

Introduzione

Group**

	1 IA 1A	2 IIA 2A											13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A	
1	1 H 1.008																		2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18	
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3 IIIB 3B	4 IVB 4B	5 VB 5B	6 VIB 6B	7 VIIB 7B	8 ----- VIII ----- 8-----	9 ----- ----- -----	10 ----- ----- -----	11 IB 1B	12 IIB 2B	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	
4	19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La ~138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.9	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 190.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.5	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)	
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac ~(227)	104 Rf (257)	105 Db (260)	106 Sg (263)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Uuu (272)	112 Uub (277)							

Lanthanide Series*

58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (147)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------

Actinide Series~

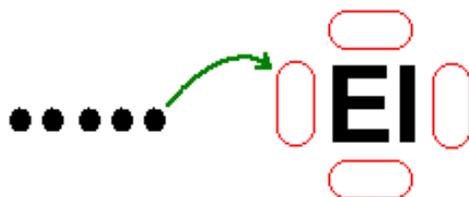
90 Th 232.0	91 Pa (231)	92 U (238)	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)
--------------------------	--------------------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------

Configurazione elettronica fondamentale degli elementi da n. atomico 1 a 18

Primo Periodo*			Secondo Periodo			Terzo Periodo			
H	1	$1s^1$	Li	3	$[\text{He}] 2s^1$	Na	11	$[\text{Ne}] 3s^1$	s^1
He	2	$1s^2$	Be	4	$[\text{He}] 2s^2$	Mg	12	$[\text{Ne}] 3s^2$	s^2
			B	5	$[\text{He}] 2s^2 2p^1$	Al	13	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	$s^2 p^1$
			C	6	$[\text{He}] 2s^2 2p^2$	Si	14	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$	$s^2 p^2$
			N	7	$[\text{He}] 2s^2 2p^3$	P	15	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	$s^2 p^3$
			O	8	$[\text{He}] 2s^2 2p^4$	S	16	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	$s^2 p^4$
			F	9	$[\text{He}] 2s^2 2p^5$	Cl	17	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	$s^2 p^5$
			Ne	10	$[\text{He}] 2s^2 2p^6$	Ar	18	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$	$s^2 p^6$

Rappresentazione a punti di Lewis della configurazione elettronica esterna degli elementi

solo elettroni del guscio esterno!!! $\bullet = e^-$
 (elettroni in orbitali **s** e **p** esterni)



1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H•							He:
Li•	Be:	•B:	•C:	•N:	•O:	•F:	•Ne:
Na•	Mg:	•Al:	•Si:	•P:	•S:	•Cl:	•Ar:

Gli elementi stabili sono quelli che possiedono una configurazione elettronica esterna costituita da 8 elettroni (2 nel caso dell'elio). Gli atomi che non possiedono tale configurazione cercano di ottenerla formando legami con altri atomi:

regola dell'ottetto

Atom	Name of element	Atomic number	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	3s
H	Hydrogen	1	↑					
He	Helium	2	↑↓					
Li	Lithium	3	↑↓	↑				
Be	Beryllium	4	↑↓	↑↓				
B	Boron	5	↑↓	↑↓	↑			
C	Carbon	6	↑↓	↑↓	↑	↑		
N	Nitrogen	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	
O	Oxygen	8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	
F	Fluorine	9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
Ne	Neon	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
Na	Sodium	11	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑

Numero di ossidazione di un elemento:

E' il numero di elettroni che un atomo di quell'elemento tende a cedere o ad acquistare in modo completo o parziale per raggiungere la configurazione dell'ottetto o altre configurazioni elettroniche esterne anch'esse stabili, ma meno di quella dell'ottetto

Tendenza al completamento dell'ottetto mediante la formazione di:

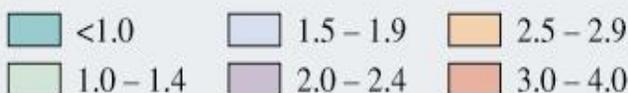
legami ionici: trasferimento netto di elettroni tra atomi

legami covalenti omopolari, polari e dativi: compartecipazione di elettroni ospitati in orbitali molecolari

Questa tendenza può essere prevista sulla base di valori di elettronegatività

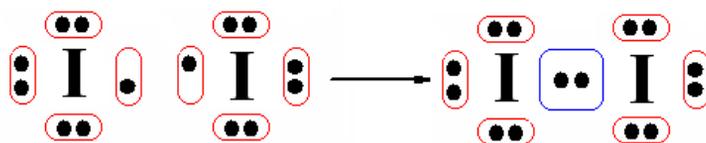
Tabella 1.5 Valori di elettronegatività di alcuni atomi (Scala di Pauling)

1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A		
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0		
Na 0.9	Mg 1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B					1B	2B	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8		
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5		
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2		



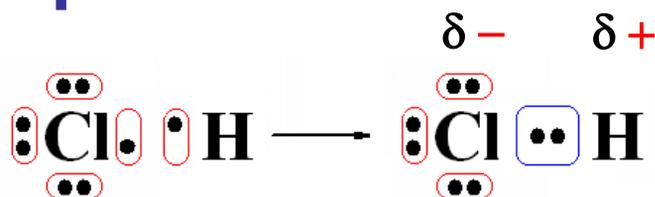
legami covalenti omopolari:

$\Delta\text{Elettr.} < 0.5$



legami covalenti polari:

$0.5 < \Delta\text{Elettr.} < 1.9$



legami ionici:

$1.9 < \Delta\text{Elettr.}$

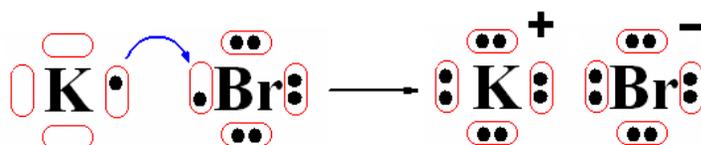


Tabella 1.7 Valori medi di momento dipolare di legame per una serie di legami covalenti

Legame	Dipolo di legame (D)	Legame	Dipolo di legame (D)	Legame	Dipolo di legame (D)
\longleftrightarrow		\longleftrightarrow		\longleftrightarrow	
H—C	0.3	C—F	1.4	C—O	0.7
H—N	1.3	C—Cl	1.5	C=O	2.3
H—O	1.5	C—Br	1.4	C—N	0.2
H—S	0.7	C—I	1.2	C≡N	3.5

Legame	Differenza di elettronegatività	Tipo di interazione
(a) O—H	$3.5 - 2.1 = 1.4$	Covalente polare
(b) N—H	$3.0 - 2.1 = 0.9$	Covalente polare
(c) K—Br	$2.8 - 0.8 = 2.0$	Formazione di ioni
(d) C—Mg	$2.5 - 1.2 = 1.3$	Covalente polare

Dipolo di legame

In un legame polare sui due atomi è localizzata una carica elettrica parziale di segno opposto

momento di dipolo (D) = $m = q \times d$

(q) : quantità di carica sugli atomi

(d) : distanza tra le due cariche



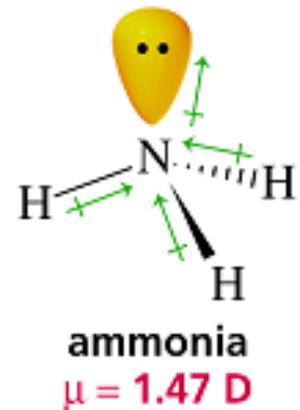
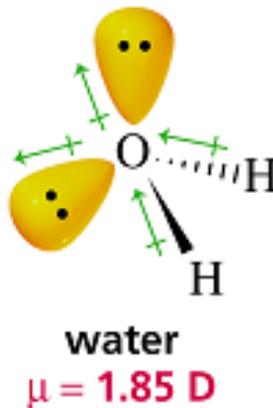
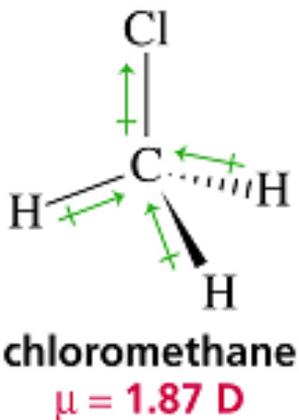
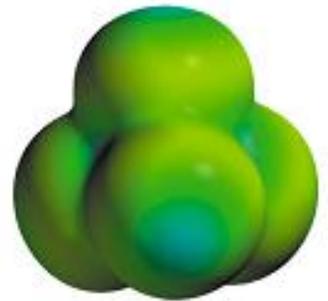
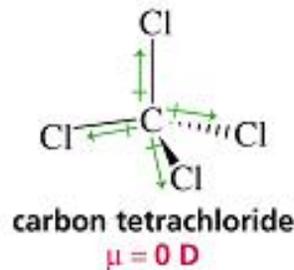
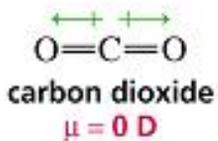
E' schematizzato per mezzo di una freccia diretta dalla carica positiva verso quella negativa

Table 1.4 The Dipole Moments of Some Commonly Encountered Bonds

Bond	Dipole moment (D)	Bond	Dipole moment (D)
H—C	0.4	C—C	0
H—N	1.3	C—N	0.2
H—O	1.5	C—O	0.7
H—F	1.7	C—F	1.6
H—Cl	1.1	C—Cl	1.5
H—Br	0.8	C—Br	1.4
H—I	0.4	C—I	1.2

Momento dipolare molecolare

E' il risultato della somma vettoriale dei singoli dipoli locali presenti nella molecola. In alcuni casi, per motivi di simmetria, il momento di dipolo molecolare può essere nullo anche in presenza di forti dipoli di legame.



Conoscenza della struttura di una molecola

Costituzione

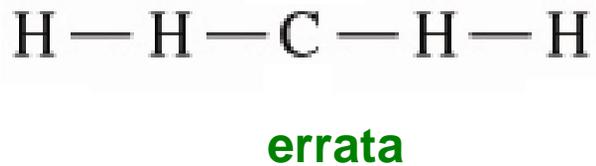
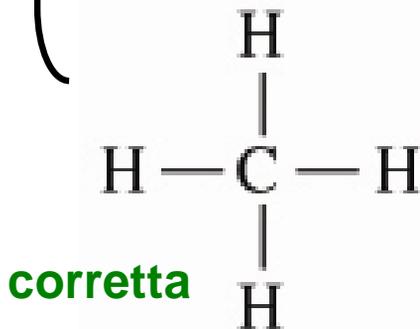
Formula bruta

Conoscenza del tipo e del numero di atomi che costituisce la singola molecola



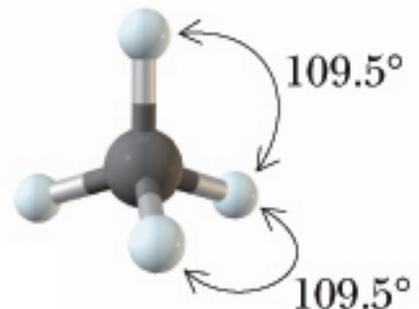
Connettività atomica

Conoscenza dell'ordine con il quale gli atomi sono legati gli uni agli altri



Stereochimica

Conoscenza della geometria dettagliata con la quale gli atomi sono disposti nello spazio



Strutture di Lewis

1. Rispettando la connettività già nota affiancare tra loro gli atomi che costituiscono la molecola, rappresentandoli con il simbolismo a punti di Lewis;
2. ogni coppia di elettroni condivisa fra due atomi verrà rappresentata da una linea tra gli atomi mentre ogni coppia di elettroni non condivisa verrà rappresentata con una coppia di punti

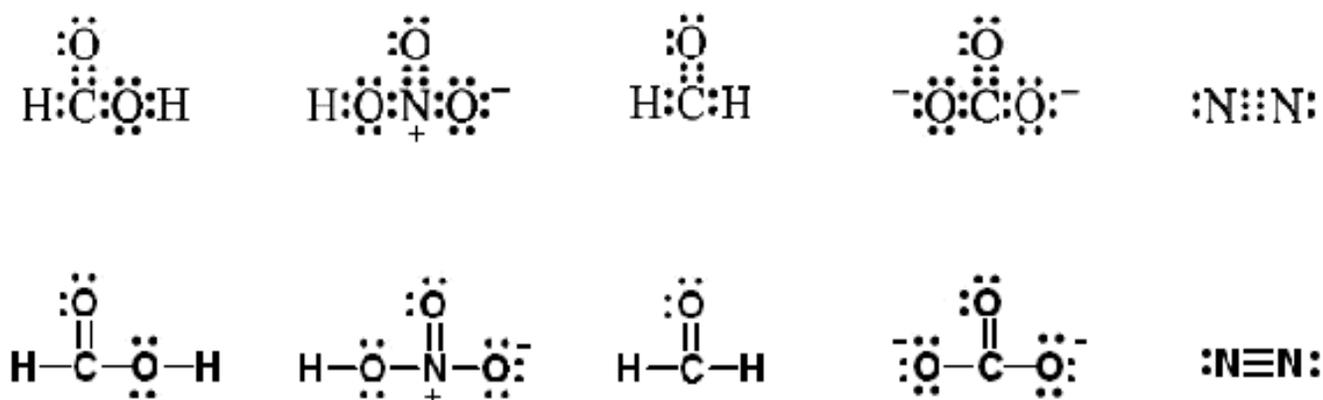


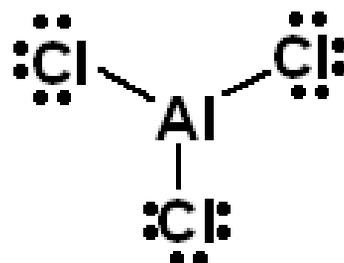
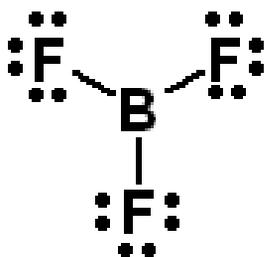
Tabella 1.8 Strutture di Lewis di alcuni composti*

$\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}-\text{H}$ H_2O (8) Acqua	$\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}}-\text{H}$ NH_3 (8) Ammoniaca	$\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$ CH_4 (8) Metano	$\text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}$ HCl (8) Cloruro di idrogeno (Acido cloridrico)
$\text{H} \quad \text{H}$ $\diagdown \quad \diagup$ $\text{C}=\text{C}$ $\diagup \quad \diagdown$ $\text{H} \quad \text{H}$ C_2H_4 (12) Etilene	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ C_2H_2 (10) Acetilene	H \diagdown $\text{C}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ \diagup H CH_2O (12) Formaldeide	$\text{H} \quad \text{H}$ $\diagdown \quad \diagup$ $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ $\text{O}=\text{C}$ $\diagup \quad \diagdown$ $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ H_2CO_3 (24) Acido carbonico

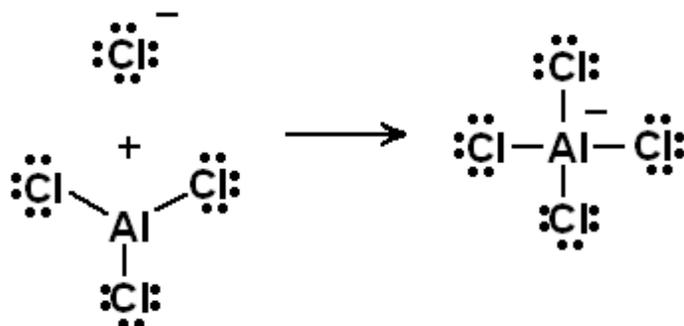
*Il numero degli elettroni di valenza è indicato fra parentesi.

