

Un atomo contiene un nucleo formato da neutroni e protoni carichi positivamente.

Gli elettroni non si muovono liberamente nello spazio intorno a un nucleo, ma sono confinati in regioni dello spazio denominate **livelli principali di energia** o, più semplicemente, **gusci**. I gusci elettronici sono identificati dai numeri 1,2,3, e così via, da quello più interno a quello più esterno. I gusci sono suddivisi in sottogusci designati dalle lettere s, p, d ed f nei quali gli elettroni sono raggruppati in **orbitali**. L'orbitale rappresenta una regione dello spazio che può contenere due elettroni.

(Il primo guscio contiene un singolo orbitale, denominato orbitale 1s. Il secondo guscio contiene un orbitale 2s e tre orbitali 2p.

Tutti gli orbitali di tipo p si presentano in gruppi di tre e possono ospitare fino a 6 elettroni. Il terzo guscio contiene un orbitale 3s, tre orbitali 3p e cinque orbitali 3d. Tutti gli orbitali di tipo d si presentano in gruppi di cinque e possono ospitare fino a 10 elettroni. Tutti gli orbitali di tipo f si presentano in gruppi di sette e possono ospitare fino a 14 elettroni.)

Primo guscio= 2 elettroni

Secondo guscio= 8 elettroni

Terzo guscio= 18 elettroni

Quarto guscio= 32 elettroni

Gli elettroni nel primo guscio sono i più vicini al nucleo; tali elettroni sono quelli nel più basso stato energetico.

La configurazione elettronica di un atomo ci offre un'indicazione di come gli elettroni sono distribuiti nei vari orbitali. Ogni atomo ha un infinito numero di possibili configurazioni elettroniche. (La **configurazione elettronica dello stato fondamentale** è la configurazione elettronica a minima energia). È possibile determinare la configurazione elettronica di ogni atomo usando le seguenti regole:

- **Principio di Aufbau:** Gli orbitali si riempiono in ordine di energia crescente, da quello a energia più bassa a quello a energia più alta;
- **Principio di esclusione di Pauli:** Ogni orbitale può ospitare al massimo due elettroni con spin opposto;
- **Principio della massima molteplicità (regola di Hund):** Se sono disponibili orbitali di pari energia (degeneri), gli elettroni si distribuiscono singolarmente, con spin paralleli, sul numero massimo possibile di questi.

Gli elettroni situati nel guscio più esterno (coinvolti nella formazione dei legami chimici e nelle reazioni chimiche) sono chiamati **elettroni di valenza**. È possibile illustrare gli elettroni del guscio più esterno di un atomo utilizzando una rappresentazione chiamata **struttura di Lewis**.

La tendenza degli atomi degli elementi 1 A -7 A a reagire in modo da raggiungere un guscio esterno con otto elettroni di valenza si chiama **regola dell'ottetto**.

Nell'acquistare elettroni, l'atomo si trasforma in uno ione carico negativamente, chiamato **anione** e tende ad assumere la configurazione elettronica del gas nobile più vicino come numero atomico. Nel perdere uno o più elettroni, l'atomo si trasforma in uno ione carico positivamente, chiamato **catione** e tende ad avere la stessa configurazione del gas nobile più vicino come numero atomico.

Ogni atomo ha un numero limitato di possibilità per soddisfare l'ottetto:

- 1) Non legante (coppia di elettroni localizzata su un atomo)
- 2) Legame (coppia di elettroni condivisa tra due atomi)
  - a. Legame singolo (1 coppia condivisa);
  - b. Legame doppio (2 coppie condivise);
  - c. Legame triplo (3 coppie condivise).

Tipi di legami chimici

Un legame chimico che si forma tra un anione e un catione prende il nome di **legame ionico**. Un esempio di legame ionico è quello formato tra un metallo, il sodio, e un non metallo, il cloro, presenti nel composto cloruro di sodio NaCl.

Un legame chimico formato dalla condivisione di elettroni è chiamato **legame covalente**. Un esempio di legame covalente è quello che si forma tra un metalloide e un non metallo o tra due non metalli. Esempi di molecole in cui è presente il legame covalente sono Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> ecc.

Parametri sperimentali del legame covalente

Forza (entalpia) di legame= viene misurata dall'energia per rompere il legame stesso;

Lunghezza di legame= la distanza tra due nuclei degli atomi coinvolti nel legame. Ogni legame covalente ha una definita lunghezza di legame. In H—H la lunghezza di legame è 74 pm, dove 1pm corrisponde a 10<sup>-12</sup> m.

I legami covalenti vengono classificati in due categorie in base alla differenza di elettronegatività tra gli atomi legati: covalenti **non polari (apolari)** e covalenti **polari**. In un legame covalente apolare gli elettroni sono equamente condivisi mentre in un legame covalente polare essi sono condivisi in maniera disuguale. In questo caso quindi si ha un parziale trasferimento del doppietto di legame dall'atomo meno elettronegativo, che acquista una carica parziale positiva ( $\delta^+$ ), a quello più elettronegativo, che acquista una carica parziale negativa ( $\delta^-$ ).

L'**elettronegatività** è la tendenza di un atomo ad attrarre a sé gli elettroni di legame.

I valori dell'elettronegatività aumentano da sinistra verso destra lungo un periodo perché aumenta la carica positiva del nucleo che genera un'attrazione più forte per gli elettroni del guscio di valenza. I valori dell'elettronegatività aumentano dal basso verso l'alto in un gruppo perché, diminuendo il raggio atomico, gli elettroni di valenza sono attratti più fortemente dal nucleo.

