

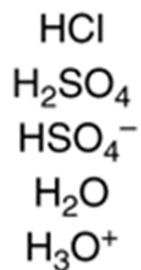
# **Acidi e basi**

# Acidi e basi di Brønsted-Lowry

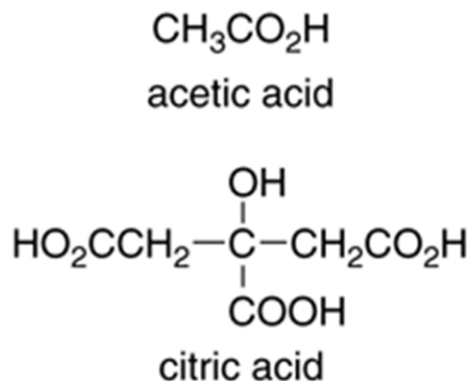
- Un acido di Brønsted-Lowry è un donatore di protoni.
- Una base di Brønsted-Lowry è un accettore di protoni.
- $\text{H}^+$  = protone

## Brønsted-Lowry acids [H – A]

### Inorganic



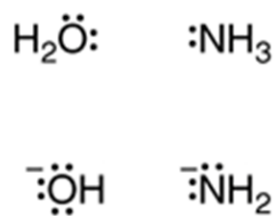
### Organic



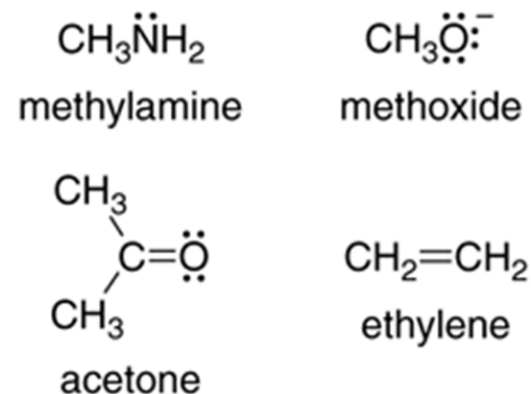
- All Brønsted-Lowry acids contain a proton.
- The net charge may be zero, (+), or (–).