Eccezioni alla regola dell'ottetto evidenziabili nelle rappresentazioni strutturali di Lewis

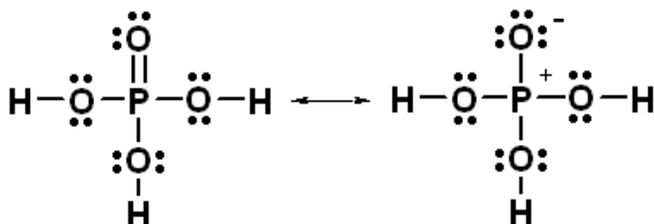
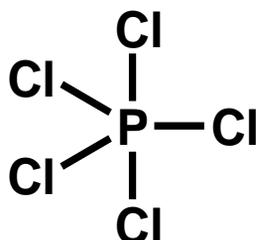
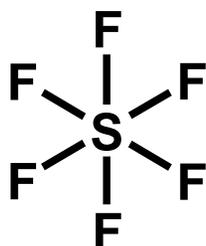
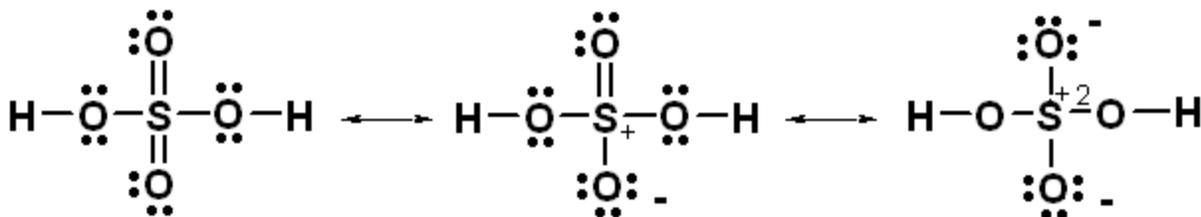
Composti contenenti elementi del 3 gruppo A



Nelle due strutture di Lewis boro e fluoro sono privi di ottetto, avendo solo 6 elettroni sul guscio di valenza. Pertanto questi composti hanno spiccata tendenza a reagire ulteriormente

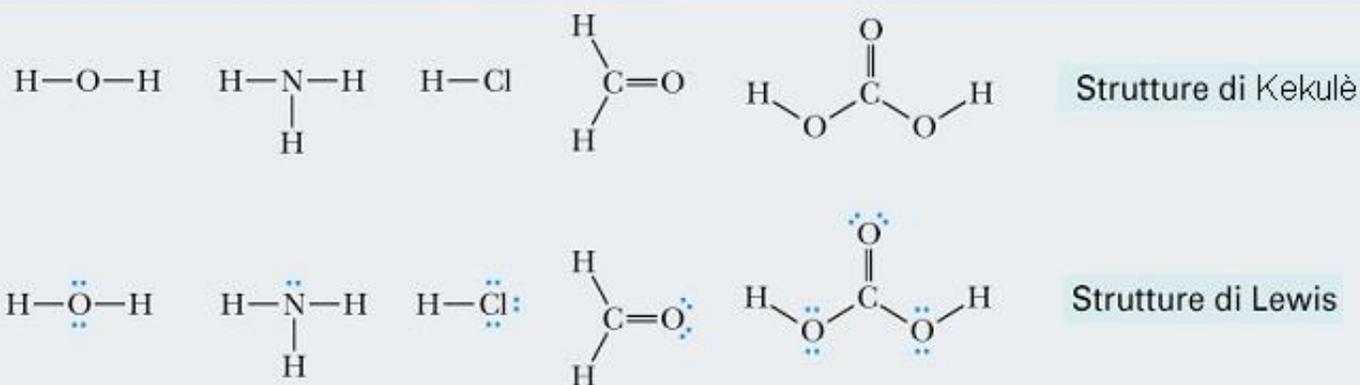


Composti contenenti elementi del 3 periodo.
Esempi di ottetto espanso



In chimica organica è molto frequente ricorrere all'uso di formule di struttura del tutto simili a quelle di Lewis ma prive delle indicazioni sulla presenza di elettroni di non legame (assenza di lone pairs sugli eteroatomi).

Questo tipo di rappresentazione è detta **struttura di Kekulé**



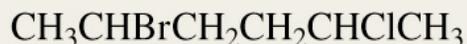
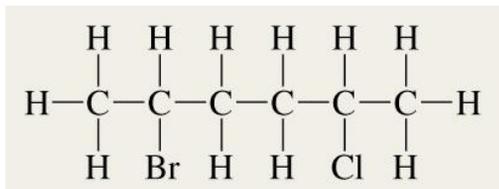
Le strutture di Lewis sono particolarmente utili da rappresentare quando debbano essere utilizzate per la scrittura di forme risonanti o per evidenziare il tipo di interazione possibile tra molecola analizzata e altre specie:

1. formazione di legami a idrogeno
2. reazioni acido-base
3. reazioni nucleofilo-elettrofilo.

Corrispondenza tra strutture di Lewis e strutture condensate

Da struttura di Lewis a struttura condensata

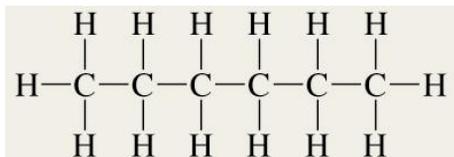
Gli atomi legati al carbonio sono riportati alla sua destra.



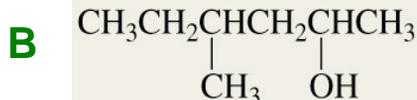
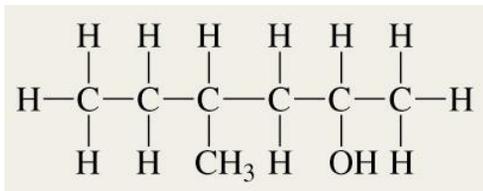
Atomi diversi da H possono anche essere scritti con legami rappresentati in forma esplicita



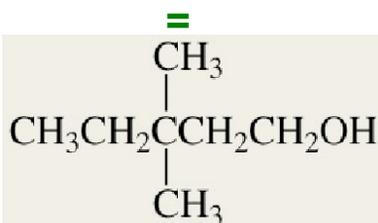
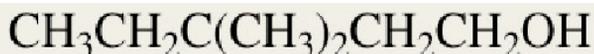
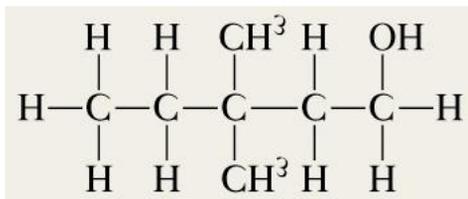
Unità CH_2 ripetute n volte possono essere scritte in modo contratto riportandole in parentesi, con un indice pari ad n



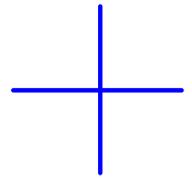
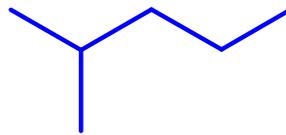
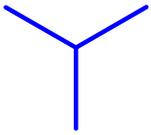
Gruppi legati al carbonio possono essere riportati in parentesi alla sua destra (caso A), oppure essere scritti con legami rappresentati in forma esplicita (caso B).



Gruppi legati al carbonio situati alla estrema destra della formula non sono riportati in parentesi.

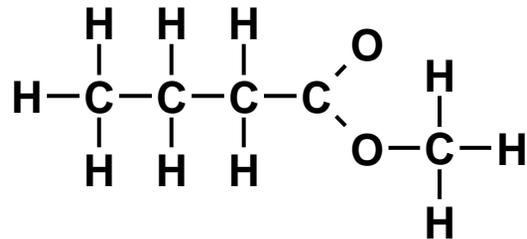


Formule **linea-angolo**: ogni **vertice** e **termine di linea** corrispondono ad un **C**, mentre **gli atomi di H sono sott'intesi**, in numero tale da completare la tetravalenza degli atomi di C

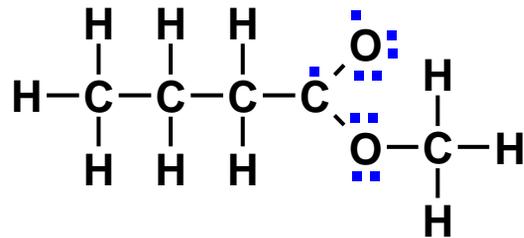


Da struttura condensata a struttura di Lewis

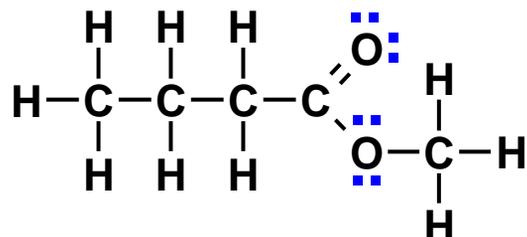
1. Unire tutti gli atomi con dei legami semplici



2. Per ogni atomo contare gli elettroni impegnati nei legami semplici, poi aggiungere quelli che mancano per arrivare alla corrispondente configurazione elettronica esterna

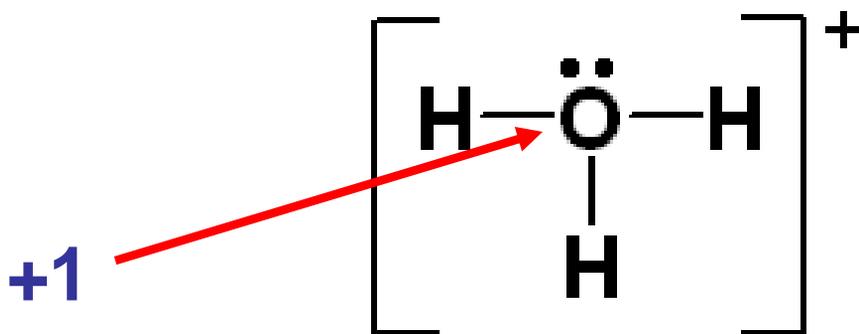


3. Aggiungere legami multipli tra atomi adiacenti che presentano elettroni spaiati. Disegnare gli eventuali elettroni spaiati presenti su uno stesso atomo come doppietti.

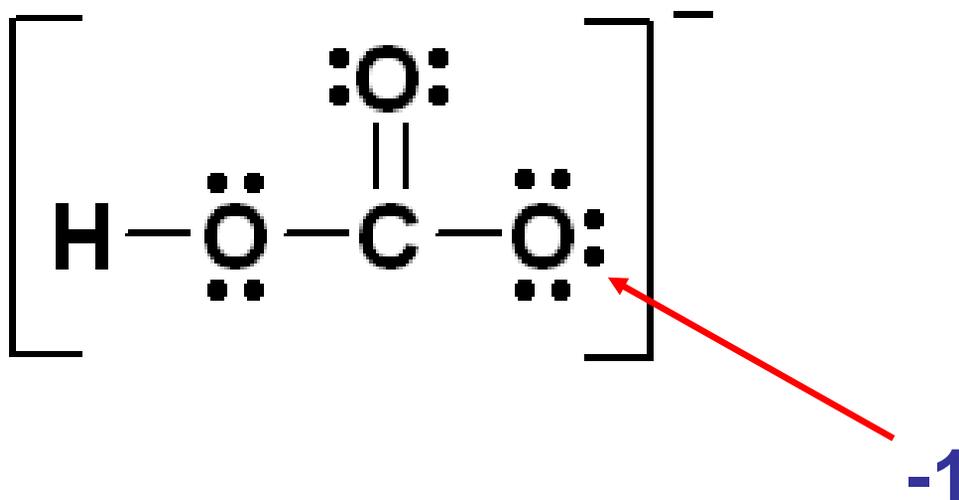


Determinazione della carica formale degli atomi

Carica formale = numero elettroni di valenza dell'atomo libero – (numero di elettroni non impegnati in legami + numero di legami formati)



$$6 - (2 + 3) = +1$$

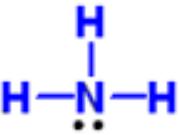
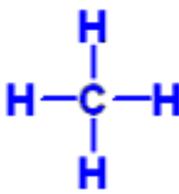
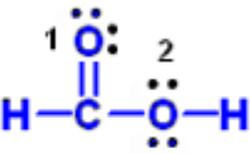
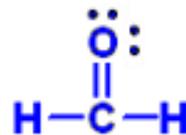
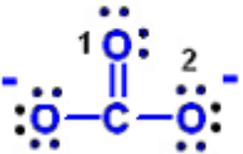
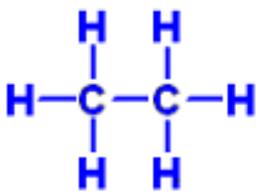


$$6 - (6 + 1) = -1$$

Determinazione del numero di ossidazione degli elementi nei composti organici

Definizione: Il numero di ossidazione di un atomo in un composto organico corrisponde all'ipotetica carica che quell'atomo assumerebbe trasferendo gli elettroni implicati in ogni suo legame di volta in volta verso l'elemento più elettronegativo.

Naturalmente, gli elettroni coinvolti in un legame tra atomi dello stesso elemento non vanno trasferiti e quindi non contribuiscono alla determinazione della carica.