L'elettronegatività di un particolare elemento dipende non solo dalla sua posizione nella tavola periodica, ma anche dal suo stato di ossidazione.

In base alla differenza di elettronegatività si stabilisce la tipologia di legame tra due atomi. Se questa è maggiore di 1,9 il legame sarà di tipo ionico. Se è minore il legame è di tipo covalente. In particolare, se la differenza di elettronegatività tra gli atomi è minore di 0,5 allora sarà un legame covalente apolare. Mentre se la differenza di elettronegatività è compresa tra 0,5 e 1,9 allora sarà un legame covalente polare. Un legame covalente apolare è per esempio quello che si forma tra il C e l'H poiché la differenza di

elettronegatività fra questi atomi è di 0,4. Un esempio di legame covalente polare è quello che si forma tra l'H e il Cl nella molecola di acido cloridrico.

Possiamo evidenziare la polarità di un legame covalente mediante un tipo di modello molecolare denominato **modello di densità elettronica**. In questo tipo di modello il colore blu indica la presenza di una parziale carica positiva mentre il colore rosso indica la presenza di una parziale carica negativa.

#### Carica formale

Lo ione idronio  $\text{H}_3\text{O}^+$ , e lo ione ammonio  $\text{NH}_4^+$ , sono cationi poliatomici. Mentre un esempio di anione poliatomico è lo ione bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$ . La carica presente su un atomo in uno ione poliatomico o in una molecola è chiamata **carica formale**.

Carica formale = (numero di elettroni di valenza) – (metà degli elettroni leganti) – (numero degli elettroni non leganti).

Il modello **VSEPR, Valence Shell Electron Pair Repulsion**, stabilisce che la forma assunta da una molecola è quella che minimizza la repulsione tra le coppie di elettroni. In base poi alla struttura dipenderanno le proprietà della molecola. Secondo questo modello, gli elettroni di valenza di un atomo possono essere coinvolti nella formazione di legami semplici, doppi o tripli e possono essere non condivisi. Ciascuna combinazione crea una regione di densità elettronica, che essendo occupata da elettroni è carica negativamente. Poiché cariche uguali si respingono reciprocamente, le varie regioni di densità elettronica attorno a un atomo si dispongono in modo da essere ciascuna alla massima distanza possibile dalle altre.

**Forma della molecola di ammoniaca  $\text{NH}_3$** : I tre legami semplici e la coppia solitaria di elettroni creano quattro regioni di densità elettronica. Questo fa sì che la coppia solitaria e i tre atomi di idrogeno occupino i quattro vertici di un tetraedro. Tuttavia, nel descrivere la forma delle molecole non vanno prese in considerazione le coppie solitarie di elettroni. Pertanto, la geometria molecolare dell'ammoniaca come **piramidale** (o trigonale planare); cioè la molecola ha la forma di una piramide a base triangolare con i tre atomi di idrogeno alla base e quello di azoto al vertice. Gli angoli di legame osservati sperimentalmente sono di  $107,3^\circ$ . Questa piccola differenza tra gli angoli previsti e quelli osservati può essere spiegata assumendo che la coppia di elettroni non condivisa sull'atomo di azoto, esercitando una repulsione maggiore rispetto alle coppie di elettroni di legame, produca una riduzione dell'angolo di legame.

**Forma della molecola dell'acqua  $\text{H}_2\text{O}$** : Usando il modello VSEPR, prevediamo che le quattro regioni di densità elettronica si dispongono in maniera tetraedrica intorno all'ossigeno e che l'angolo di legame sia  $109,5^\circ$ . Misure sperimentali mostrano che l'angolo di legame effettivo è di  $104,5^\circ$ , un valore inferiore a quello previsto. Questa differenza di valore può essere spiegata assumendo che le coppie di elettroni non condivise respingano gli elettroni adiacenti con forza maggiore rispetto alle coppie di legame. La forma della molecola dell'acqua è descritta come **piegata**.

I legami covalenti polari sono caratterizzati da una grandezza vettoriale chiamata **momento dipolare** ( $\mu$ ) che indica la sommatoria vettoriale dei legami di una molecola.

La presenza di momenti dipolari nella molecola non implica tuttavia, che la molecola sia polare. Ad esempio, nel caso della molecola di  $\text{CO}_2$ , che è di tipo lineare, il vettore somma dei suoi dipoli di legame è zero (cioè i dipoli di legame si annullano reciprocamente poiché sono orientati in direzioni opposte) e per questo motivo la molecola è **apolare**.

Nel caso invece di una molecola d'acqua che ha una struttura tetraedrica con l'ossigeno al centro, due vertici occupati rispettivamente dall'idrogeno e due vertici occupati dai due doppietti elettronici solitari presenti sull'ossigeno, si è in presenza di una molecola **polare**. La molecola infatti presenta ciascuno degli atomi di idrogeno, che hanno un'elettronegatività minore rispetto all'ossigeno, con una parziale carica positiva  $\delta^+$  e l'ossigeno che assume una parziale carica negativa  $\delta^-$ . La asimmetria della molecola fa sì che i momenti dipolari presenti non si annullino e quindi  $\mu > 0$ .

#### Risonanza

Per un gran numero di molecole e ioni non è possibile scrivere una sola struttura di Lewis che ne fornisca una rappresentazione veramente accurata. E per questo motivo si ricorre alla teoria della **risonanza**. Secondo questa teoria (sviluppata da Pauling), molte molecole e ioni sono descritti correttamente mediante due o più strutture di Lewis che contribuiscono a rappresentare la reale struttura della molecola o dello ione. Le singole strutture di Lewis sono chiamate **strutture limite di risonanza**, le quali differiscono solo per la distribuzione degli elettroni di valenza. Per mostrare che la reale molecola o ione è un **ibrido di risonanza** delle varie strutture limite di risonanza, queste vengono interconnesse da **freccette a doppia punta**.

