acidi e basi

Forza di alcuni acidi e delle loro basi coniugate

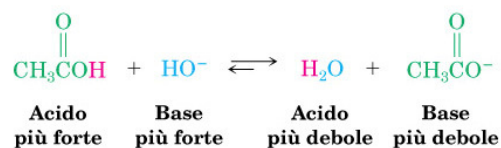
	Acido	Nome	pK <sub>a</sub>	Base coniugata	Nome	
Acido più debole ↓	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Etanolo	16.00	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Ione etossido	Base più forte ↑
	H <sub>2</sub> O	Acqua	15.74	HO <sup>-</sup>	Ione idrossido	
	HCN	Acido cianidrico	9.31	CN <sup>-</sup>	Ione cianuro	
	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	Acido acetico	4.76	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ione acetato	
	HF	Acido fluoridrico	3.45	F <sup>-</sup>	Ione fluoruro	
	HNO <sub>3</sub>	Acido nitrico	-1.3	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ione nitrato	
Acido più forte	HCl	Acido cloridrico	-7.0	Cl <sup>-</sup>	Ione cloruro	Base più debole

### Legame chimico: acidi e basi

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

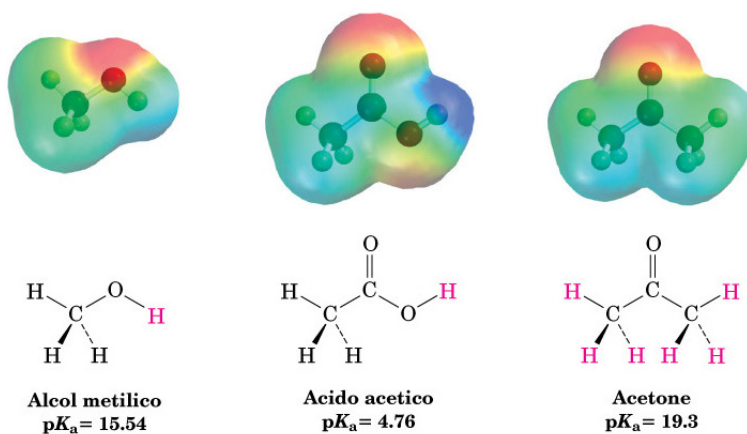


I prodotti devono essere più stabili (meno forti, meno reattivi) dei reagenti

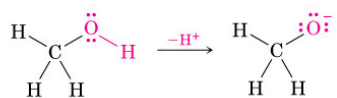


### Legame chimico: acidi e basi

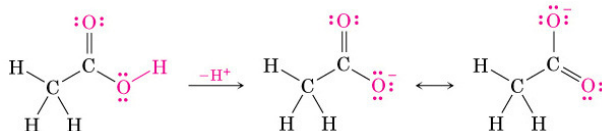
#### Alcuni acidi organici



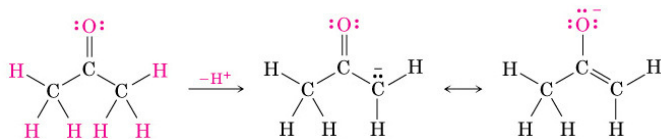
### Legame chimico: acidi e basi



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



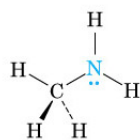
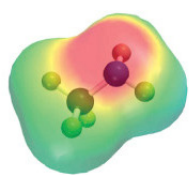
L'anione è stabilizzato dall'aver la carica negativa su di un atomo fortemente elettrone-attrattore e dalla risonanza.



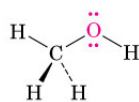
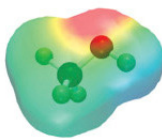
L'anione è stabilizzato dalla risonanza e dall'aver la carica negativa su di un atomo fortemente elettrone-attrattore.