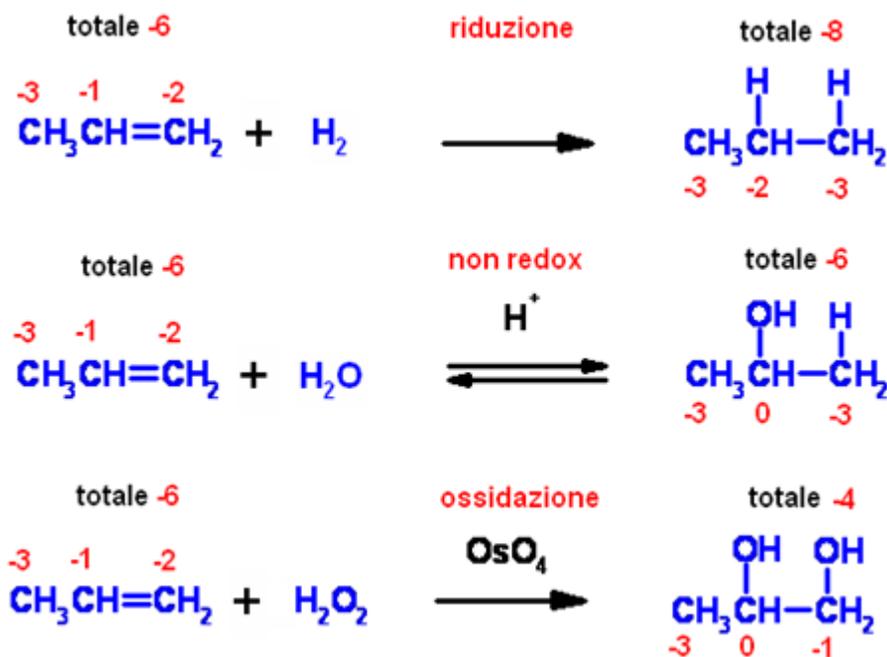
		n.o.
	H	+1
	N	-3
	H	+1
	C	-4
	O ₁	-2
	O ₂	-2
	C	+2
	H	+1
	O	-2
	C	0
	H	+1
	O ₁	-2
	O ₂	-2
	C	+4
	H	+1
	C	-3

Riconoscimento di reazioni di ossido-riduzione

Questa informazione può essere ottenuta in due modi:

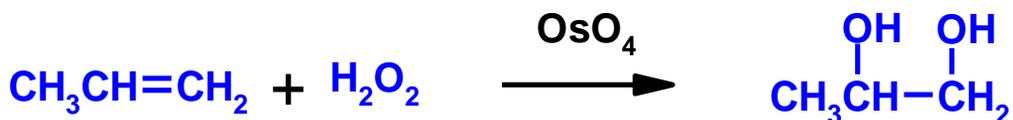
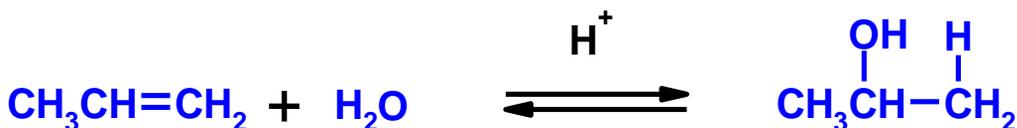
1. Comparando la somma dei numeri di ossidazione degli atomi di carbonio dei composti organici coinvolti nella reazione prima e dopo la trasformazione ;
2. bilanciando sotto il profilo sia delle masse che delle cariche la semireazione del processo chimico da analizzare.

1° Metodo

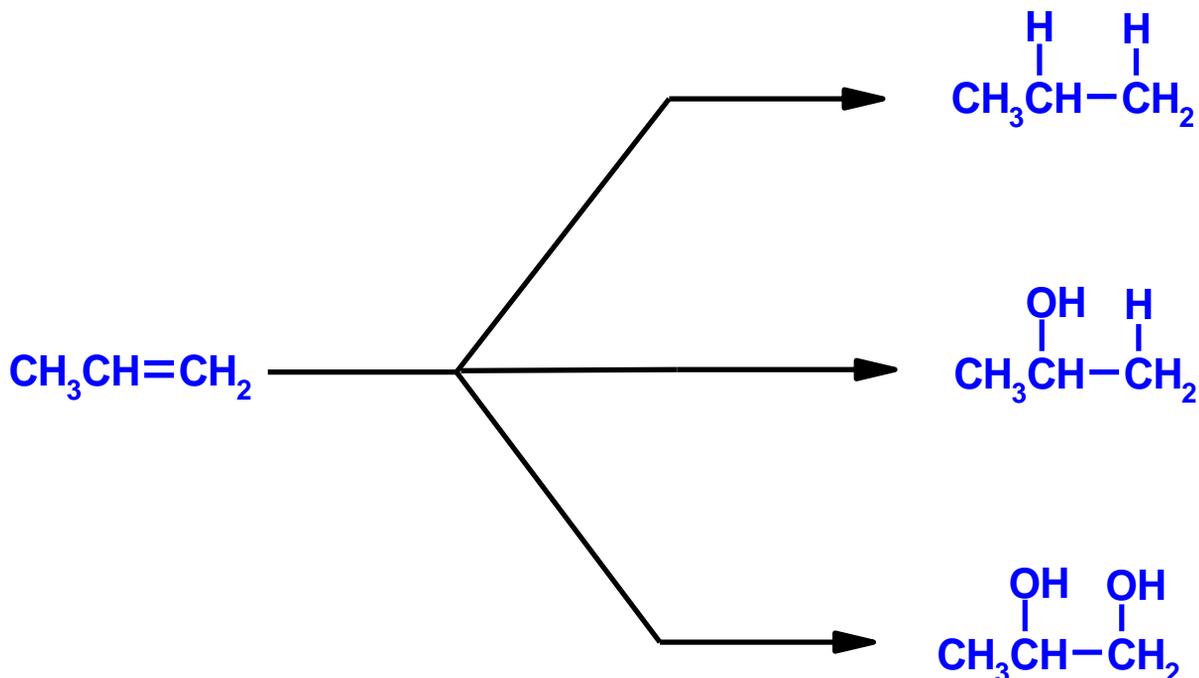


2° Metodo

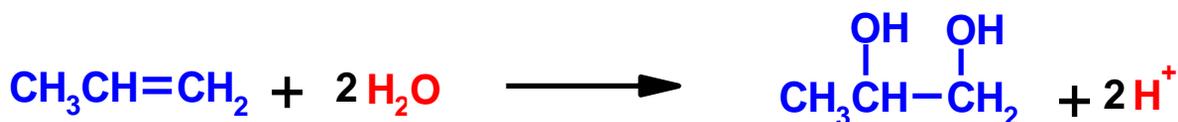
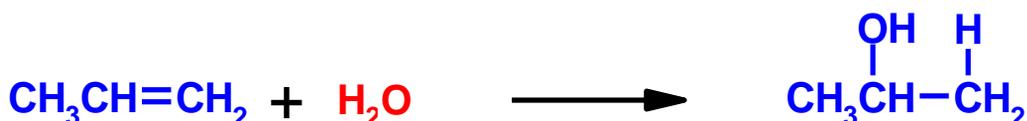
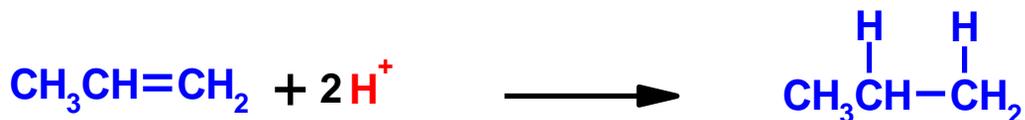
Reazioni scritte in forma completa



1) A partire dalle reazioni complete scrivere le corrispondenti semireazioni non bilanciate coinvolgenti il/i reagente/i e il/i prodotto/i sotto analisi



2) Bilanciare le semireazioni aggiungendo il necessario numero di atomi ai due lati della equazione: per bilanciare gli atomi di ossigeno usare H₂O, per bilanciare atomi di idrogeno H⁺.



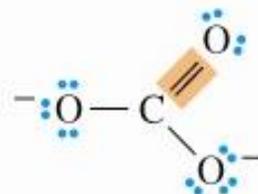
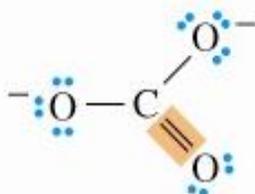
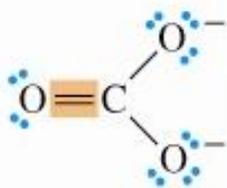
3) Bilanciare le cariche aggiungendo il necessario numero di elettroni al giusto lato della equazione.



Risonanza

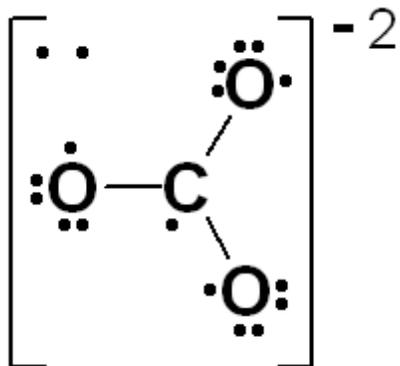
La teoria della risonanza nasce per descrivere le reali proprietà strutturali di una molecola o ione utilizzando semplici formule di Lewis.

Tre formule di Lewis per lo ione carbonato.

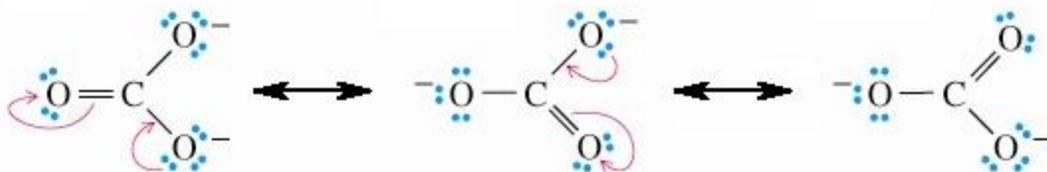


Proprietà reali dello ione carbonato:

1. lunghezze dei legami C-O tutte uguali;
2. Carica equamente distribuita sui 3 atomi di ossigeno

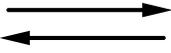


Formule di Lewis (strutture limite) che, prese in considerazione contemporaneamente, permettono di rappresentare le reali proprietà dello ione carbonato



Simbologia usata

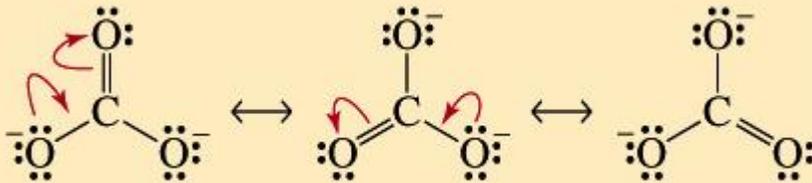


Doppia freccia usata per separare tra loro formule limite. Da non confondere con 

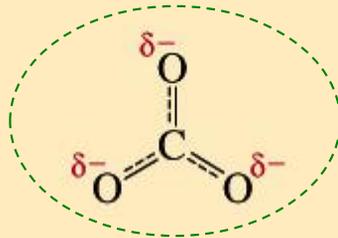


Freccia curva usata per indicare come la struttura limite su cui è disegnata verrà convertita nella successiva attraverso lo spostamento di una coppia di elettroni.

Es.1

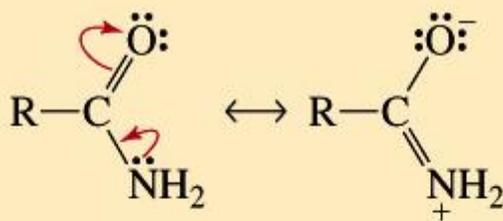


strutture limite

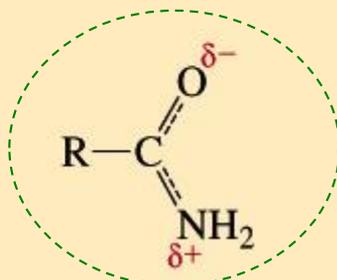


Ibrido di risonanza

Es.2



strutture limite



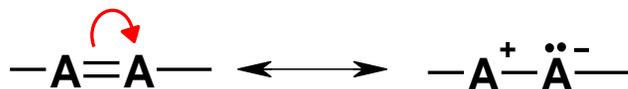
Ibrido di risonanza

Regole per scrivere strutture di risonanza valide

- 1. Tutte le variazioni devono riguardare solo la posizione degli elettroni: il numero di elettroni di valenza deve rimanere costante**
- 2. E possibile spostare solo elettroni π o lone-pair**
- 3. nessun atomo di elementi del secondo periodo può avere più di 8 elettroni nel guscio di valenza (2 nel caso dell'idrogeno). Nel caso di elementi del terzo periodo il numero di elettroni di valenza può arrivare ad un massimo di 12 (es. S)**
- 4. Tutte le strutture limite devono avere lo stesso numero di elettroni appaiati e spaiati**

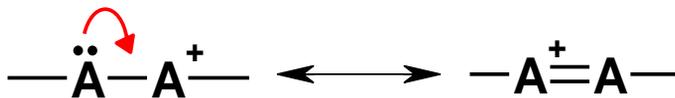
Lo spostamento di elettroni può avvenire:

1. Come scissione eterolitica di un doppio legame:



2. Da un atomo (lone-pair) verso:

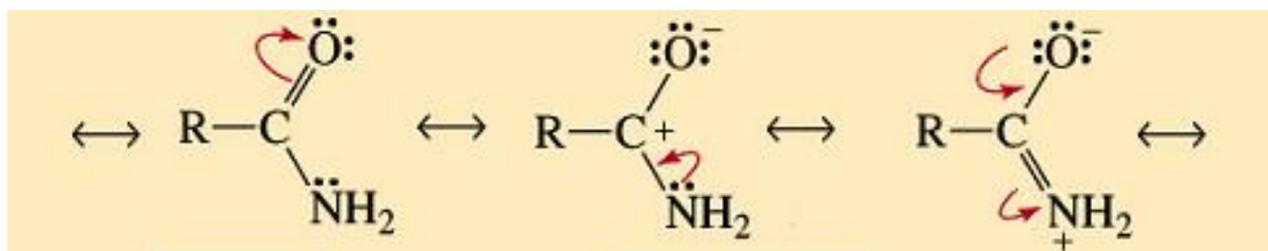
una carica positiva



un legame π

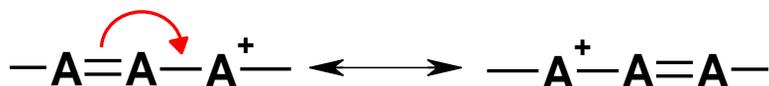


distanziati da non più di un legame σ .