Regole per scrivere strutture limite di risonanza

- 1) Si differenziano soltanto per la disposizione degli elettroni  $\pi$  (poiché sono facili da spostare essendo i legami  $\pi$  deboli) o di elettroni di non legame;
- 2) Soggiacciono alle normali regole di valenza;
- 3) Sono forme immaginarie, non reali. La struttura reale è un insieme di strutture.

#### Forma degli orbitali atomici

Tutti gli orbitali s hanno una forma sferica, con il centro della sfera localizzato nel nucleo. Tra i vari orbitali s, la sfera che rappresenta l'orbitale 1s è la più piccola. Ciascuno orbitale 2p consiste di due lobi sistemati su un asse con il nucleo posto al centro. I tre orbitali 2p sono perpendicolari tra loro e sono denominati 2px, 2py e 2pz.

#### Formazione di un legame covalente per sovrapposizione di orbitali atomici

Teoria del legame di valenza = Quando si verifica la sovrapposizione tra due orbitali atomici si forma un legame covalente. Per esempio, quando due atomi di idrogeno si avvicinano l'uno all'altro, per formare la molecola di  $\text{H}_2$ , i loro rispettivi orbitali atomici 1s si sovrappongono per formare un legame covalente sigma. Un legame sigma ( $\sigma$ ) è un legame covalente forte in cui la sovrapposizione frontale degli orbitali ha luogo lungo l'asse che unisce i due nuclei.

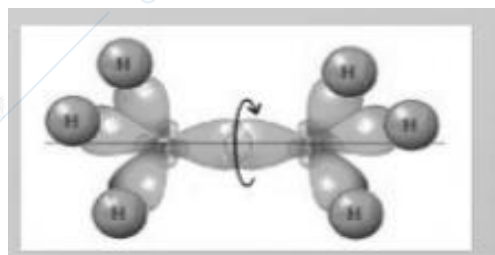
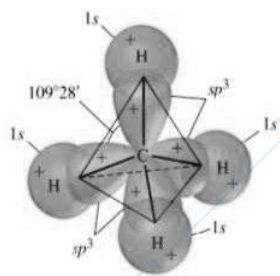
La formazione di un legame covalente tra due atomi di idrogeno è semplice. La formazione di legami covalenti tra elementi del secondo periodo della tavola periodica, presenta un problema. Gli atomi di carbonio, azoto e ossigeno, quando formano legami covalenti, usano orbitali 2s e 2p. I tre orbitali atomici 2p formano angoli di  $90^\circ$  l'uno rispetto agli altri e, se gli atomi del secondo periodo utilizzassero tali orbitali per formare legami covalenti, gli angoli di legame intorno a essi dovrebbero misurare approssimativamente  $90^\circ$ . Tuttavia, angoli di legame di  $90^\circ$  sono raramente presenti nelle molecole organiche. Più comunemente, nelle molecole in cui sono presenti solo legami semplici, gli angoli di legame misurano approssimativamente  $109,5^\circ$ , nelle molecole contenenti doppi legami troviamo angoli di  $120^\circ$  e nelle molecole contenenti tripli legami angoli di  $180^\circ$ .

Per spiegare questi angoli di legame, Pauling propose che gli orbitali atomici si combinino per formare nuovi orbitali, denominati **orbitali ibridi**. In chimica organica, ci interessano principalmente gli orbitali ibridi che derivano dalla combinazione degli orbitali atomici di tipo s e p. Essi sono denominati orbitali ibridi di tipo sp e ne esistono tre tipi: sp<sup>3</sup>, sp<sup>2</sup> e sp.

Ciascuno orbitale ibrido consiste di un lobo più grande che punta in una direzione e un lobo più piccolo che punta in direzione opposta.

#### Ibridazione sp<sup>3</sup>

La combinazione di un orbitale atomico 2s e tre orbitali atomici 2p porta alla formazione di quattro orbitali ibridi sp<sup>3</sup> equivalenti diretti verso i vertici di un tetraedro regolare con angoli di legame di  $109,5^\circ$ . L'atomo centrale in ciascuno dei composti utilizza quattro orbitali ibridi sp<sup>3</sup> per formare legami **sigma** con atomi di idrogeno o per ospitare coppie di elettroni non condivisi. Un esempio di molecola in cui è presente un'ibridazione sp<sup>3</sup> è il metano CH<sub>4</sub>. Il carbonio ha configurazione 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>2</sup>. Come si può notare, il carbonio ha solo due orbitali 2p semipieni e, pertanto, dovrebbe dare origine solamente a due legami covalenti (stato fondamentale). In realtà, il carbonio è prevalentemente tetravalente, cioè in grado di formare 4 legami con altri atomi. Si suppone quindi che un elettrone dell'orbitale 2s venga eccitato e va ad occupare l'orbitale 2p vuoto (stato eccitato). In questo modo, il carbonio ha quattro orbitali semipieni e quindi può formare 4 legami covalenti. Tuttavia, siccome l'orbitale atomico 2s sferico ha energia e forma diversa da quella dei tre orbitali 2p, dovremmo aspettare tre legami uguali ed uno diverso. Tutto ciò è in contrasto con i dati sperimentali che accertano la presenza nel metano in questo caso di quattro legami covalenti identici. Bisogna quindi ipotizzare che si verifichi un'ibridazione cioè un "mescolamento" tra l'orbitale 2s e i tre orbitali 2p. Come risultato si ottengono 4 orbitali ibridi identici tra loro. Nella formazione della molecola del metano, si ha una sovrapposizione tra i 4 orbitali ibridi sp<sup>3</sup> e i 4 orbitali 1s ai quattro atomi di idrogeno.



