

Acidi e basi

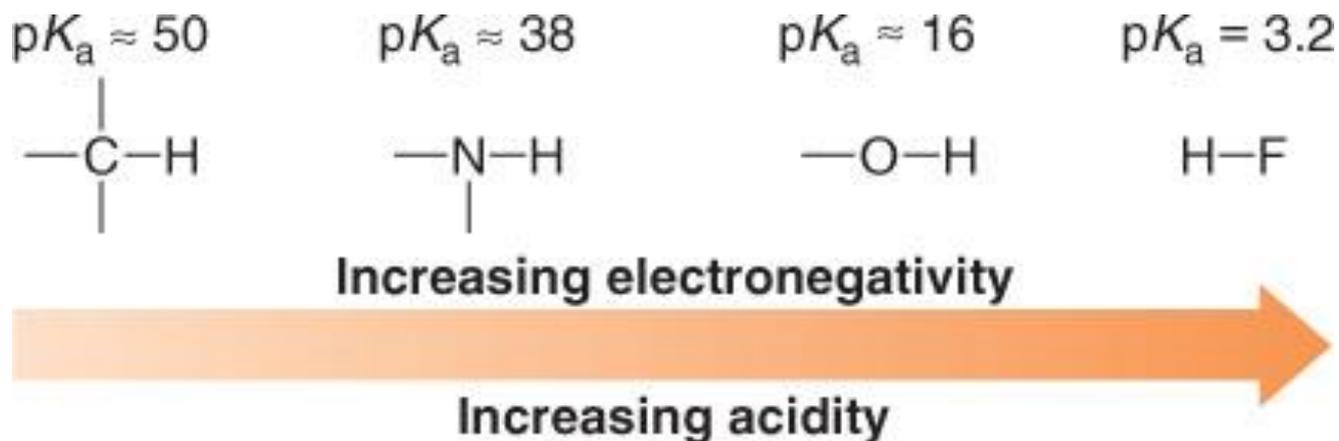
Fattori che determinano la forza acida

- Qualsiasi parametro che stabilizzi una base coniugata A^- rende l'acido di partenza H-A più acido.
- Quattro fattori condizionano l'acidità di H-A. Essi sono:
 - Effetti dell'elemento A
 - Effetti induttivi
 - Effetti della risonanza
 - Effetti dell'ibridazione
- per confrontare l'acidità di due acidi confrontabili si segue sempre la stessa procedura:
 - Disegnare sempre le basi coniugate.
 - Determinare quale base coniugata sia più stabile.
 - Più è stabile la base coniugata, più forte è l'acido.

Effetti dell'elemento

Confronto tra elementi della stessa riga

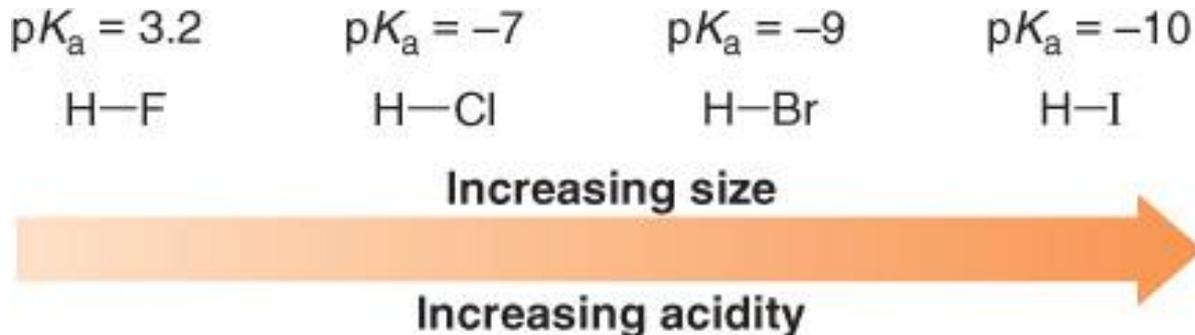
Attraverso una riga della tavola periodica, l'acidità di H—A cresce con l'aumento dell'elettronegatività di A.