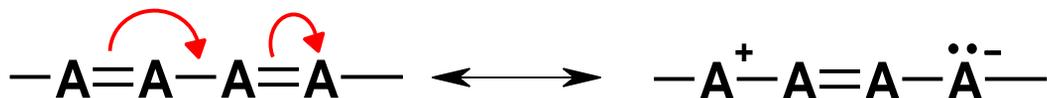


3. Da elettroni π verso:

una carica positiva (**a**);

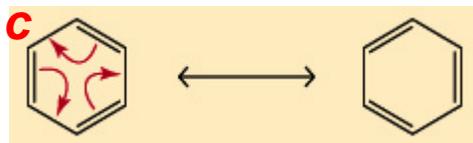
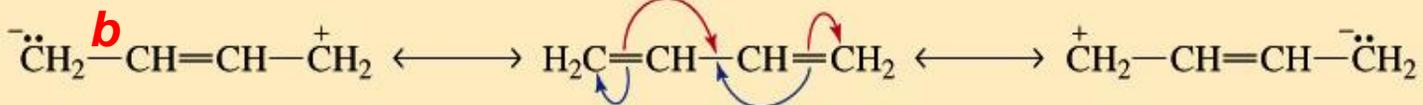
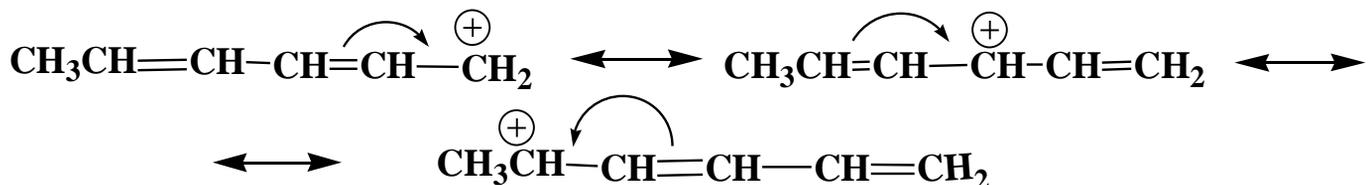


un legame π (esempi **b** e **c**)



distanziati da non più un legame σ

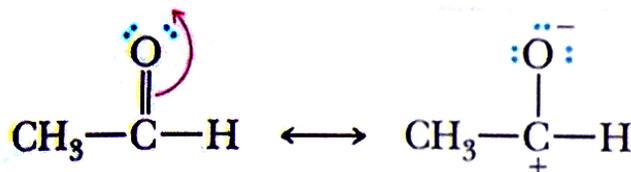
a



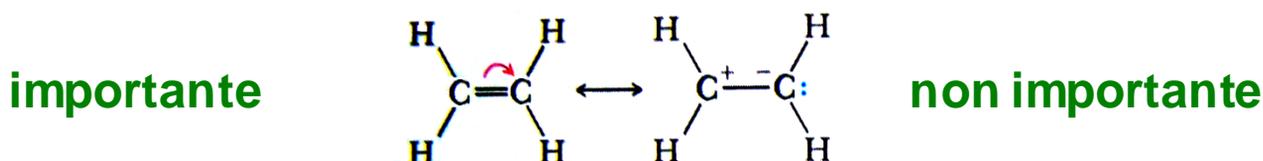
Importanza relativa delle strutture limite

Fattori che riducono la stabilità di una formula limite

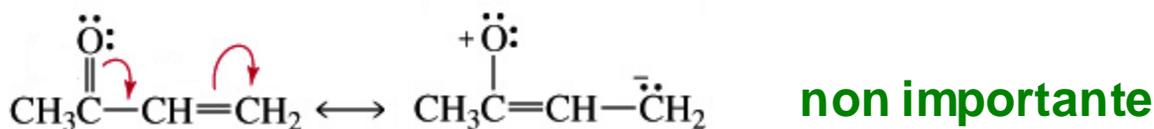
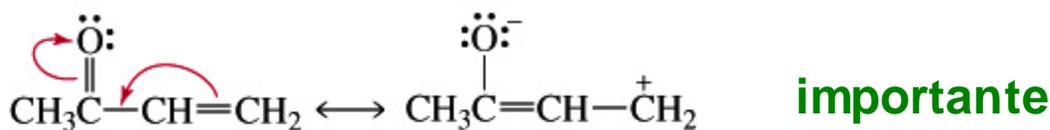
1. Atomi con ottetto incompleto



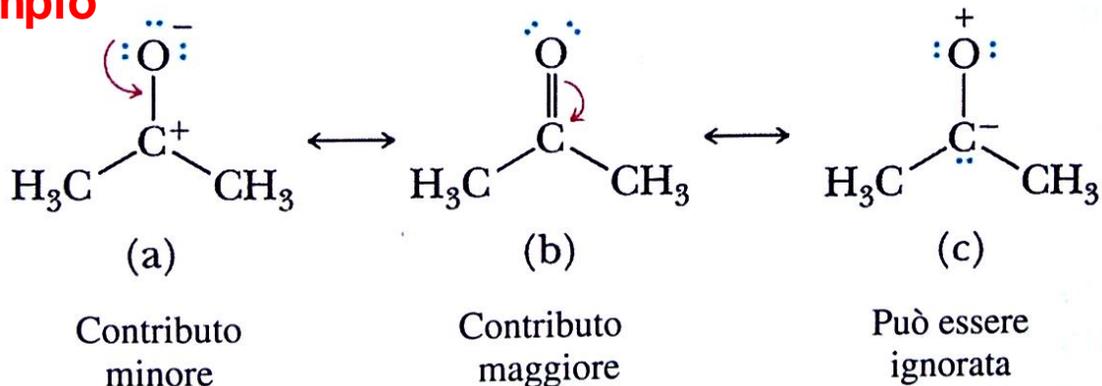
2. Separazioni di carica



3. Carica negativa che non è sull'elemento più elettronegativo



Esempio



Proprietà strutturali ed energetiche delle molecole

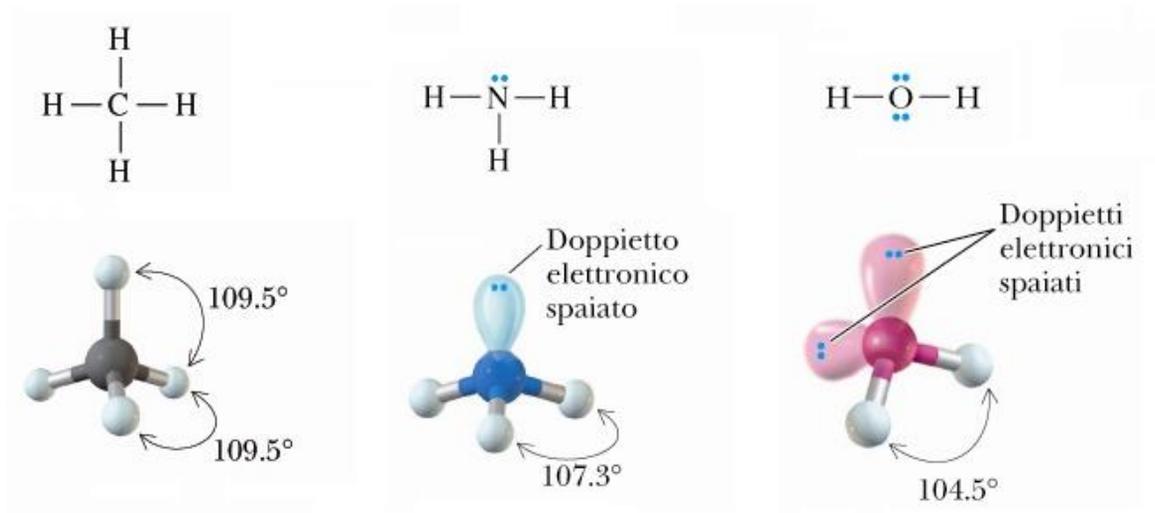
Geometria

La previsione della stereochimica di una molecola può essere ottenuta utilizzando il modello della repulsione delle coppie elettroniche del guscio di valenza.

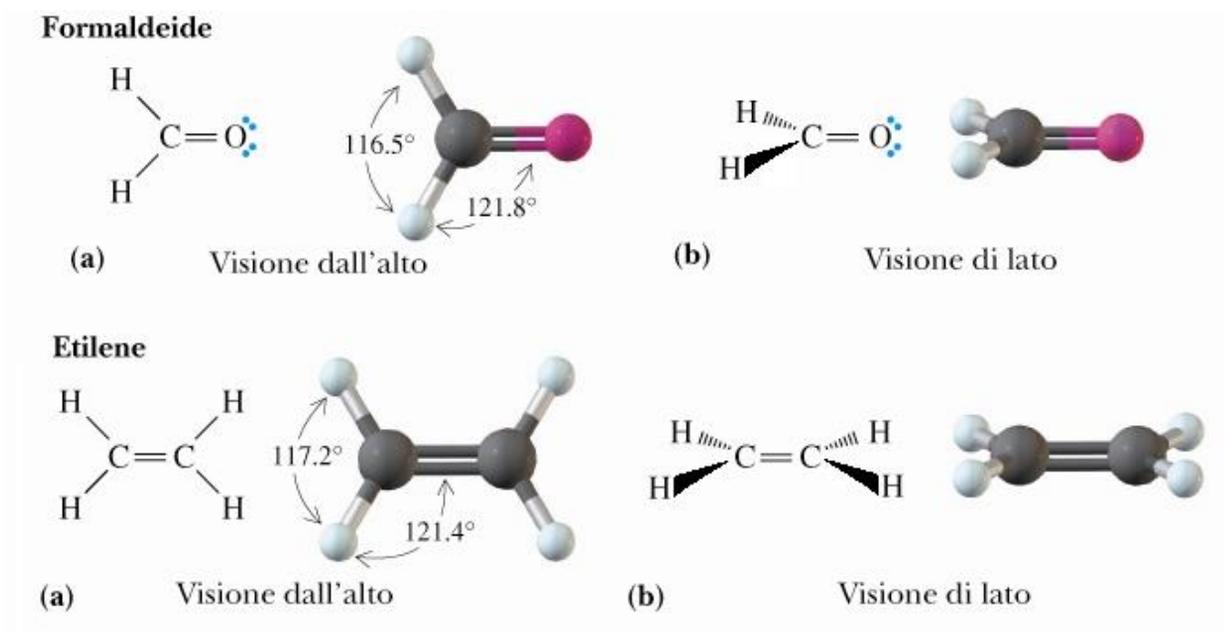
(Valence-Shell Electron-Pair Repulsion)
VSEPR

Ogni atomo è circondato da un guscio esterno di elettroni di valenza, sia in forma libera che condivisa, che creano regioni dello spazio cariche negativamente. Poiché tali regioni si respingono queste si disporranno tra loro in modo da risultare alla massima distanza possibile

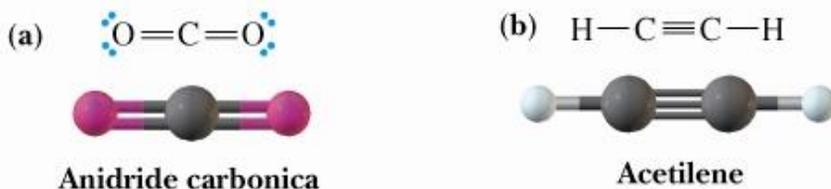
4 zone di carica elettronica intorno all'atomo: disposizione tetraedrica delle zone con angoli prossimi a 109.5°



3 zone di carica elettronica intorno all'atomo: disposizione trigonale planare delle zone, con angoli prossimi a 120°



2 zone di carica elettronica intorno all'atomo: disposizione digonale lineare delle zone, con angoli di 180°

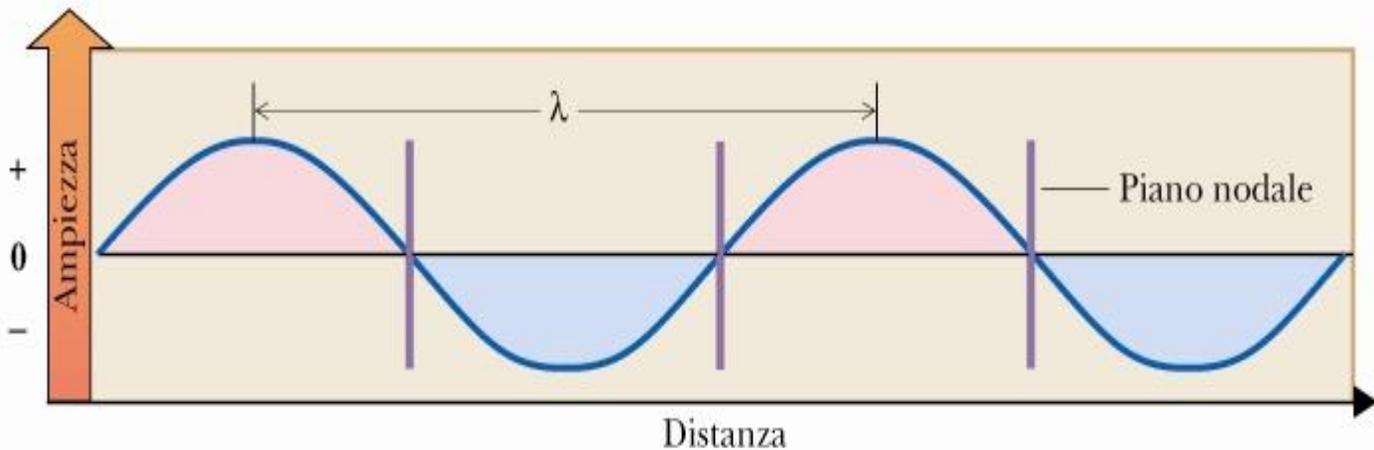


Geometria e stabilità energetica

Informazioni dettagliate sulla geometria e stabilità energetica delle molecole possono essere ottenute con calcoli quantistici.

Ad ogni entità materiale in movimento è associato un comportamento ondulatorio: binomio onda-particella. Le proprietà di tali onde sono definite dalla relazione di De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$



L'equazione matematica che descrive l'onda associata ad una particella in movimento è nota con il termine di **funzione d'onda** ed è comunemente

indicata con il simbolo ψ

Pertanto anche ad una molecola è associata una funzione d'onda.

La funzione d'onda molecolare Ψ_{mol} può essere considerata la versione virtuale (matematica) della molecola materiale

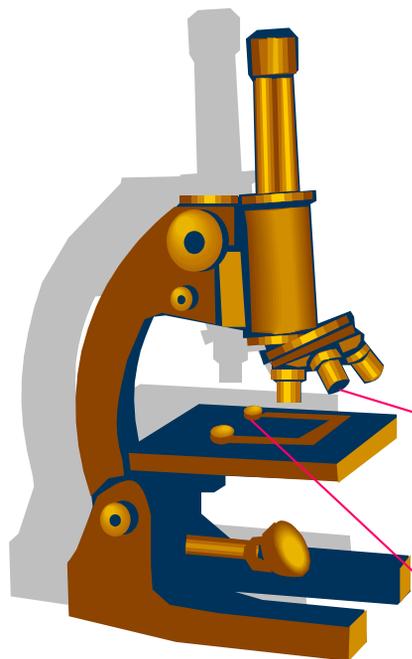
Ψ_{mol} può essere determinata risolvendo l'equazione di Schrodinger (equazione differenziale agli autovalori) :

$$\bar{H} \Psi_{mol} = \bar{E} \cdot \Psi_{mol}$$

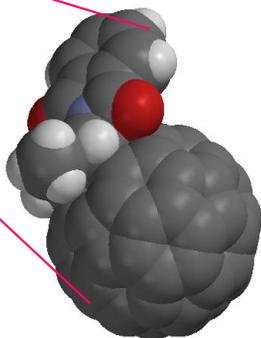
Ψ_{mol} = funzione matematica cercata (funzione d'onda molecolare)

\bar{H} = operatore matematico dell'energia (Hamiltoniano)

\bar{E} = energia associata al sistema in stato stazionario

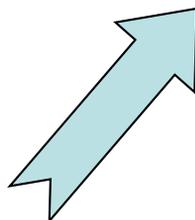


Strumento di
misura



Molecola oggetto dello
studio

Proprietà misurata:
energia, ecc.



$$\bar{O} \Psi_{mol} = \bar{P} \cdot \Psi_{mol}$$

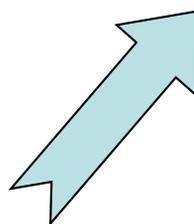
\bar{O}

Operatore
matematico
(p.e. H,
Hamiltoniano)

Ψ_{mol}

funzione d'onda
molecolare

Proprietà calcolata:
energia, ecc.