**Etano C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>** (Lunghezza di legame 154 pm e angoli di legame di  $111,2^\circ$ )

#### Metano CH<sub>4</sub>

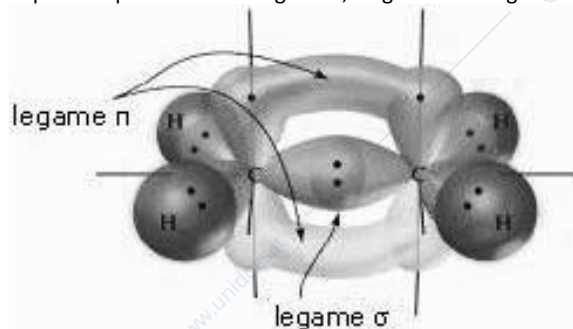
(Lunghezza di legame 109 pm)

#### Ibridazione sp<sup>2</sup>

La combinazione di un orbitale atomico 2s e due orbitali 2p produce tre orbitali ibridi sp<sup>2</sup> equivalenti che si dispongono su di un piano formando angoli di legame di  $120^\circ$  l'uno dall'altro (geometria trigonale planare).

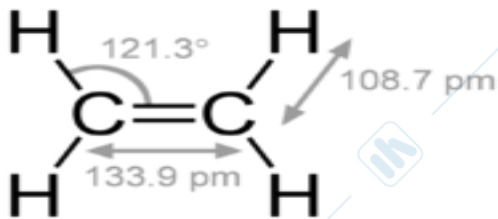
Il terzo orbitale 2p non coinvolto nell'ibridazione si dispone perpendicolarmente al piano formato dai tre orbitali ibridi sp<sup>2</sup>.

Presentano ibridazione sp<sup>2</sup> gli atomi di carbonio uniti da un legame covalente doppio (**legame  $\sigma$  + legame  $\pi$** ). Un legame  $\pi$  deriva dalla sovrapposizione laterale di orbitali p paralleli. A causa del minor grado di sovrapposizione degli orbitali formanti legami  $\pi$  rispetto a quelli formanti legami  $\sigma$ , i legami  $\pi$  sono generalmente più deboli.



**Etilene C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** Formazione dei legami covalenti: la sovrapposizione di due orbitali ibridi sp<sup>2</sup> forma un legame  $\sigma$  tra gli atomi di

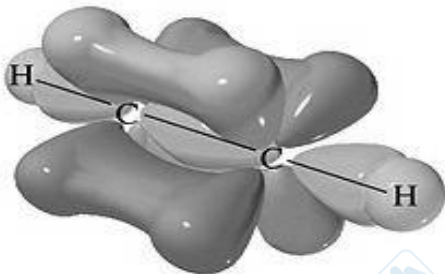
carbonio; la sovrapposizione di orbitali atomici 2p paralleli porta alla formazione di un legame  $\pi$ .



### Ibridazione sp

La combinazione di un orbitale atomico 2s e di un orbitale atomico 2p produce due orbitali ibridi sp equivalenti. I due orbitali ibridi si dispongono a  $180^\circ$  l'uno rispetto all'altro (geometria lineare). Gli orbitali 2p non coinvolti nell'ibridazione sono disposti perpendicolarmente tra loro e perpendicolari ai due orbitali ibridi sp.

Presentano ibridazione sp gli atomi di carbonio uniti da un legame triplo (**legame  $\sigma$  + 2 legami  $\pi$** ). Il triplo legame si forma in seguito alla sovrapposizione frontale tra due orbitali ibridi sp e alla sovrapposizione laterale tra le due coppie di orbitali p non ibridati.



Acetilene  $C_2H_2$  (Lunghezza di legame C-C 120pm)



### Gruppi funzionali

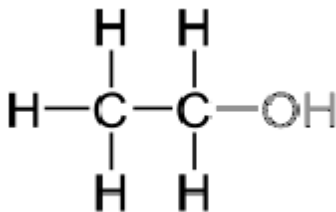
Un gruppo funzionale è un atomo o un gruppo di atomi in una molecola. In generale possiamo dire che i gruppi funzionali:

- sono i siti coinvolti nelle reazioni chimiche e, indipendentemente dal composto in cui sono presenti, vanno incontro allo stesso tipo di reazione chimica;
- determinano le proprietà fisiche di un composto;
- sono le unità in base alle quali i composti organici sono classificati in famiglie.

### Alcoli

Un gruppo funzionale tipico di un **alcol** è il gruppo **-OH (gruppo ossidrilico)** legato a un atomo di carbonio tetraedrico (ibridato  $sp^3$ ).

Es. **Etanolo**

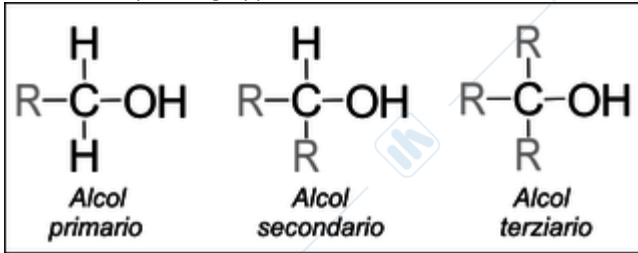


Formula di struttura

**CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH** Formula condensata

Nella formula di struttura generale, il simbolo **R** è utilizzato per indicare un idrogeno o un gruppo di atomi contenenti carbonio. R= radicale o radicale libero è un'entità molecolare molto reattiva.