## Brønsted-Lowry bases [B:]

### Inorganic

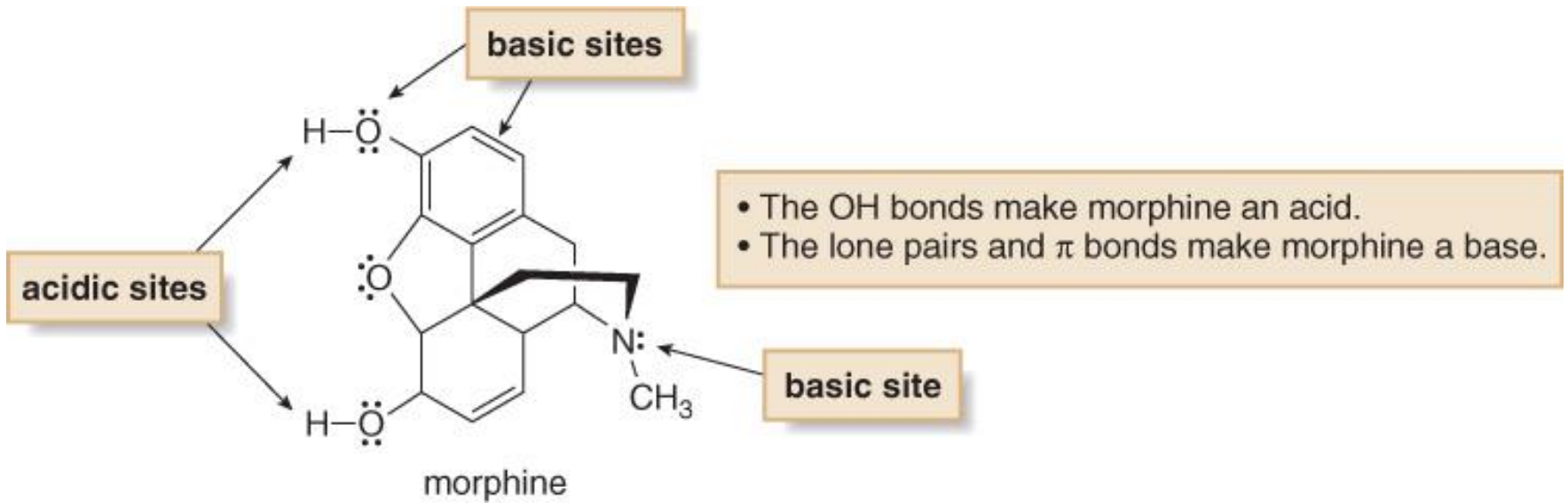


### Organic



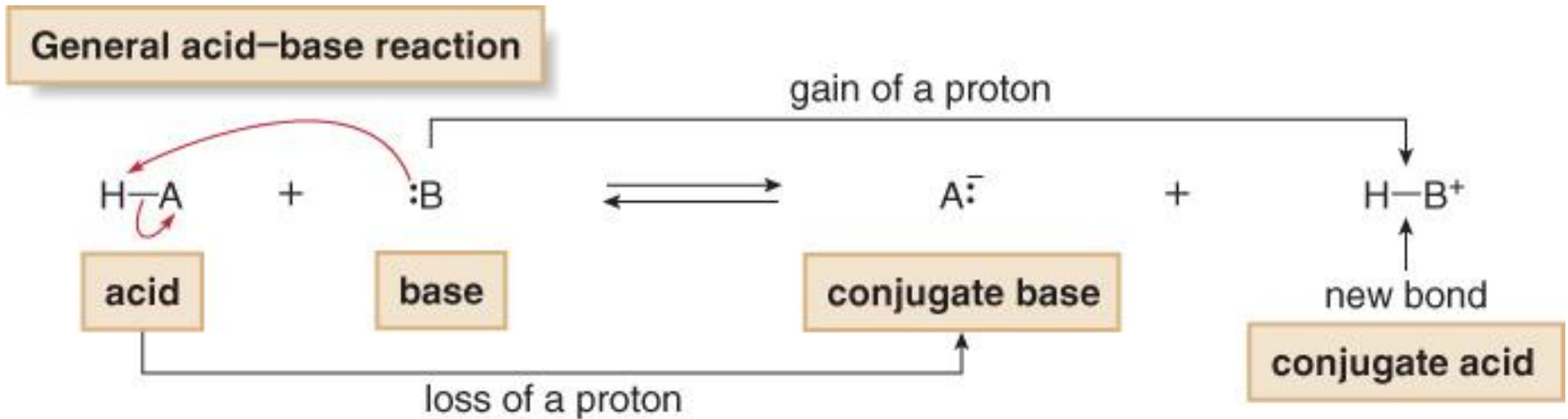
- All Brønsted-Lowry bases contain a lone pair of electrons or a  $\pi$  bond.
- The net charge may be zero or (–).

Alcune molecole contengono sia atomi di idrogeno che coppie solitarie e quindi possono agire sia da acidi che da basi, a seconda dell'ambiente di reazione. Un esempio è la morfina