### Legame chimico: acidi e basi

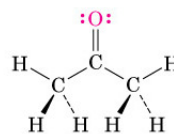
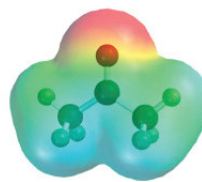
#### Alcune basi organiche



Metilammina



Alcol metilico



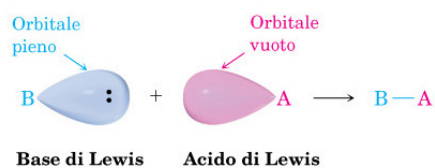
Acetone

### Legame chimico: acidi e basi

#### Acidi e basi secondo Lewis

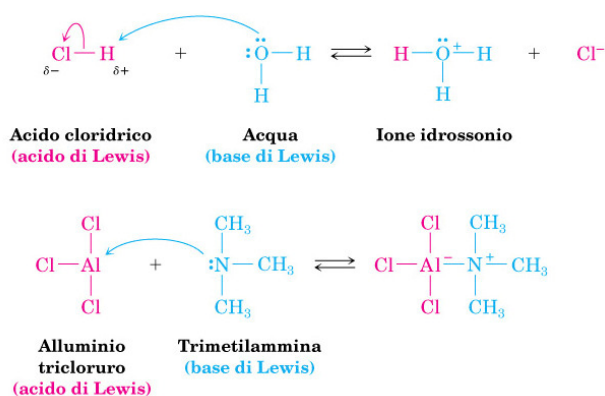
Acido: acquista una coppia di elettroni

Base: cede una coppia di elettroni



### Legame chimico: acidi e basi

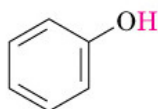
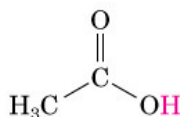
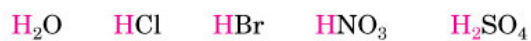
Reazioni di alcuni acidi di Lewis con alcune basi di Lewis. Gli acidi di Lewis accettano una coppia di elettroni; le basi di Lewis cedono una coppia di elettroni. Notare come il movimento degli elettroni dalla base di Lewis all'acido di Lewis viene indicato per mezzo delle frecce ricurve.



## Legame chimico: acidi e basi

Alcuni  
acidi di  
Lewis

Alcuni donatori di protoni neutri:



Acido carbossilico

Fenolo

Alcol

Alcuni cationi:



Alcuni composti metallici:



## Legame chimico: acidi e basi

Alcune  
basi di  
Lewis

Alcol



Etere



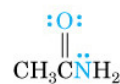
Aldeide



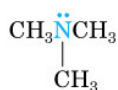
Chetone

Cloruro di  
un acidoAcido  
carbossilico

Esteri



Ammide



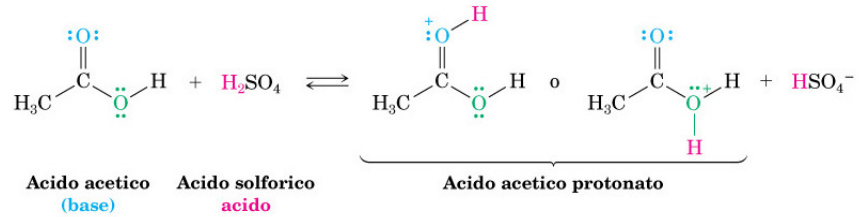
Ammine



Solfuro

## Legame chimico: acidi e basi

Possibile attacco in più posizioni



## Legame chimico: acidi e basi

### Correlazioni struttura-acidità

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

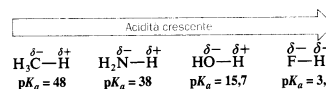
Fattore dominante : **elettro negatività dell'atomo legato ad H.**



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

Elettronegatività crescente  
 C   N   O   F

Poiché il fluoro è l'elemento più elettro negativo, 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<sup>-</sup>, è la base più debole; inoltre per la sua elettro negatività lo ione fluoro sostiene più facilmente la carica negativa e questo contribuisce a rendere lo ione F<sup>-</sup> una base debole.