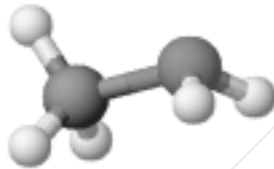
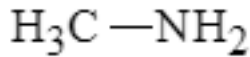
Gli alcoli sono classificati come **primari (1°)**, **secondari (2°)**, **terziari (3°)**, a seconda del numero di atomi di carbonio legati al carbonio che porta il gruppo -OH.



### Ammine

Il gruppo funzionale caratteristico di un'ammina è il **gruppo amminico (-NH<sub>2</sub>)**, costituito da un atomo di azoto ibridato sp<sup>3</sup> legato a uno, due, tre atomi di carbonio.

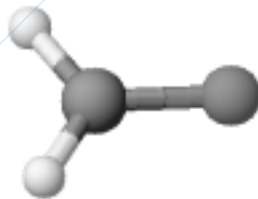
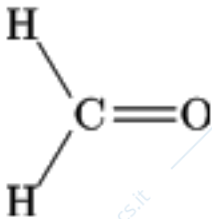
Es. **Metilammina**



### Aldeidi e chetoni

Sia le aldeidi sia i chetoni contengono un **gruppo carbonilico (C=O)**. In un'**aldeide** (sostanza volatile, facilmente ossidabile e dall'odore gradevole) il carbonio carbonilico del gruppo funzionale è legato ad almeno un atomo di idrogeno.

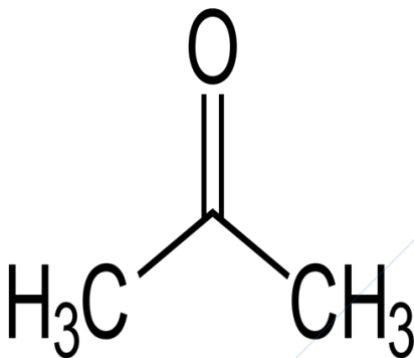
Es. **formaldeide (CH<sub>2</sub>O)**



Il gruppo carbonilico è legato a due atomi di idrogeno

Il gruppo funzionale di un **chetone** è un gruppo carbonilico il cui carbonio è legato a due altri atomi di carbonio.

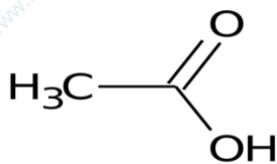
Es. **Acetone C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O**



### Acidi carbossilici

Il gruppo funzionale caratteristico di un acido carbossilico è il gruppo **-COOH (carbossilico: carbonile+ ossidrile)**.

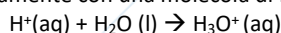
Es. **Acido Acetico CH<sub>3</sub>COOH**



## Acidi e basi

### Definizione secondo Arrhenius

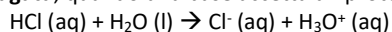
Arrhenius fu il primo a formulare una definizione di **acido** e di **base**. Secondo la sua definizione, un acido è una sostanza che, sciolta in acqua, si dissocia liberando uno o più ioni idrogeno  $H^+$ , mentre una base è una sostanza che, sciolta in acqua, si dissocia liberando uno o più ioni  $OH^-$ . In seguito, è stato dimostrato che lo ione  $H^+$  non esiste in acqua come tale, ma esso reagisce istantaneamente con una molecola di  $H_2O$  e forma lo ione idronio  $H_3O^+$ :



A parte questa correzione, la definizione di acido e di base di Arrhenius è ancora valida e utile per le soluzioni acquose.

### Definizione secondo Brønsted e Lowry

Secondo tale definizione, un **acido** è una sostanza che **dona** un protone a una **base** che accetta un protone; quindi una reazione acido-base è una **reazione di trasferimento di un protone**. Inoltre, sempre secondo questa definizione, non esistono acidi e basi a sé stanti, ma solo coppie acido-base coniugate. Quando un acido trasferisce un protone a una base, esso si trasforma nella sua **base coniugata**; quando una base accetta un protone da un acido, essa si trasforma nel suo **acido coniugato**.



Acido            Base            Base coniugata    Acido coniugato

Gli acidi e le basi di Brønsted e Lowry non necessitano della presenza dell'acqua per esplicitare la loro azione.

Possiamo dire che:

- 1) Un acido può essere una specie carica positivamente, neutra oppure carica negativamente come  $H_3O^+$ ,  $H_2CO_3$  e  $H_2PO_4^-$ ;
- 2) Una base può essere una specie carica negativamente o neutra, come  $Cl^-$  e  $NH_3$ ;
- 3) Gli acidi sono classificati come **monoprotici**, **diprotici** o **triprotici**, in base al numero di protoni che possono cedere.  $HCl$ ,  $HNO_3$  e  $CH_3COOH$  sono **acidi monoprotici**;  $H_2SO_4$  e  $H_2CO_3$  sono **acidi diprotici**, mentre un esempio di **acido triprotico** è  $H_3PO_4$ .
- 4) Alcune molecole o ioni possono comportarsi sia da acido che sia da base come nel caso dello ione bicarbonato  $HCO_3^-$  che può cedere un protone per trasformarsi in  $CO_3^{2-}$ , oppure accettare un protone per trasformarsi in  $H_2CO_3$ .
- 5) Esiste una relazione inversa tra la forza di un acido e la forza della sua base coniugata: **più forte è l'acido, più debole sarà la sua base coniugata**.