Un legame C-H è circa 10^{47} volte **meno acido** del legame H-F

Confronto tra elementi della stessa colonna

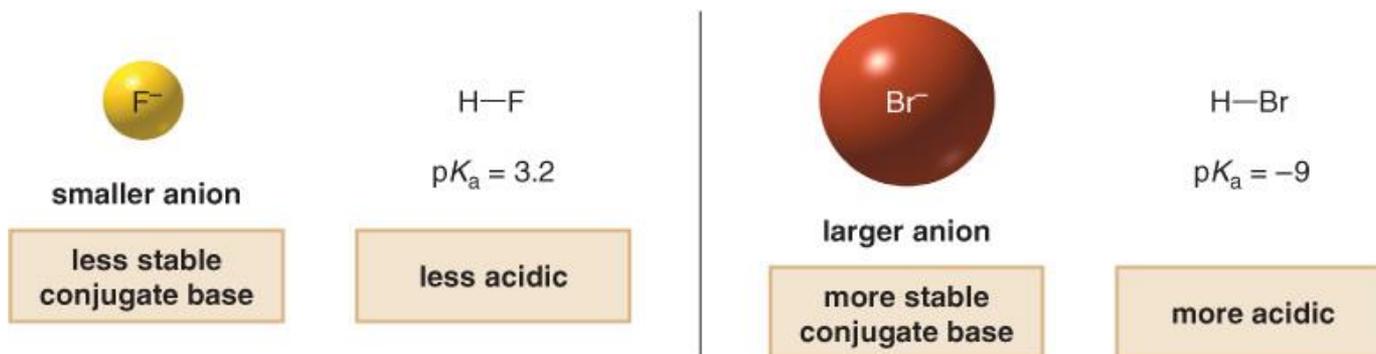
- Scendendo lungo una colonna della tavola periodica, l'acidità di H-A cresce con l'aumento della **dimensione di A**.



Tutto ciò è l'opposto di quanto ci si aspetterebbe considerando le differenze di elettronegatività tra F e Br, in quanto F è più elettronegativo di Br.

Bisogna perciò concludere che è la dimensione, e non l'elettronegatività, il fattore determinante l'acidità lungo una colonna.

Una carica positiva o negativa, è stabilizzata quando si distribuisce in un volume più grande.

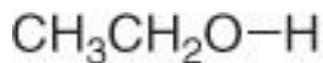


- L'acidità di H-A cresce sia da sinistra a destra attraverso una riga, sia scendendo lungo una colonna della tavola periodica.

Si tenga presente che in un composto con più atomi di idrogeno legati ad elementi diversi, il protone più acido è quello rimosso per primo da una base; sebbene l'acidità complessiva di un particolare atomo di idrogeno sia determinata da quattro fattori, la natura dell'elemento (l'identità di A) costituisce la causa più importante nel determinare l'acidità del legame H—A.

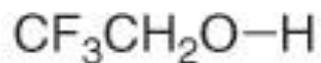
Effetti induttivi

- Un effetto induttivo è l'attrazione della densità elettronica, attraverso i legami σ , causata da differenze di elettronegatività tra gli atomi.
- Quando si confrontano le acidità dell'etanolo e del 2,2,2-trifluoroetanolo, si nota che quest'ultimo è molto più acido del primo.



ethanol

$$\text{p}K_{\text{a}} = 16$$



2,2,2-trifluoroethanol

$$\text{p}K_{\text{a}} = 12.4$$

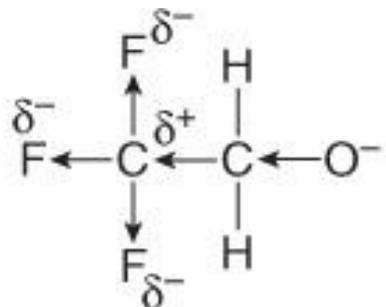


stronger acid

- La ragione per la maggiore acidità del 2,2,2-trifluoroetano è che i tre atomi di fluoro elettronegativi stabilizzano la base coniugata carica negativamente.