Basicità crescente  
 CH<sub>3</sub><sup>-</sup>   H<sub>2</sub>N<sup>-</sup>   HO<sup>-</sup>   F<sup>-</sup>

Lo ione CH<sub>3</sub><sup>-</sup> è l'anione meno stabile di tutti, in quanto il carbonio per la sua scarsa elettro negatività stabilizza di meno la carica negativa. Questo anione è perciò la base più forte.

(a)

Increasing electronegativity

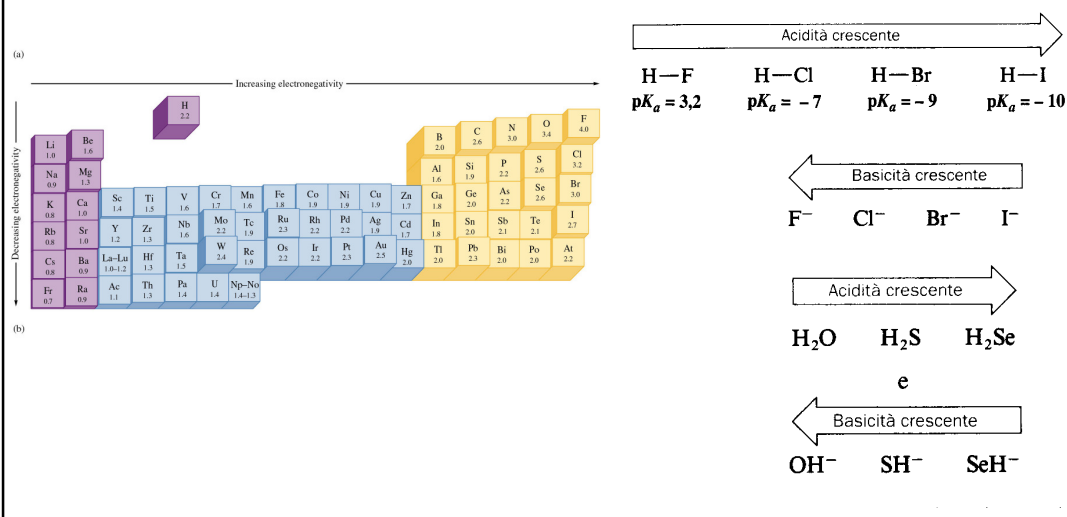
(b)

Decreasing electronegativity

## Legame chimico: acidi e basi

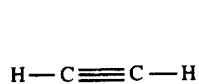
## Correlazioni struttura-acidità

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

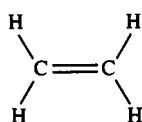


## Legame chimico: acidi e basi

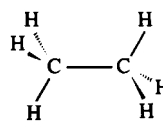
## Influenza dell'ibridazione



**Etino**  
 $pK_a = 25$



**Etene**  
 $pK_a = 44$



**Etano**  
 $pK_a = 50$

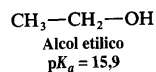
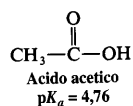
Tanto maggiore è la percentuale di carattere s di un orbitale ibrido contenente una coppia di elettroni, tanto più fortemente tale coppia è attratta al nucleo, cioè un orbitale sp è più elettronegativo di un sp<sup>2</sup> che è più elettronegativo di sp<sup>3</sup>



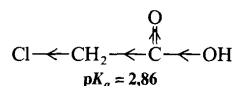
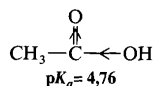
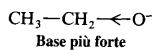
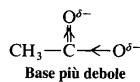
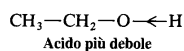
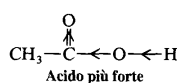
## Legame chimico: acidi e basi

### 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)**.  
**Il si trasmette attraverso i legami e dipende dalla distanza.**



Strutture di risonanza del gruppo carbonilico



## Legame chimico: rappresentazioni

### Strutture di Kekulé e strutture a scheletro di alcuni composti

Composto	Struttura di Kekulé	Struttura a scheletro
Isoprene, C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>		
Metilcicloesano, C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>		
Fenolo, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O		