Un **acido forte** e una **base forte** sono specie chimiche completamente ionizzate in soluzione acquosa.

$HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $HNO_3$  costituiscono alcuni esempi di acidi forti in soluzione acquosa. Esempi di basi forti sono  $NaOH$ ,  $KOH$  e  $LiOH$ .

Un **acido debole** e una **base debole** sono specie chimiche che in soluzione acquosa sono parzialmente ionizzate.

La misura quantitativa della forza di un acido è data dal valore numerico della costante di equilibrio  $K_{eq}$ , che in questo caso viene denominata comunemente come **costante di dissociazione di un acido**  $K_a$ . Più alto è il valore di  $K_a$ , più debole è l'acido.

### Fattori che determinano la forza di un acido

- Effetti dell'elemento
- Effetti induttivi
- Effetti della risonanza
- Effetti dell'ibridazione

#### Effetti dell'elemento

Attraverso una riga della tavola periodica, l'acidità dell'acido cresce con l'aumentare dell'elettronegatività dell'elemento.

Scendendo lungo una colonna, l'acidità dell'acido cresce all'aumentare della dimensione dell'elemento.

L'acidità dell'acido cresce sia da sinistra a destra attraverso una riga, sia scendendo lungo una colonna.

#### Effetti induttivi

L'effetto induttivo è la polarizzazione della densità elettronica di un legame covalente generata da un atomo vicino di maggiore elettronegatività. L'effetto induttivo può spiegare la maggiore acidità dell'acido trifluoroacetico ( $pK_a = 0,23$ ) rispetto a quella dell'acido acetico ( $pK_a = 4,76$ ). Il fluoro, più elettronegativo del carbonio, polarizza gli elettroni del legame C-F, generando una parziale carica positiva sul carbonio del gruppo  $-CF_3$ . La parziale carica positiva è una lacuna di densità elettronica e, pertanto, a sua volta, il carbonio attrae la densità elettronica del gruppo carbossilato  $-CO_2^-$  carico negativamente. L'attrazione di densità elettronica delocalizza la carica negativa e rende la base coniugata dell'acido trifluoroacetico più stabile della base coniugata dell'acido acetico. La ragione per cui il 2,2,2-trifluoroetanolo è più acido è che i tre atomi di fluoro elettronegativi stabilizzano la base coniugata carica negativamente.

Atomi più elettronegativi stabilizzano regioni ad alta densità elettronica con un effetto induttivo. Maggiore è l'elettronegatività dell'atomo e maggiore la sua vicinanza al sito della carica negativa, maggiore sarà l'effetto.

### Effetti della risonanza

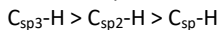
Gli alcoli sono acidi molto più deboli degli acidi carbossilici. La maggiore acidità degli acidi carbossilici rispetto a quella degli alcoli può essere spiegata utilizzando il modello della risonanza ed osservando la stabilità relativa degli ioni carbossilato e alcossido. Nello ione alcossido non vi è alcuna stabilizzazione per risonanza. La ionizzazione di un acido carbossilico, invece, produce un anione per il quale possiamo scrivere due strutture limite di risonanza equivalenti in cui la carica dell'anione è delocalizzata, ovvero, essa è distribuita su due atomi di ossigeno.

Grazie alla delocalizzazione della carica, un anione carbossilato è notevolmente più stabile di uno ione alcossido.

### Effetti dell'ibridazione

Nel caso degli acidi al carbonio, anche l'ibridazione influenza l'acidità dell'acido.

Infatti, nel passare da  $sp^3$  a  $sp^2$  a  $sp$ , l'acidità del legame varia nell'ordine:



Più alta è la percentuale del carattere s dell'orbitale ibrido, più gli elettroni sono vicini al nucleo del carbonio e più ne sentono l'attrazione: il carbonio risulta così più elettronegativo, il legame con l'idrogeno più acido e la carica negativa della base coniugata più stabilizzata.

### Definizione secondo Lewis

Secondo la definizione di Lewis, un **acido** è una specie che può formare un nuovo legame covalente accettando una coppia di elettroni, mentre una **base** è una specie che può formare un nuovo legame covalente donando una coppia di elettroni. "Donare", in questo caso, significa che la coppia di elettroni viene condivisa con un altro atomo per formare un legame covalente. Forse, l'acido di Lewis più importante è il protone. Protoni isolati, ovviamente, non esistono in soluzione; piuttosto, un protone si attacca alla base di Lewis più forte tra quelle disponibili.

Uno ione **ossonio** è uno ione che contiene un atomo di ossigeno con tre legami e una carica positiva.

Un altro tipo di acido di Lewis è un catione organico in cui il carbonio è legato a soli tre atomi e porta una carica positiva formale.

Tali cationi organici prendono il nome di **carbocationi**.

Un acido di Lewis è detto anche **ELETTROFILO**. Quando una base di Lewis reagisce con un elettrofilo diverso dal protone, la base è detta **NUCLEOFILO**.

Elettrofilo= un atomo, ione o molecola elettrone deficiente che ha una affinità per una coppia di elettroni e si legherà a una base o **nucleofilo**.

Nucleofilo= un atomo, ione o molecola che ha una coppia di elettroni che può essere donato nel legame ad un **elettrofilo**.

### Alcani



Gli **idrocarburi** sono composti organici che contengono atomi di carbonio e idrogeno. Vengono classificati in: **alifatici** e **aromatici**.

Gli idrocarburi **alifatici** sono idrocarburi non contenenti anelli benzenici e hanno proprietà fisiche che somigliano a quelle delle molecole con lunghe catene carboniose che troviamo nei grassi animali e negli oli vegetali (infatti dal greco aleiphar= grasso o olio).