No additional electronegative atoms stabilize the conjugate base.



CF_3 withdraws electron density, stabilizing the conjugate base.

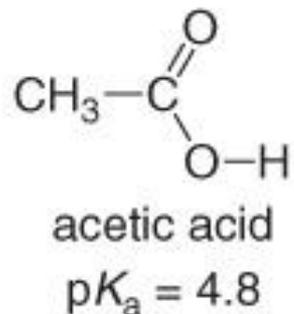
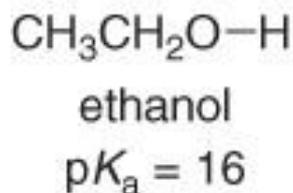
In generale:

Maggiore l'elettronegatività dell'atomo e maggiore la sua vicinanza al sito della carica negativa, maggiore sarà l'effetto.

L'acidità di $\text{H}-\text{A}$ aumenta con la presenza in A di gruppi elettron-attrattori

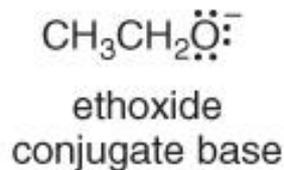
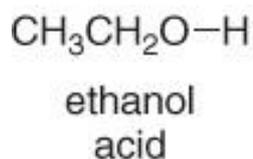
Effetti della risonanza

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



← stronger acid

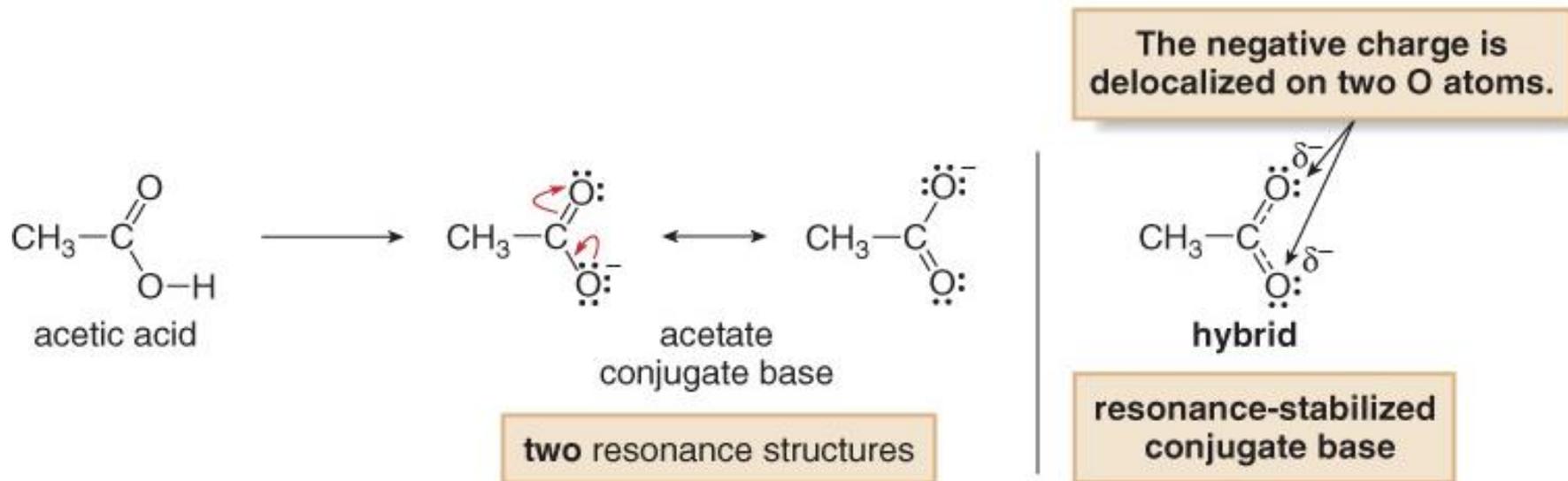
- Quando si confrontano le basi coniugate delle due specie, risulta evidente che la base coniugata dell'acido acetico è stabilizzata per risonanza, mentre quella dell'etanolo non lo è.