Il sistema fisico rappresentato da una molecola è troppo complesso perché l'equazione di Schrödinger possa essere risolta in modo esatto.

Ψ_{mol} può essere determinata solo in modo approssimato.

Occorre allora introdurre delle semplificazioni (approssimazioni) che riducano la complessità matematica del problema.

- 1. approssimazione di Born–Oppenheimer**
- 2. approssimazione di Hartree - Fock**
- 3. approssimazione LCAO**

Approssimazione di Born - Oppenheimer

Il moto degli **elettroni** e quello dei **nuclei** sono considerati indipendenti

$$\bar{H} \cdot \Psi_{\text{mol}} = \bar{E}_{\text{mol}} \cdot \Psi_{\text{mol}}$$

$$\Psi_{\text{mol}} = \Psi_{\text{el}} \cdot \Psi_{\text{nucl}}$$

$$\bar{H} \cdot \Psi_{\text{el}} = \bar{E}_{\text{el}} \cdot \Psi_{\text{el}}$$

$$\bar{H} \cdot \Psi_{\text{nucl}} = \bar{E}_{\text{nucl}} \cdot \Psi_{\text{nucl}}$$

Ψ_{nucl} risulta definita se sono note le coordinate atomiche

Ψ_{el} deve essere determinata

L'energia strutturale \bar{E}_{mol} del sistema sarà:

$$\bar{E}_{\text{mol}} = \bar{E}_{\text{el}} + \bar{E}_{\text{nucl}}$$

Approssimazione di Hartree - Fock

La funzione d'onda poli-elettronica Ψ_{el} è ottenuta dal prodotto di funzioni d'onda mono-elettroniche che descrivono il moto di un singolo elettrone all'interno di un determinato orbitale molecolare (OM)

$$\Psi_{el} = \Psi_{OM1} \cdot \Psi_{OM2} \cdot \Psi_{OM3} \cdot \dots \cdot \Psi_{OMn}$$

n è il numero di orbitali molecolari occupati dagli elettroni nella molecola.

Un orbitale molecolare è una zona di spazio in stretta prossimità di due o più nuclei atomici nella quale vi è una elevata probabilità di trovare l'elettrone di legame (al massimo 2, ma in questo caso caratterizzati da spin opposto).

Approssimazione LCAO

(Linear Combination of Atomic Orbitals)

Definisce un orbitale molecolare come il risultato della sovrapposizione di due o più orbitali atomici ϕ_j (cioè come somma algebrica di funzioni d'onda atomiche di tipo s, p, d, f).

$$\Psi_{\text{OMi}} = i\mathbf{c}_1 \cdot \phi_1 + i\mathbf{c}_2 \cdot \phi_2 + \dots + i\mathbf{c}_k \cdot \phi_k$$

\mathbf{C}_k = coefficiente atomico che determina il grado di partecipazione di ogni orbitale atomico ϕ_k alla combinazione lineare

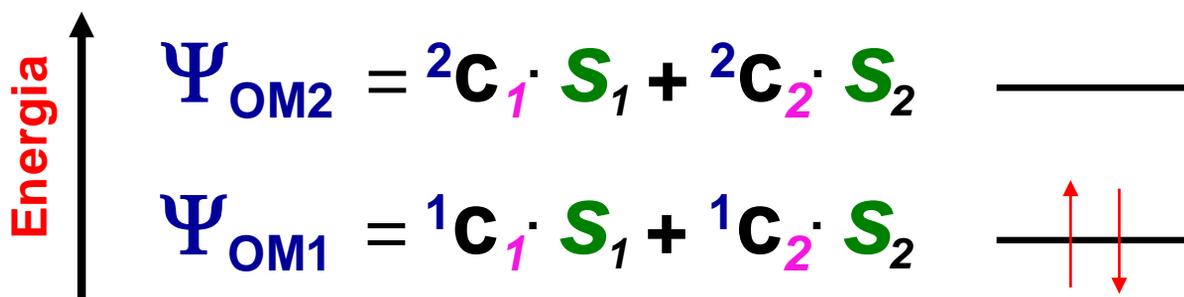
Combinando n orbitali atomici si otterranno n orbitali molecolari

I coefficienti atomici sono determinati con il metodo variazionale che consiste nel rendere minima l'energia elettronica E_{el} :

$$E_{el} = \frac{\int_{\tau} \psi_{el}^* H \psi_{el} d\tau}{\int_{\tau} \psi_{el}^* \psi_{el} d\tau}$$

Esempio 1: molecola di idrogeno H₂

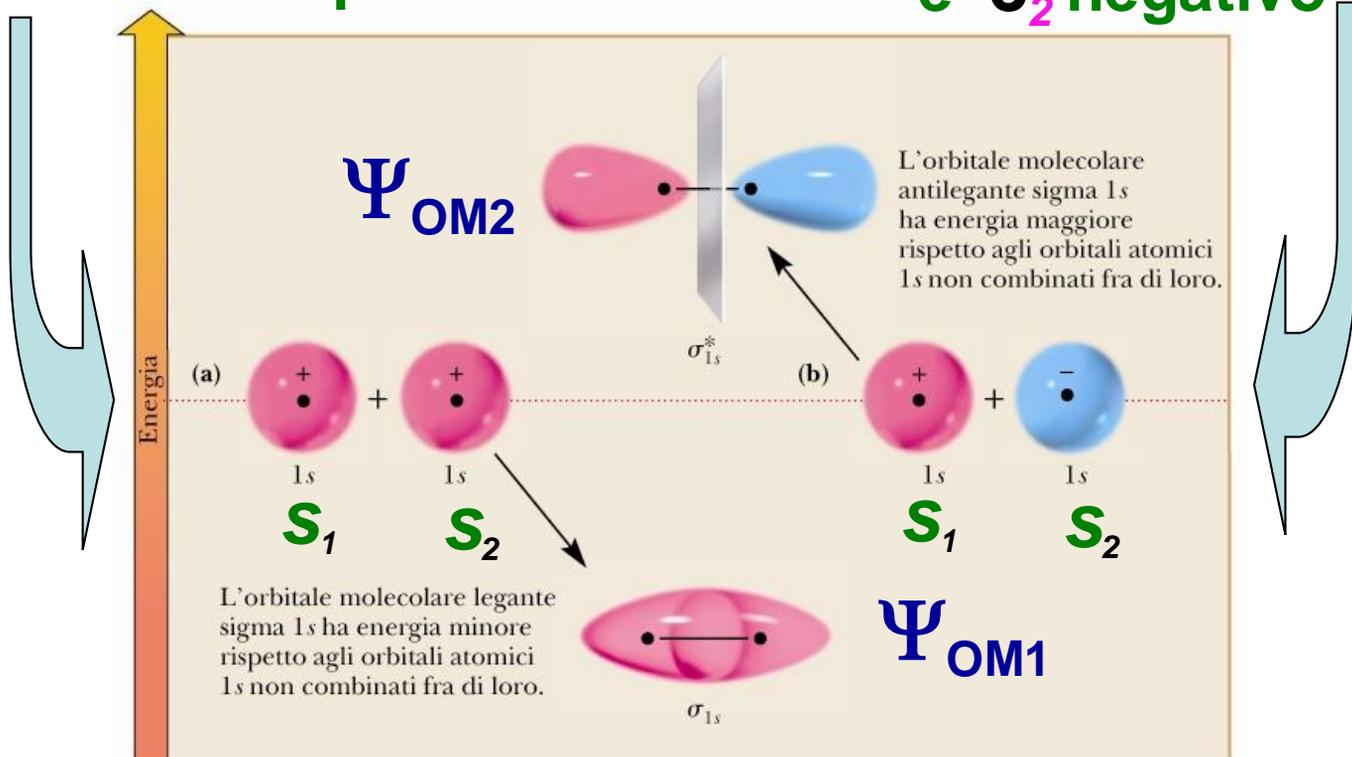
2 orbitali atomici di tipo s si combinano per formare 2 orbitali molecolari di tipo σ (densità elettronica localizzata tra i nuclei)



Nelle formule dei due orbitali molecolari cambiano solo i valori dei coefficienti atomici:

1c_1 e 1c_2
entrambi positivi

2c_1 positivo
e 2c_2 negativo



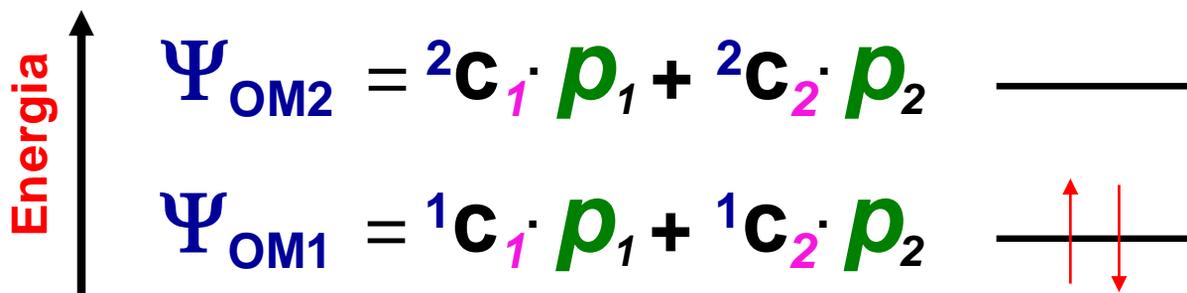
Metodo di Huckel

Il calcolo degli orbitali molecolari Ψ_{OMi} è condotto considerando solo la sovrapposizione di orbitali atomici p in sistemi molecolari in cui sono presenti uno o più doppi legami (formazione di orbitali molecolari π generalizzati).

In questi casi gli elettroni impegnati nei legami σ vengono trascurati perché considerati meno importanti nel descrivere la reattività del sistema ($E_{\pi} > E_{\sigma}$). In tal modo i calcoli risultano notevolmente semplificati

Esempio 2: orbitale molecolare π

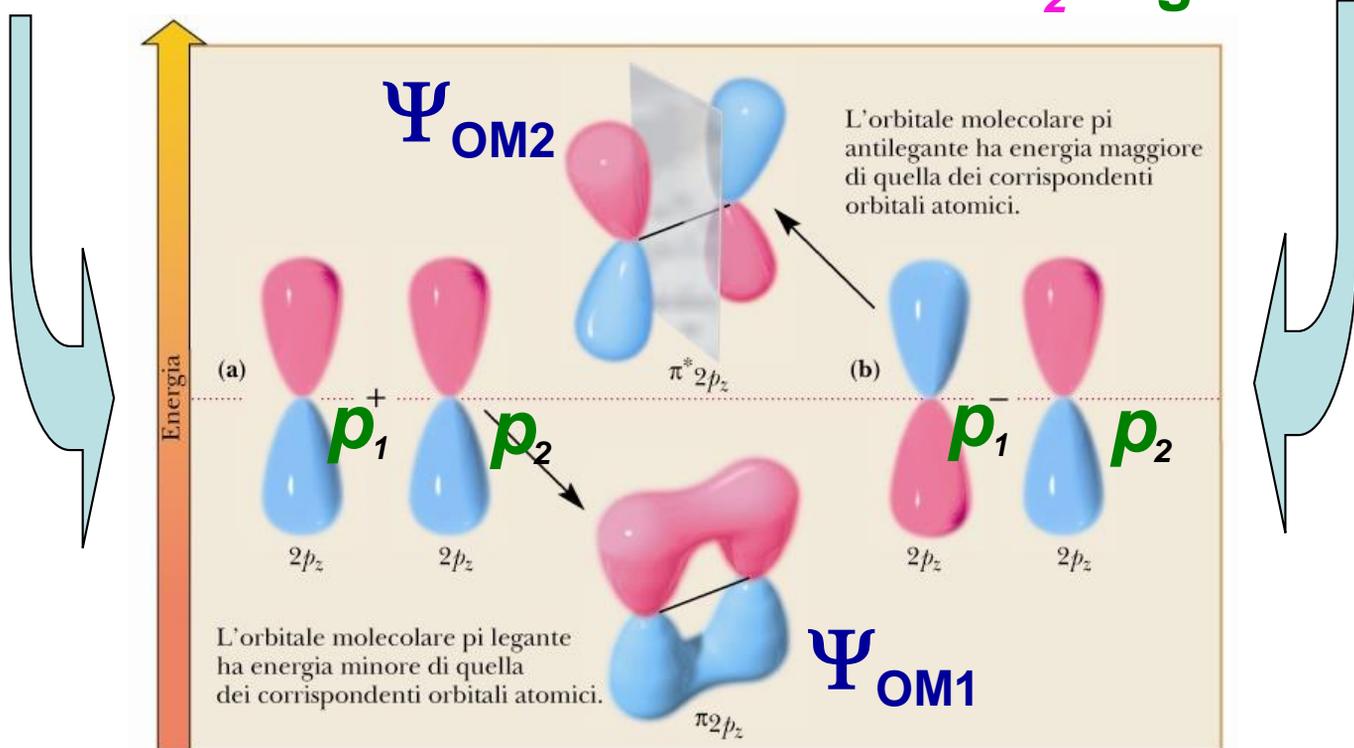
2 orbitali atomici di tipo p si combinano per formare 2 orbitali molecolari di tipo π (densità elettronica concentrata sopra e sotto l'asse internucleare)



Nelle formule dei due orbitali molecolari cambiano solo i valori dei coefficienti atomici:

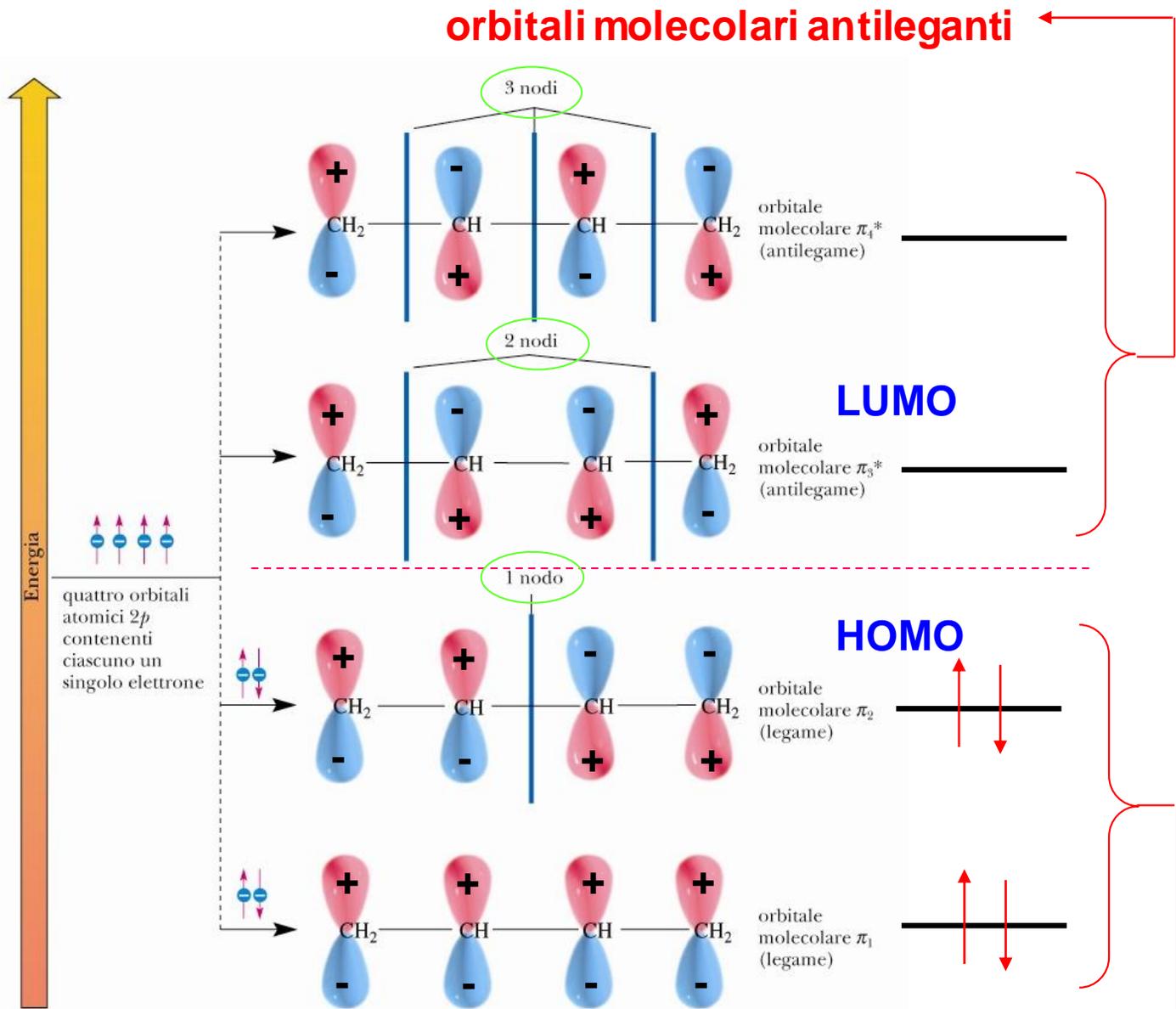
1c_1 e 1c_2
entrambi positivi

2c_1 positivo
e 2c_2 negativo

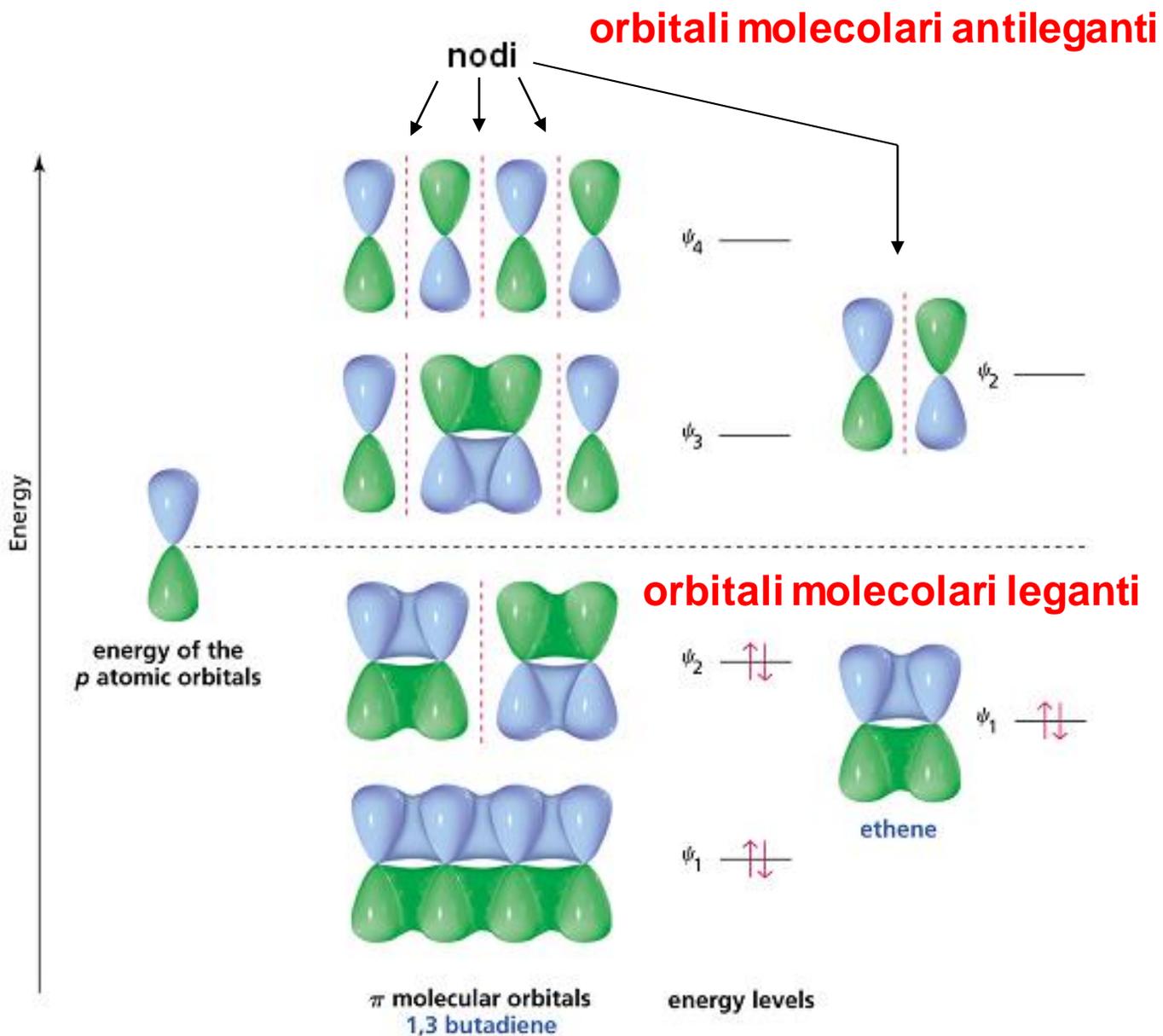


Esempio 3: orbitali molecolari π del 1,3-butadiene $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

4 orbitali atomici di tipo p si combinano per formare 4 orbitali molecolari π generalizzati



orbitali molecolari leganti

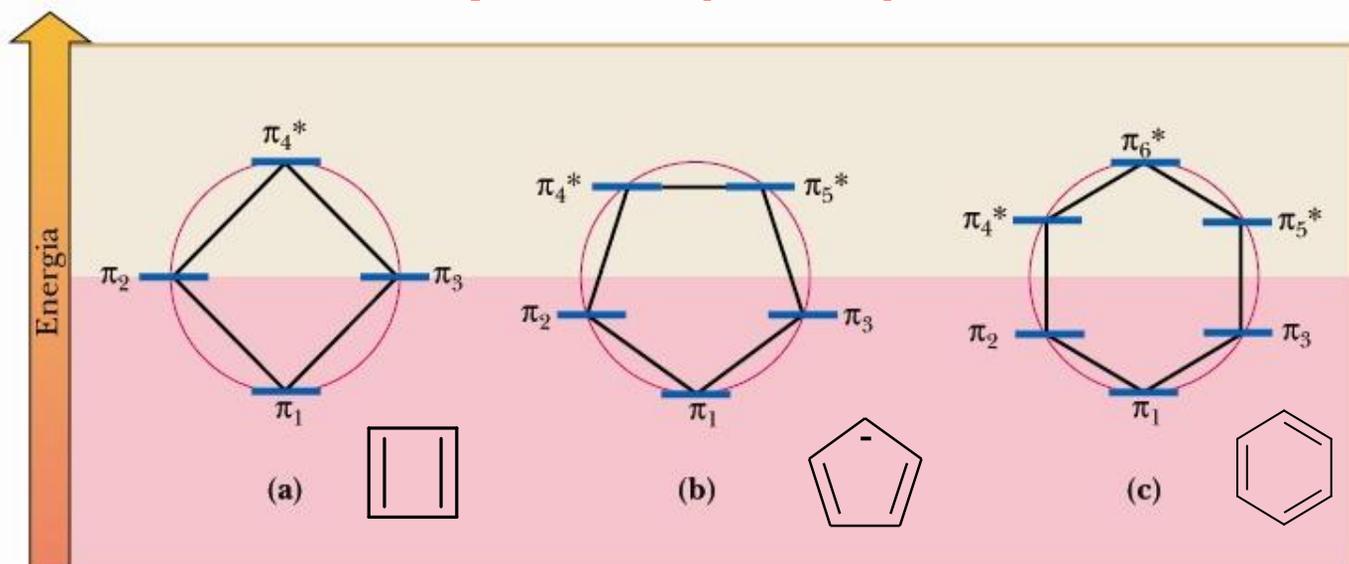


orbitali molecolari leganti: la loro energia è inferiore a quella degli orbitali atomici non combinati

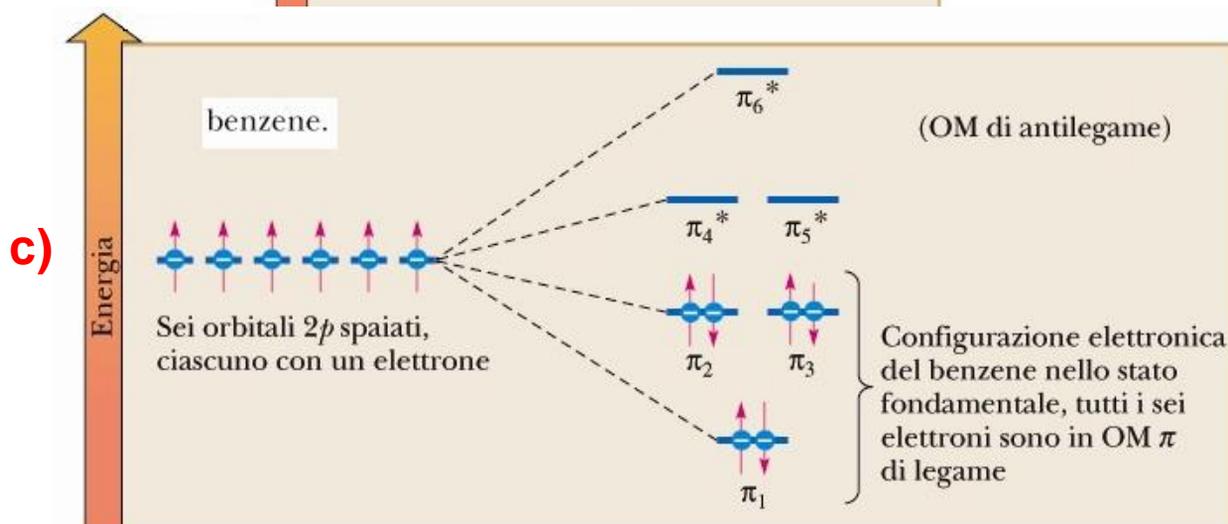
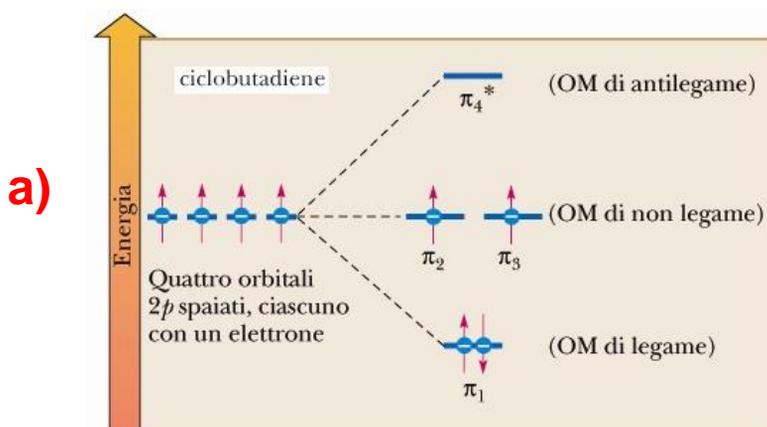
orbitali molecolari non leganti: la loro energia è uguale a quella degli orbitali atomici non combinati

orbitali molecolari antileganti: la loro energia è maggiore di quella posseduta dagli orbitali atomici non combinati

Ordinamento energetico di orbitali molecolari π generalizzati di molecole monocicliche planari (o ioni)



Le circonferenze di Frost rappresentano il numero di OM π e le relative energie riferite ad anelli planari, completamente coniugati, a quattro, cinque e sei termini



Orbitali atomici ibridi

L'ibridazione di orbitali atomici è ammessa per spiegare gli angoli di legame comunemente incontrati tra elementi appartenenti ai periodi superiori al primo:

109.5° in molecole con solo legami semplici

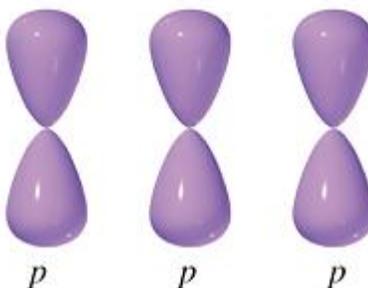
120° tra atomi situati in corrispondenza di doppi legami

180° tra atomi situati in corrispondenza di tripli legami

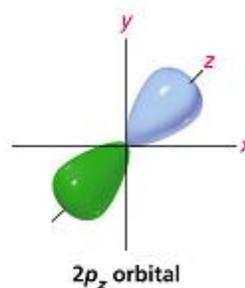
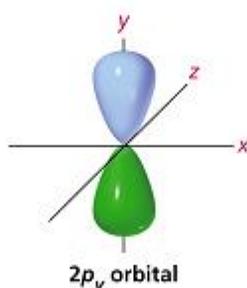
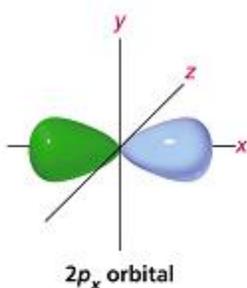
Un orbitale ibrido è il risultato di una combinazione lineare tra orbitali atomici che, nel caso degli elementi più frequentemente incontrati nella chimica organica