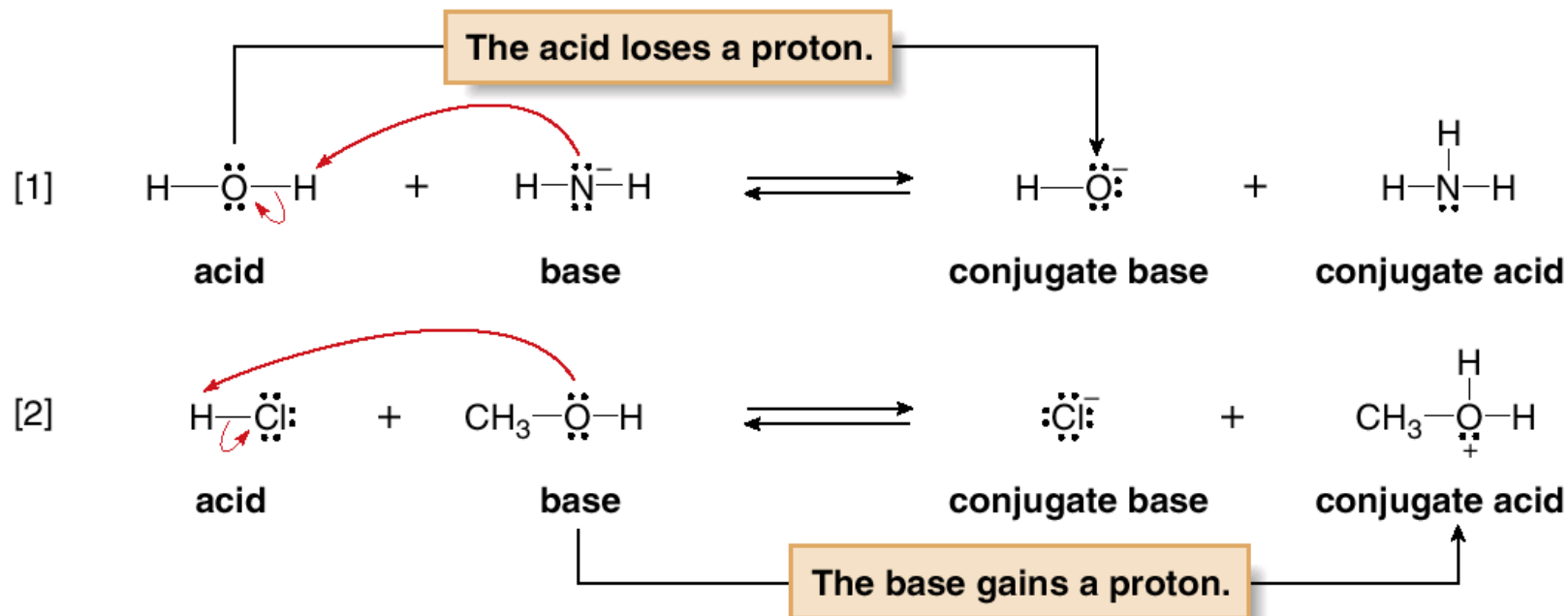


# Reazioni di acidi e basi di Brønsted-Lowry

- Una reazione acido-base di Brønsted-Lowry consiste nel trasferimento di un protone da un acido ad una base.
- La coppia elettronica della base B: forma un nuovo legame con il protone dell'acido.
- L'acido H-A perde un protone, lasciando la coppia elettronica del legame H-A su A.



- La perdita di un protone da parte di un acido forma la sua base coniugata.
- L'acquisto di un protone da parte di una base forma il suo acido coniugato.



- Il **movimento degli elettroni** nelle reazioni può essere illustrato usando la notazione della **freccia curva**.
- Una **doppia freccia di reazione** è posta tra le sostanze di partenza e i prodotti di reazione per indicare che la reazione procede sia in senso diretto che in senso inverso. Queste sono le **freccie di equilibrio**.

In queste reazioni, **la base, ricca di elettroni**, dona una coppia di elettroni all'acido, che di solito ha un legame H-A polare. Per questo, il protone dell'acido ha una parziale carica positiva che lo caratterizza come **elettron-povero**.

*Questo è un primo esempio di un comportamento generico di reattività:*

- **Specie elettrone-ricche reagiscono con specie elettrone-povere.**

## Come si riconosce un acido e una base?

1. **Gli acidi e le basi comuni introdotti in chimica generale: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ecc. sono acidi forti e OH<sup>-</sup>, ecc. sono basi forti**
2. **Quando solo uno dei composti di partenza presenta un idrogeno, questo deve essere l'acido. Se uno solo dei prodotti di partenza ha una coppia solitaria o un legame  $\pi$ , questo deve essere la base**
3. **Un prodotto di partenza con una carica netta positiva è solitamente un acido. Un prodotto di partenza con una carica negativa è solitamente una base**

# Forza acida e $pK_a$

**La forza acida è la tendenza di un acido a donare un protone**

- Quanto più facilmente un composto dona un protone, tanto più l'acido è forte.

L'acidità è misurata da una costante di equilibrio. Quando un acido di Brønsted-Lowry H-A è disciolto in acqua, avviene una reazione acido-base, e per questa reazione, può essere scritta una costante di equilibrio.

- Più forte è l'acido, più l'equilibrio è spostato a destra, più grande è la  $K_a$ .

E' generalmente più conveniente, parlando di forza acida, usare i valori di “ $pK_a$ ” piuttosto che quelli di  $K_a$ .