← The negative charge is localized on O.

only **one** Lewis structure

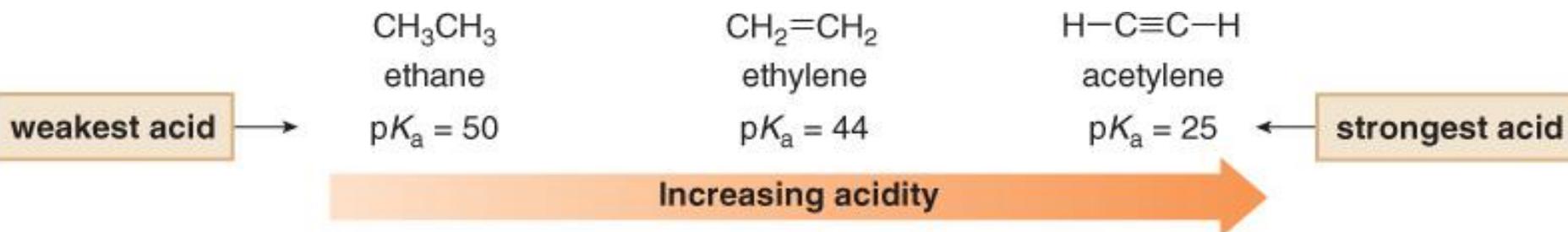
- La delocalizzazione dovuta alla risonanza rende CH_3COO^- più stabile di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, e di conseguenza CH_3COOH è un acido più forte di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.



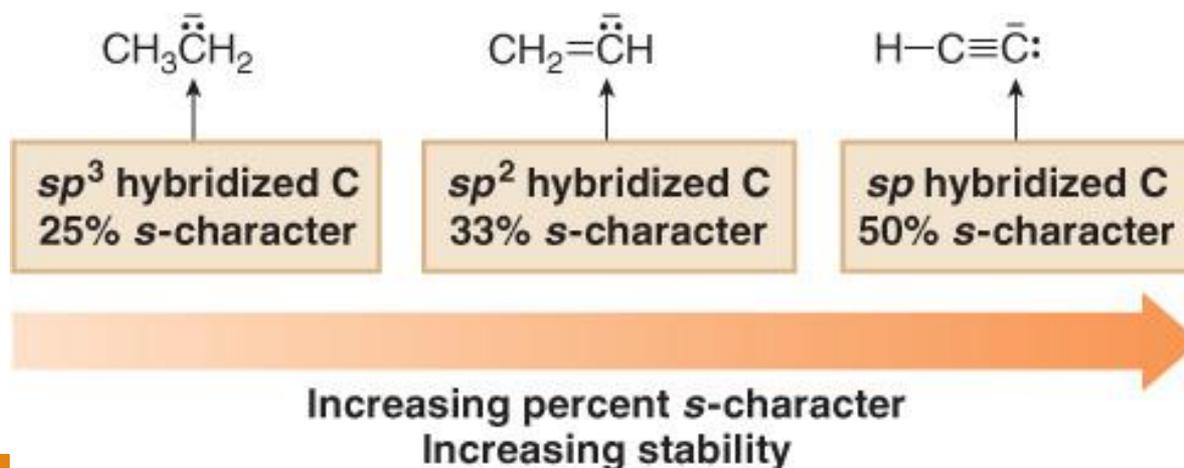
- L'acidità di H—A aumenta quando la base coniugata A^- è stabilizzata per risonanza.