(C, N, O), sono di tipo **s** e **p**

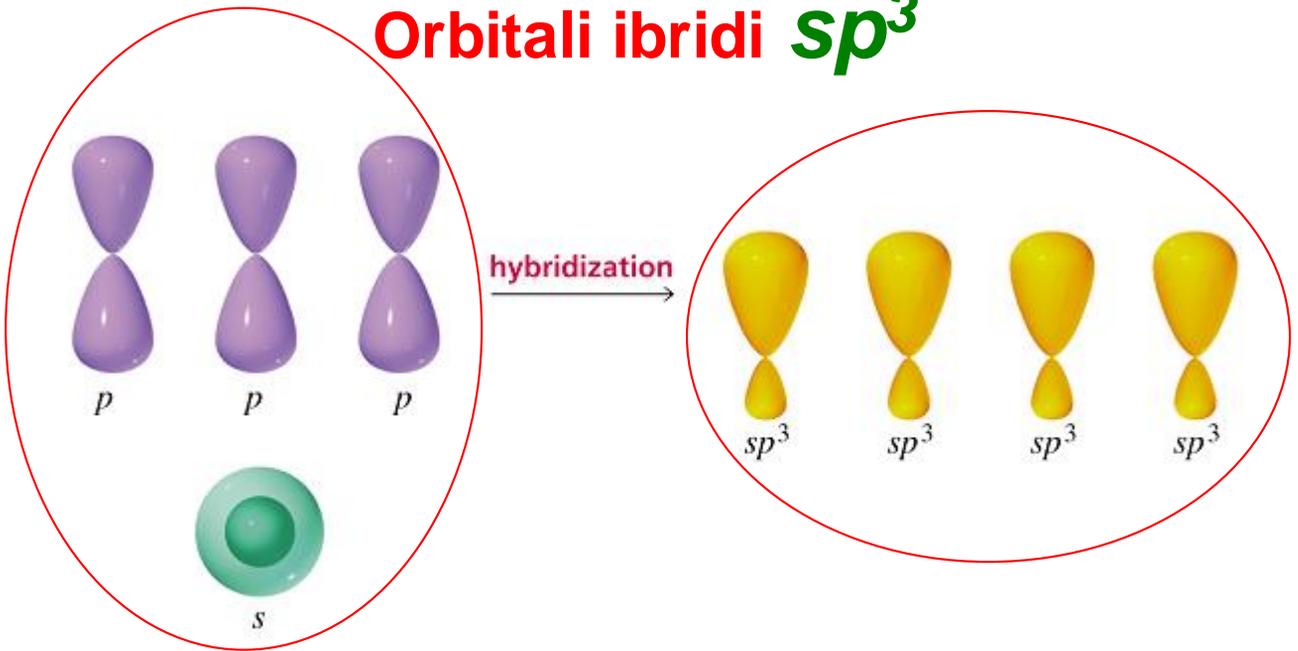
privo di direzionalità



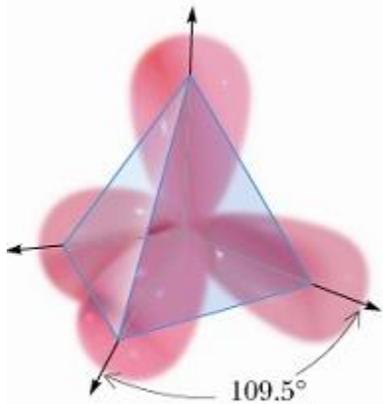
forte componente direzionale



Orbitali ibridi sp^3



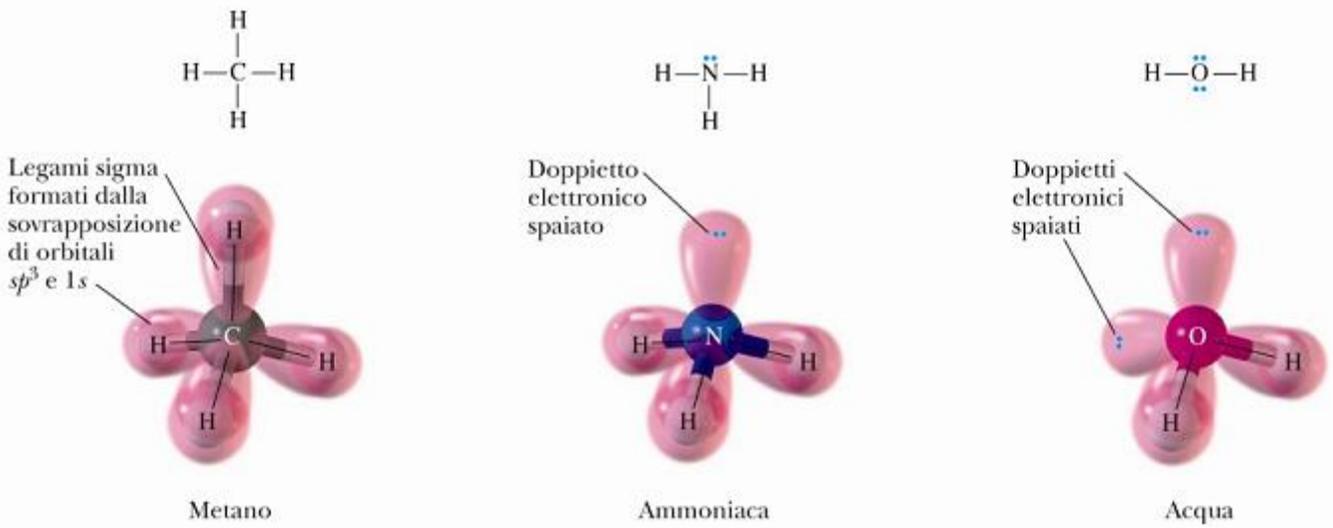
I segni di fase dei due lobi di un orbitale sp^3 sono opposti



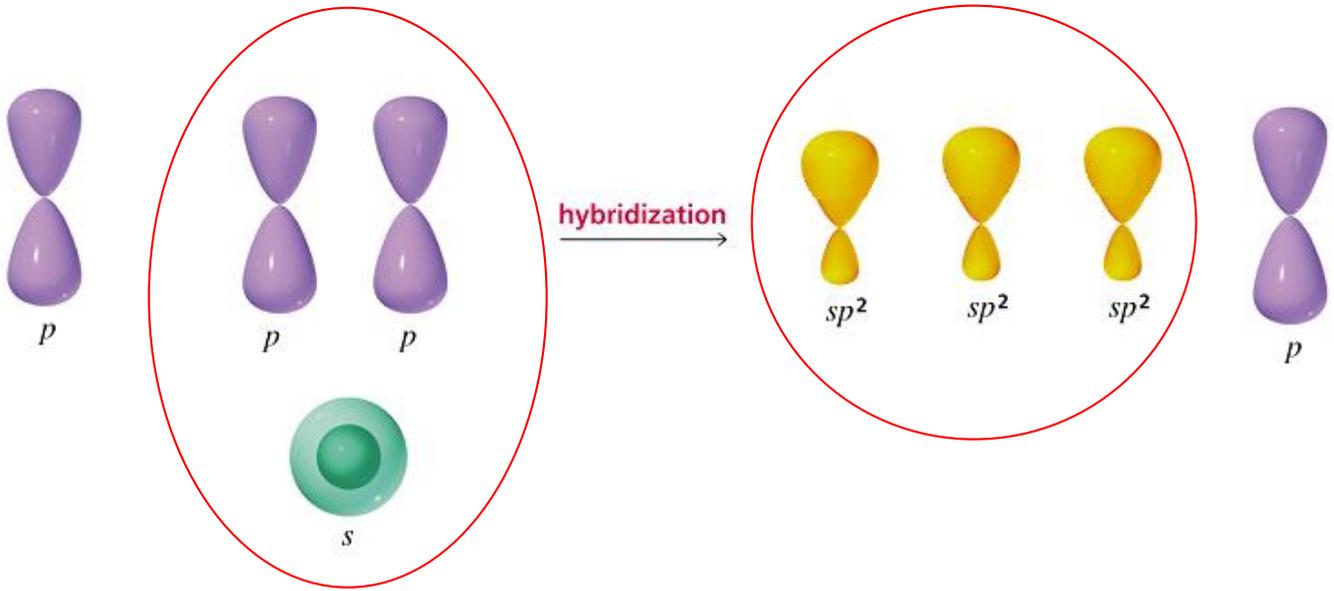
(b) Quattro orbitali sp^3 disposti ai vertici di un tetraedro

Disposizione tridimensionale dei 4 orbitali ibridi sp^3

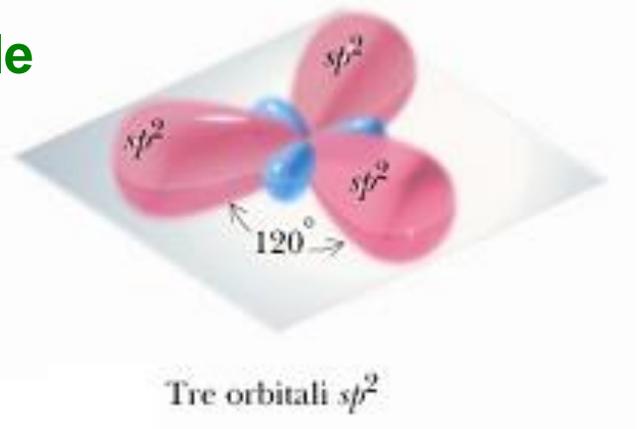
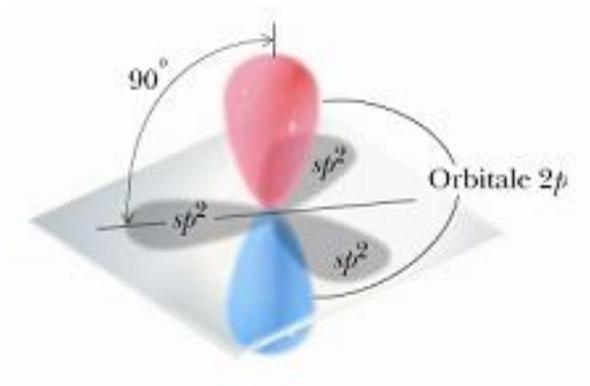
Uso di orbitali sp^3 nella formazione di legami



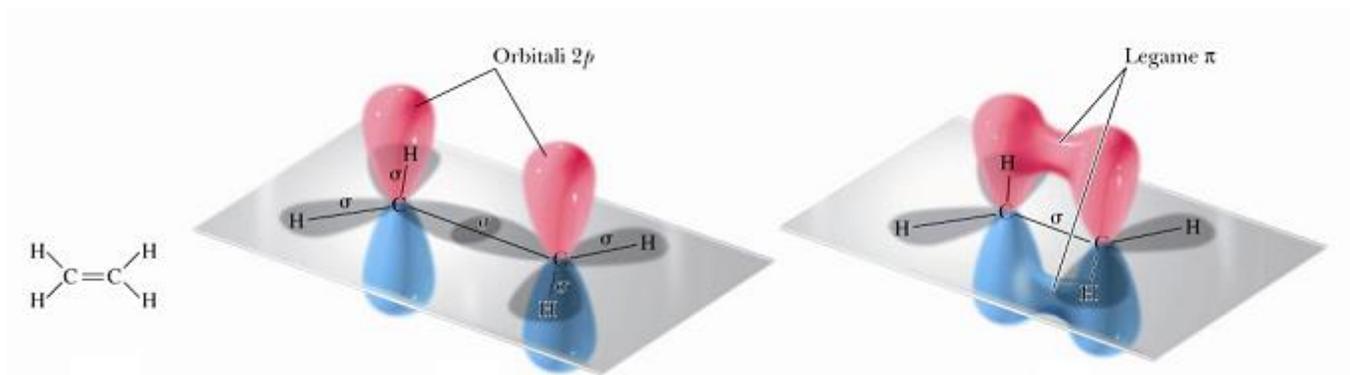
Orbitali ibridi sp^2



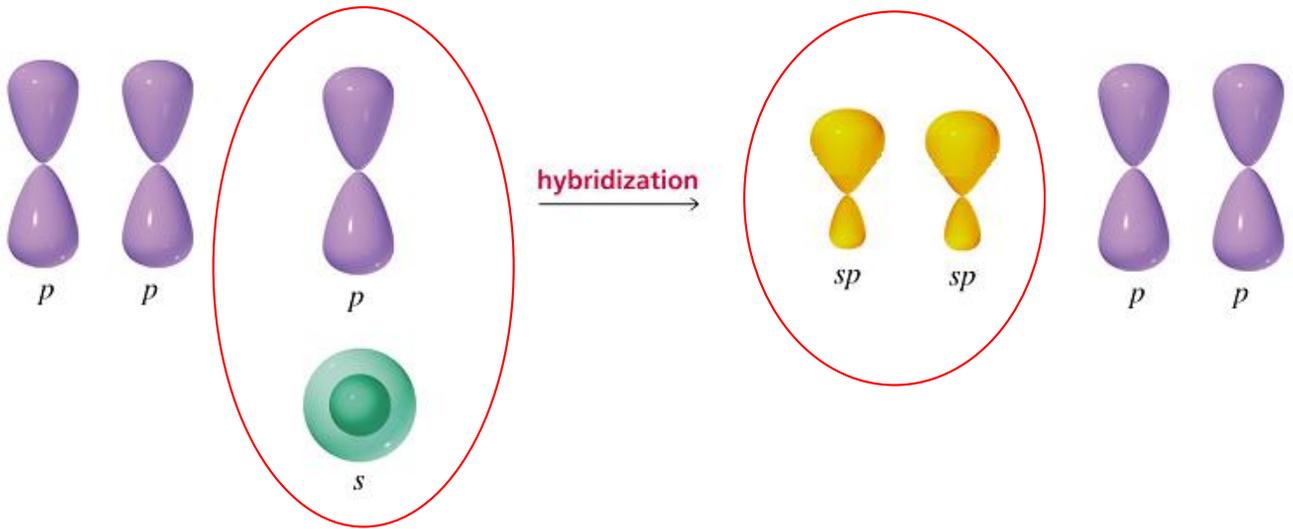
Disposizione tridimensionale dei 3 orbitali ibridi sp^2



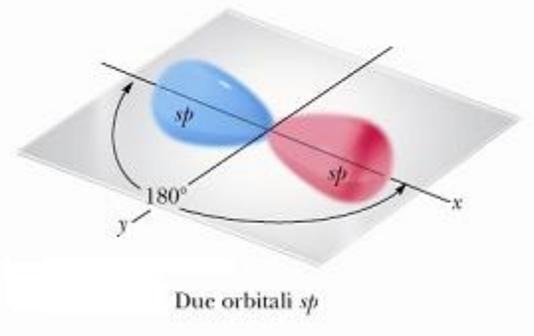
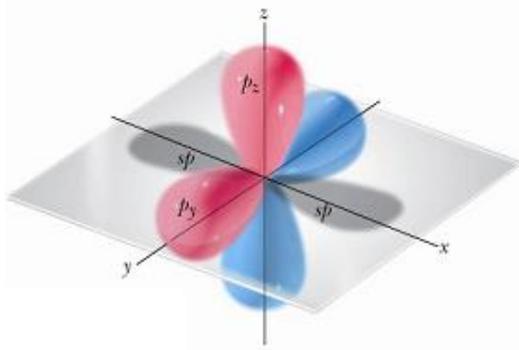
Uso di orbitali sp^2 nella formazione di legami