Essi possono essere suddivisi in **aciclici** e **ciclici** (o aliciclici) a seconda che siano a catena aperta (semplice o ramificata) o a catena chiusa. Queste due classi di composti si differenziano ulteriormente a seconda che siano formati unicamente da **legami semplici** carbonio-carbonio (**idrocarburi saturi**) oppure da **doppi** o **tripli legami** carbonio-carbonio (**idrocarburi insaturi**).

Gli idrocarburi **aromatici** o **areni** si distinguono in **monociclici** o **policiclici** a seconda che contengano un solo anello benzenico o più anelli benzenici condensati.

Alla classe di idrocarburi saturi appartengono gli **alcani**. Mentre gli **alcheni** (doppio legame) e gli **alchini** (triplo legame) sono idrocarburi insaturi.

Una proprietà comune degli idrocarburi è quella di essere **insolubili in solventi polari** (come l'acqua) e di essere **solubili in solventi apolari** (etere, tetracloruro di carbonio). Il loro punto di ebollizione aumenta all'aumentare del numero degli atomi di carbonio (e del grado di ramificazione). Gli idrocarburi contenenti fino a 3-4 atomi di carbonio sono **gas**, quelli fino a 15-16 atomi di carbonio sono **liquidi**, quelli con un numero maggiore di atomi di carbonio sono **solidi**. In genere gli idrocarburi insaturi sono più reattivi di quelli saturi.

Gli **alcani** hanno formula generale  $C_nH_{2n+2}$ . Il carbonio negli alcani ha sempre una ibridazione  $sp^3$  e sono presenti solo singoli legami (legami  $\sigma$ ), perciò la configurazione di questa classe di composti è quella tetraedrica. Le interazioni tra il carbonio e l'idrogeno sono di tipo di **Van der Waals**. Il metano ( $CH_4$ ) e l'etano ( $C_2H_6$ ) sono i primi due membri della famiglia degli alcani.

Gli **isomeri costituzionali** (o di struttura) sono composti che hanno la formula molecolare, ma differente formula di struttura. Per "differente formula di struttura" si intende che questi composti differiscono per l'ordine con cui sono legati gli atomi o per il tipo di legami (singoli, doppi o tripli) presenti.

Per esempio, per la formula molecolare  $C_4H_{10}$  (butano) sono possibili due isomeri di struttura: in uno di questi, il butano, i quattro atomi di carbonio sono legati per formare un'unica catena; nell'altro, il 2-metilpropano, tre carboni formano una catena e il quarto carbonio è legato al carbonio centrale della catena, dando origine a una ramificazione. Gli isomeri costituzionali presentano proprietà fisiche e chimiche diverse.

La capacità degli atomi di carbonio di formare legami forti e stabili con altri atomi di carbonio permette l'esistenza di un numero incredibile di isomeri costituzionali.

#### Nomenclatura degli alcani

1) Il nome IUPAC di un alcano con una catena di atomi di carbonio **non ramificata** consiste di un **prefisso** che indica il numero di atomi di carbonio presenti nella catena e della **desinenza** -ano.

2) Per idrocarburi a catena **ramificata**, si individua la **catena più lunga di atomi di carbonio** e si assegna il nome in base al numero di atomi di carbonio;

3) Individuare i sostituenti presenti sulla catena e attribuire ad ognuno di essi un nome e un numero. Il numero indica l'atomo di carbonio a cui il sostituito è legato. Si usa un trattino per connettere il numero al nome;

4) Se vi sono due o più sostituenti identici, bisogna numerare la catena principale a partire dall'estremità che permette di assegnare il numero più basso al sostituito incontrato per primo. Inoltre, il numero di volte che il gruppo sostituito si ripete è indicato da un prefisso di, tri, tetra, penta e così via.

5) Se vi sono due o più sostituenti diversi, bisogna elencarli in ordine alfabetico.

Un **gruppo alchilico** è un gruppo sostituito derivante dalla rimozione di un atomo di idrogeno da un alcano; esso è comunemente rappresentato dal simbolo **R-**. Il nome dei gruppi alchilici si ottiene rimuovendo la desinenza -ano dal nome del corrispondente alcano e aggiungendo il suffisso -ile.

Un atomo di carbonio è classificato come **primario** ( $1^\circ$ ), **secondario** ( $2^\circ$ ), **terziario** ( $3^\circ$ ) o **quaternario** ( $4^\circ$ ) in relazione al numero di atomi di carbonio a esso legati. Un carbonio legato a un solo carbonio è detto primario; un carbonio legato a due altri carboni è detto secondario e così via.

Gli alcani con due o più atomi di carbonio possono assumere diverse disposizioni tridimensionali, per rotazione intorno a uno o più legami carbonio-carbonio. Ciascuna disposizione tridimensionale è chiamata **conformazione**.

Una conformazione **sfsata** è una conformazione in cui gli atomi legati a un carbonio si trovano alla **massima distanza** possibile rispetto agli atomi legati al carbonio adiacente.

Una conformazione **eclissata** è una conformazione in cui gli atomi legati a un carbonio si trovano alla **minima distanza** possibile rispetto agli atomi legati al carbonio adiacente.

Conformazioni limite dell'Etano			
Conformero	Struttura a legame cuneo/tratteggiato	Struttura a cavalletto (sawhorse)	Proiezione di Newman
Eclissato			
Sfalsato			

La conformazione sfalsata risulta più stabile di quella eclissata poiché tutti gli atomi trovandosi alla massima distanza l'uno dall'altro viene esercitata tra loro una minore repulsione.