Effetti dell'ibridazione

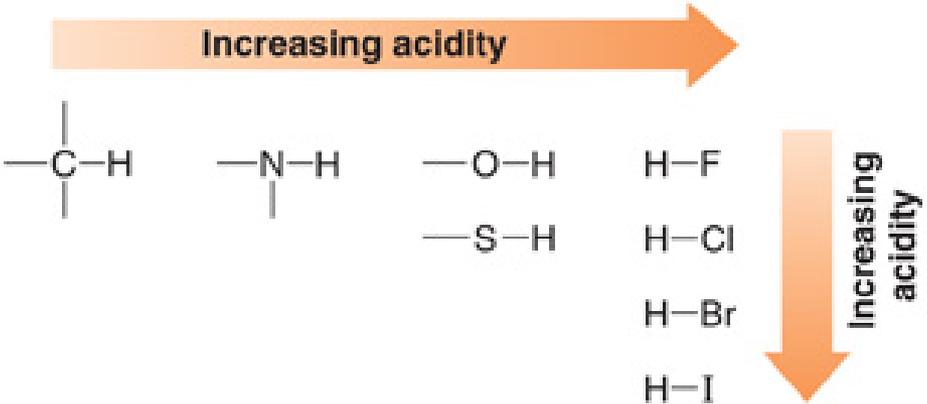
Si considerino le acidità relative di tre composti differenti contenenti legami C—H.



- Più alta è la percentuale del carattere *s* dell'orbitale ibrido, più la coppia solitaria è mantenuta vicino al nucleo, e più stabile è la base coniugata.



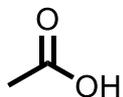
Riassumendo:

Factor	Example	
<p>1. Element effect: The acidity of H–A increases both left-to-right across a row and down a column of the periodic table.</p>		
<p>2. Inductive effects: The acidity of H–A increases with the presence of electron-withdrawing groups in A.</p>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$ more acidic
<p>3. Resonance effects: The acidity of H–A increases when the conjugate base A^- is resonance stabilized.</p>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{COO}-\text{H}$ more acidic
<p>4. Hybridization effects: The acidity of H–A increases as the percent s-character of A^- increases.</p>	CH_3CH_3 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 	

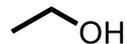
Per ciascuna delle coppie, scegliere l'acido più forte indicando i motivi della scelta.

MeOH

$\text{pK}_a = 15.5$



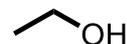
$\text{pK}_a = 4.76$



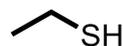
$\text{pK}_a = 15.9$



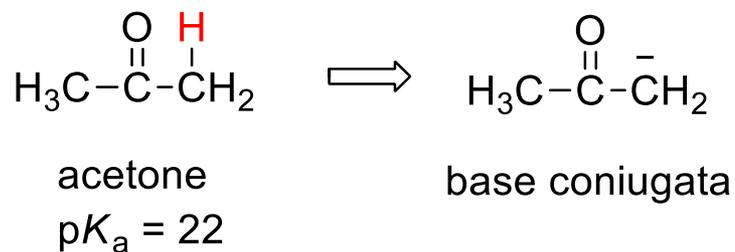
$\text{pK}_a = 25$



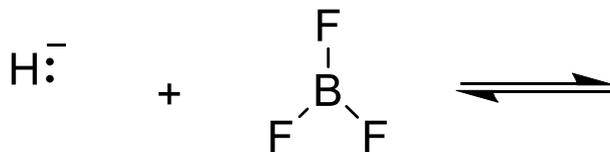
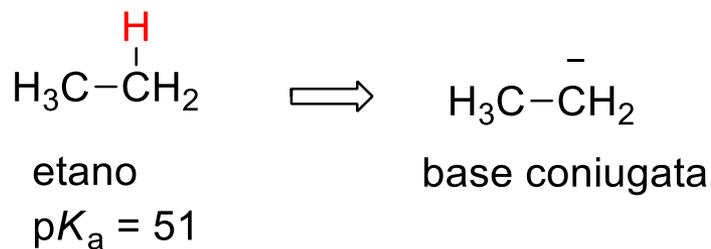
$\text{pK}_a = 15.9$



$\text{pK}_a = 8.5$



Spiegare perché la base coniugata dell'acetone (pK_a = 22) è molto più debole di quella dell'etano (pK_a = 51)



Completare le reazioni acido-base facendo uso delle frecce curve.