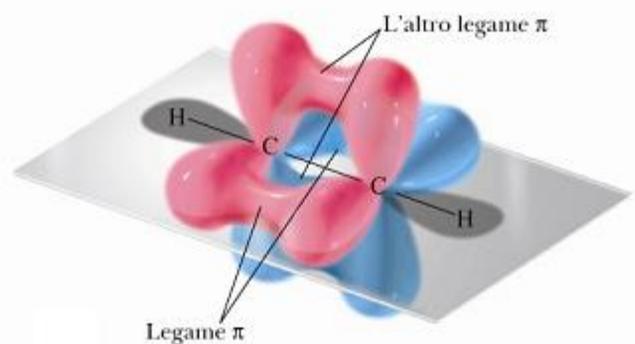
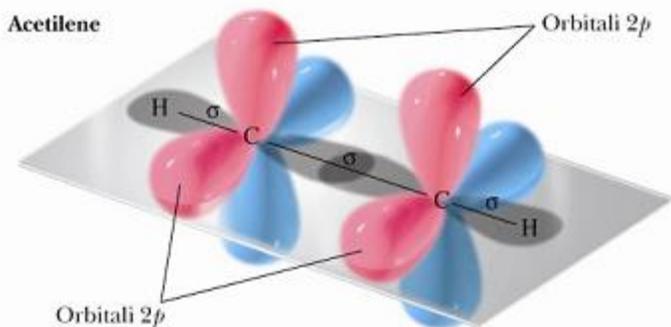
Orbitali ibridi sp



Disposizione tridimensionale dei 3 orbitali ibridi sp



Uso di orbitali sp nella formazione di legami



Teorie sulle reazioni acido - base

1. Teoria di Arrhenius

Valida solo in soluzioni acquose

La definizione di acido e di base è ristretta al caso di poche specifiche sostanze

2. Teoria di Brønsted - Lowry

Valida in ogni tipo di solvente

La definizione di acido e di base coinvolge un numero molto più ampio di specie rispetto alla teoria di Arrhenius

3. Teoria di Lewis

Valida in ogni tipo di solvente

Rispetto alla teoria di Brønsted - Lowry la definizione di acido e di base è estesa ad un numero ancora più ampio di specie

1. Teoria di Arrhenius

Un acido è una sostanza che, sciolta in acqua, libera ioni H^+



Una base è una sostanza che, sciolta in acqua, libera ioni OH^-



La forza dell'acido o della base è espressa per mezzo della costante di equilibrio relativa al processo di ionizzazione

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_b = \frac{[B^{n+}][OH^-]^n}{[B(OH)_n]}$$

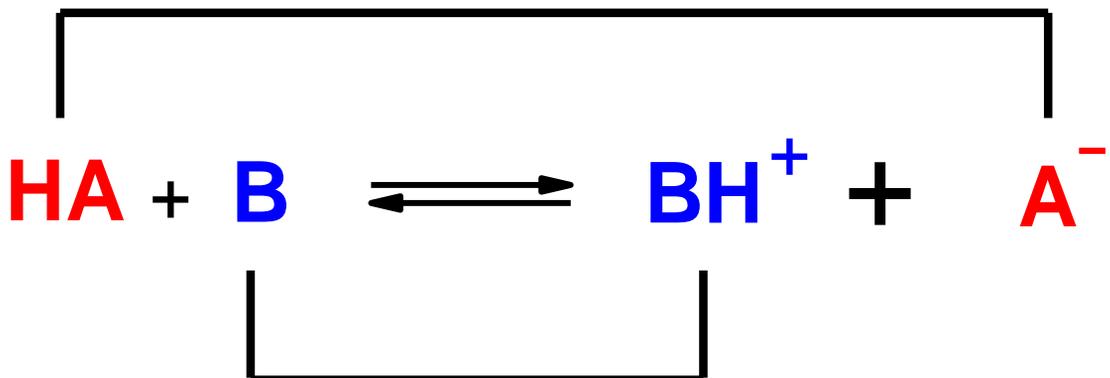
2. Teoria di Brønsted - Lowry

Un **acido** è una sostanza che, in un generico solvente, è capace di cedere un H^+ ad una specie, chiamata **base**, che può accettarlo utilizzando un lone pair non condiviso.

Perciò l'esistenza di una specie che si comporti da acido è condizionata alla presenza di una specie che si comporti da base e viceversa

In questa teoria si parla quindi di **coppie acido-base**

Acido e rispettiva base coniugata



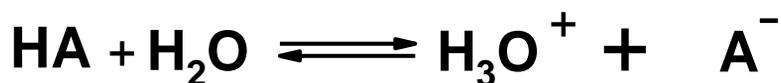
Base e rispettivo acido coniugato

Fissando un solvente come riferimento è possibile confrontare la forza di acidi diversi rispetto ad una stessa base sfruttando la costante di equilibrio della seguente reazione:



$$K_e = \frac{[\text{BH}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}]}$$

Nel caso del solvente acqua la base di riferimento sarà rappresentata proprio da molecole di H₂O. L'equilibrio e la relativa costante di ionizzazione risulteranno così modificate:



$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow K_e [\text{H}_2\text{O}] = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$pK_a = -\text{Log} [K_a]$$

I valori di pKa di specie che possono cedere protoni alle molecole di acqua sono comunemente usati come misura della loro forza acida.

Forza di specie acide, secondo la definizione di Brønsted – Lowry, in acqua

	Acido	Formula	pK _a	Base coniugata	
 <p>Acido più debole</p>	Etano	CH ₃ CH ₃	51	CH ₃ CH ₂ ⁻	 <p>Base coniugata più forte</p>
	Etilene	CH ₂ =CH ₂	44	CH ₂ =CH ⁻	
	Ammoniaca	NH ₃	38	NH ₂ ⁻	
	Idrogeno	H ₂	35	H ⁻	
	Acetilene	HC≡CH	25	HC≡C ⁻	
	Etanolo	CH ₃ CH ₂ OH	15.9	CH ₃ CH ₂ O ⁻	
	Acqua	H ₂ O	15.7	HO ⁻	
	Ione metilammonio	CH ₃ NH ₃ ⁺	10.64	CH ₃ NH ₂	
	Ione bicarbonato	HCO ₃ ⁻	10.33	CO ₃ ²⁻	
	Fenolo	C ₆ H ₅ OH	9.95	C ₆ H ₅ O ⁻	
	Ione ammonio	NH ₄ ⁺	9.24	NH ₃	
	Idrogeno solforato	H ₂ S	7.04	HS ⁻	
	Acido carbonico	H ₂ CO ₃	6.36	HCO ₃ ⁻	
	Acido acetico	CH ₃ CO ₂ H	4.76	CH ₃ CO ₂ ⁻	
	Acido benzoico	C ₆ H ₅ CO ₂ H	4.19	C ₆ H ₅ CO ₂ ⁻	
	Acido fosforico	H ₃ PO ₄	2.1	H ₂ PO ₄ ⁻	
	Ione idronio	H ₃ O ⁺	-1.74	H ₂ O	
Acido solforico	H ₂ SO ₄	-5.2	HSO ₄ ⁻		
Acido cloridrico	HCl	-7	Cl ⁻		
Acido bromidrico	HBr	-8	Br ⁻		
Acido iodidrico	HI	-9	I ⁻	Base coniugata più debole	

- Nel confronto tra due acidi, è più forte quello che possiede il valore più basso di pK_a**
- Nel confronto tra due basi, è più forte quella che possiede il valore più elevato di pK_a del suo acido coniugato**

Per sapere se tra un acido HA e una base B la reazione sarà favorevole (equilibrio spostato verso destra) occorrerà sottrarre al pKa dell'acido HA il pKa dell'acido coniugato alla base B (cioè dell'acido BH⁺):

$$\text{pKa di HA} - \text{pKa di BH}^+ = \Delta\text{pKa}$$

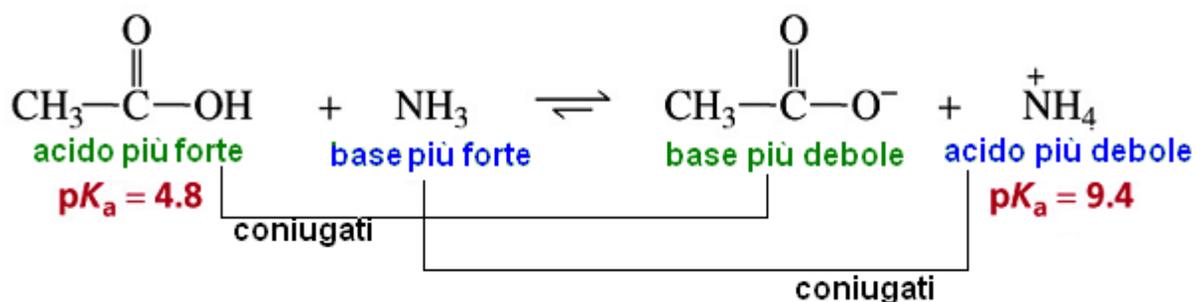
$$K_e = 10^{-\Delta\text{pKa}}$$

Valori positivi di ΔpKa indicano che la reazione è favorevole ai reagenti (la base non è in grado di sottrarre con efficacia ioni H⁺ all'acido, e questo è tanto più vero quanto maggiore risulta il valore di ΔpKa)

$\Delta\text{pKa} > 2$ il grado di deprotonazione è trascurabile

Valori negativi di ΔpKa indicano che la reazione è favorevole ai prodotti (la base è sufficientemente forte da sottrarre ioni H⁺ all'acido, tanto più quanto più negativo è il valore di ΔpKa)

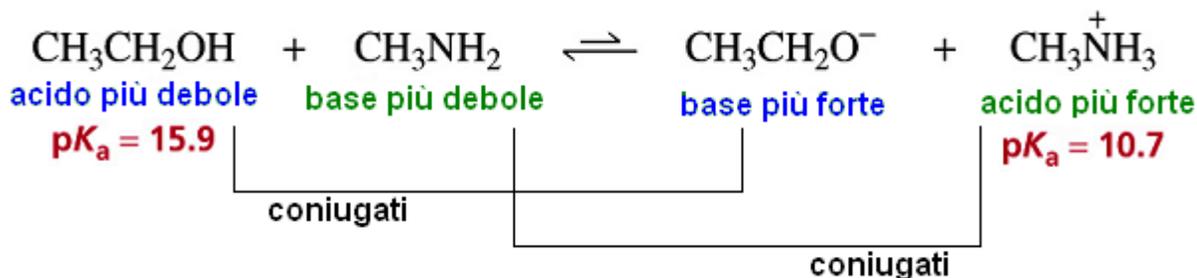
$\Delta\text{pKa} < -2$ la deprotonazione è praticamente completa



$$\Delta pK_a = 4.8 - 9.4 = -4.6$$

$$K_e = 10^{4.6}$$

La reazione \u00e8 favorita
(spostata a destra)



$$\Delta pK_a = 15.9 - 10.7 = 5.2$$

$$K_e = 10^{-5.2}$$

La reazione \u00e8 sfavorita
(spostata a sinistra)

Fattori che favoriscono l'acidità di una specie

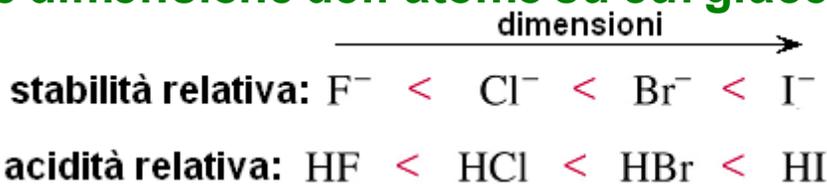


l'acidità di una specie è incrementata da quei fattori che stabilizzano la sua base coniugata (A^-) e/o destabilizzano la forma non dissociata (HA)

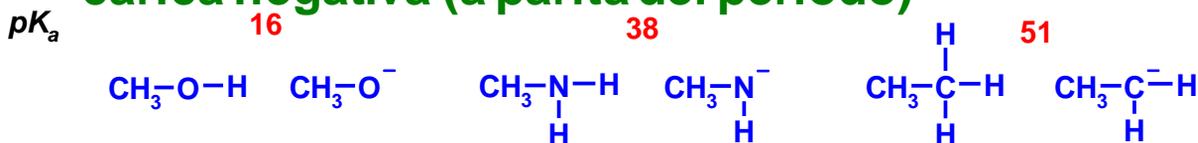
In generale, una migliore delocalizzazione della carica negativa sulla base coniugata fa aumentare l'acidità.

Una buona delocalizzazione della carica negativa può essere dovuta a:

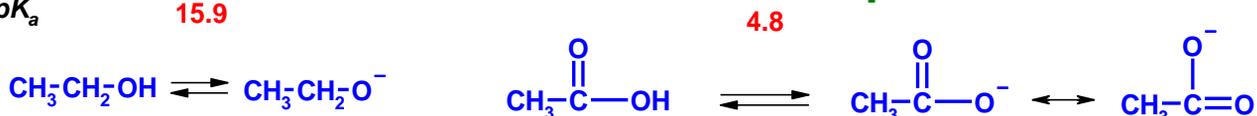
1. Una grande dimensione dell'atomo su cui giace la carica



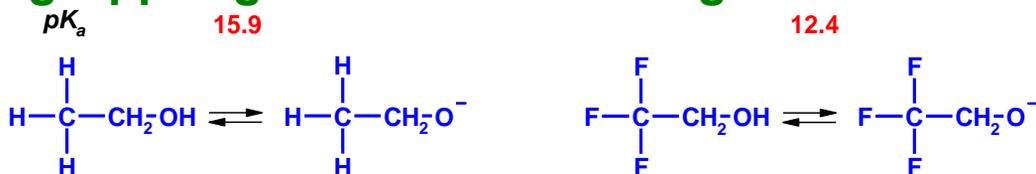
2. Elevata elettronegatività dell'atomo su cui giace la carica negativa (a parità del periodo)



3. Più strutture di risonanza scrivibili per l'anione



4. Un effetto induttivo di richiamo elettronico da parte dei gruppi legati all'atomo su cui giace la carica



5. Orbitale ibrido dell'atomo su cui giace la carica più ricco di carattere s



3. Teoria di Lewis

In un generico solvente, un **acido** è una specie che possiede un orbitale esterno vuoto in cui può essere ospitato un lone pair (legame dativo) proveniente da un'altra specie, chiamata **base**, che lo cede in compartecipazione.

Pertanto,

1. tutte le specie che sono basi secondo la teoria di Brønsted – Lowry sono basi anche per la teoria di Lewis.
2. Tutte le specie che sono acidi secondo la teoria di Brønsted – Lowry sono solo casi particolari di acidi secondo la teoria di Lewis