#### Cicloalcani

Un idrocarburo saturo la cui catena carboniosa è chiusa a formare un anello è chiamato **cicloalcano**. Il sistema ciclico più piccolo è il **ciclopropano** a tre atomi di carbonio.

Gli anelli dei cicloalcani sono spesso rappresentati con una forma abbreviata come poligoni regolari aventi lo stesso numero di lati degli atomi di carbonio dell'anello. Per esempio, il **ciclobutano** è rappresentato da un quadrato, il **ciclopentano** da un pentagono, il **cicloesano** da un esagono e così via.

I cicloalcani contengono due atomi di idrogeno in meno rispetto agli alcani aventi lo stesso numero di atomi di carbonio. La formula generale dei cicloalcani è  $C_nH_{2n}$ . Il carbonio, come negli alcani, è ibridato  $sp^3$ .

### Ciclopropano

È l'unico cicloalcano costretto ad essere planare dato che tre punti nello spazio determinano un piano. Nel ciclopropano esiste un'elevata **tensione angolare** dovuta al fatto che la sua struttura triangolare impone un angolo di  $60^\circ$  mentre l'angolo di legame del carbonio ibridato  $sp^3$  è di  $109,5^\circ$ . Oltre ad avere una forte tensione angolare, il ciclopropano ha anche una forte **tensione torsionale** dovuto al fatto che ciascun legame C-H è eclissato con i legami C-H dei carboni adiacenti.

Pur essendo una molecola planare, il legame tra gli atomi di carbonio è descritto in termini di legame piegato quindi la sovrapposizione tra due orbitali  $sp^3$  appartenenti a due atomi di carbonio adiacenti è meno efficace e i legami carbonio-carbonio sono più **deboli**; per tale motivo il ciclopropano è molto reattivo degli alcani lineari.

Tale tipo di legame piegato è detto **banana bonds** in quanto la sua geometria ricorda la forma di una banana.

**Tensione angolare**= tensione che si origina quando un angolo di legame si riduce o si espande rispetto al valore ottimale.

**Tensione torsionale**= tensione che si origina quando atomi, separati da tre legami, sono forzati a passare da una conformazione sfalsata a una conformazione eclissata.

### Ciclopentano

Se il **ciclopentano** fosse piano la sua tensione angolare sarebbe quasi nulla poiché gli angoli interni di un pentagono regolare sono di  $108^\circ$ , un valore molto vicino all'angolo tetraedrico. Inoltre, la conformazione piana non sarebbe la più stabile in quanto tale conformazione obbliga tutti i legami ad eclissarsi quindi ci sarebbe una forte tensione torsionale. Per ridurre questa tensione, gli atomi del ciclopentano si piegano nella conformazione "**a busta**". In questa conformazione, quattro atomi di carbonio sono in un piano, mentre il quinto è spostato al di fuori del piano con una disposizione spaziale che somiglia a una busta. In questo modo, il numero di interazioni tra idrogeni eclissati è ridotto e, quindi, la tensione torsionale è minore. Tuttavia, poiché gli angoli di legame sono anch'essi ridotti, si genera un aumento della tensione angolare.

### Cicloesano

Il composto più stabile è il **cicloesano**.

Il cicloesano può assumere una serie di conformazioni non planari, la più stabile delle quali è la **conformazione a sedia**. In questa conformazione, tutti gli angoli di legame sono di  $109,5^\circ$  (minimizzando, così, la tensione angolare) e gli idrogeni su carboni adiacenti sono sfalsati l'uno rispetto all'altro (minimizzando, così, la tensione torsionale). In una conformazione a sedia, i legami C-H sono disposti in due differenti orientazioni. Sei legami C-H sono denominati **legami assiali**, mentre gli altri sei sono denominati **legami equatoriali**. I primi sono paralleli tra loro e **paralleli all'asse della molecola** e si dispongono alternativamente sopra e sotto. Mentre i legami equatoriali sono invece **perpendicolari** all'asse della molecola e si dispongono alternativamente sulle due facce dell'anello. Ci sono molte altre conformazioni non planari del cicloesano, una delle quali è la **conformazione a barca**. In una conformazione a barca (meno stabile di quella a sedia), si crea una tensione torsionale, a causa dell'interazione tra gli idrogeni eclissati, e una **tensione sterica** a causa dell'interazione tra idrogeni ad **asta di bandiera**. Si genera tensione sterica (chiamata anche tensione da interazione di non legame) quando atomi non legati tra loro, separati da quattro o più legami, sono costretti ad avvicinarsi troppo l'uno all'altro.

A temperatura ambiente oltre il 99,99 % delle molecole del cicloesano sono nella conformazione a sedia.

Per il cicloesano, due conformazioni a sedia equivalenti possono interconvertirsi trasformando prima una sedia in una barca e poi nell'altra sedia (**inversione di anello**). Quando una sedia è convertita nell'altra, un idrogeno assiale in una sedia diventa equatoriale nell'altra e viceversa.

Se un atomo di idrogeno del cicloesano è sostituito da un gruppo alchilico, un gruppo occupa una posizione equatoriale in una sedia e una posizione assiale nell'altra sedia. Questo significa che le due conformazioni a sedia non sono più equivalenti e di uguale stabilità. Per stabilire quali delle due strutture è la più stabile si fa riferimento a un tipo di tensione sterica, chiamata **interazione assiale-assiale (diassiale)**. Tale interazione si genera tra gruppi di atomi in posizione assiale dallo stesso lato dell'anello.