Definition:  $pK_a = -\log K_a$

$K_a$

$K_a$  values of typical organic acids

$10^{-5}$  to  $10^{-50}$

larger number  
stronger acid

smaller number  
weaker acid

$pK_a = -\log K_a$

$pK_a$  values of typical organic acids

+5 to +50

smaller number  
stronger acid



larger number  
weaker acid

• Più *piccolo* è il  $pK_a$ , più *forte* è l'acido.

- Un *acido forte* dona facilmente un protone formando una *base coniugata debole*
- Una *base forte* accetta facilmente un protone formando un *acido coniugato debole*



**Table 2.1****Selected  $pK_a$  Values**

|                                                                                                                  | <b>Acid</b>    | <b><math>pK_a</math></b> | <b>Conjugate base</b> |                                                                                                                                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  Increasing acidity of the acid | H-Cl           | -7                       | $Cl^-$                |  Increasing basicity of the conjugate base |
|                                                                                                                  | $CH_3COO-H$    | 4.8                      | $CH_3COO^-$           |                                                                                                                                |
|                                                                                                                  | HO-H           | 15.7                     | $HO^-$                |                                                                                                                                |
|                                                                                                                  | $CH_3CH_2O-H$  | 16                       | $CH_3CH_2O^-$         |                                                                                                                                |
|                                                                                                                  | $HC \equiv CH$ | 25                       | $HC \equiv C^-$       |                                                                                                                                |
|                                                                                                                  | H-H            | 35                       | $H^-$                 |                                                                                                                                |
|                                                                                                                  | $H_2N-H$       | 38                       | $H_2N^-$              |                                                                                                                                |
|                                                                                                                  | $CH_2=CH_2$    | 44                       | $CH_2=\bar{C}H$       |                                                                                                                                |
|                                                                                                                  | $CH_3-H$       | 50                       | $CH_3^-$              |                                                                                                                                |

# Previsione dell'equilibrio nelle reazioni acido-base

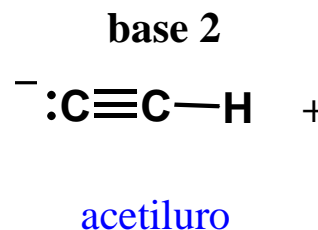
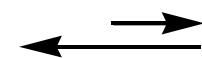
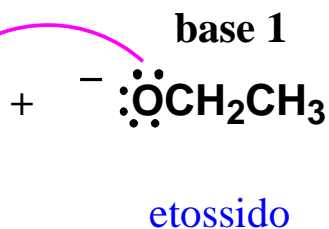
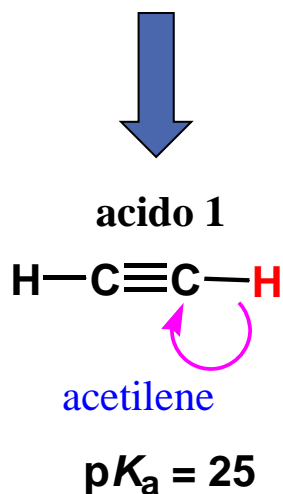
La posizione dell'equilibrio dipende dalle forze relative degli acidi e delle basi

- L'equilibrio favorisce sempre la formazione dell'acido e della base più deboli

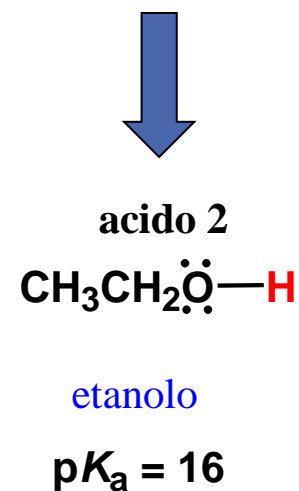
Come prevedere la posizione dell'equilibrio?

La tabella dei  $pK_a$  ci fornisce la risposta

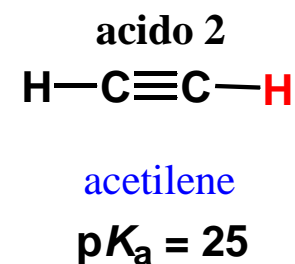
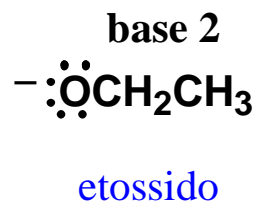
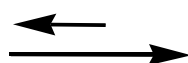
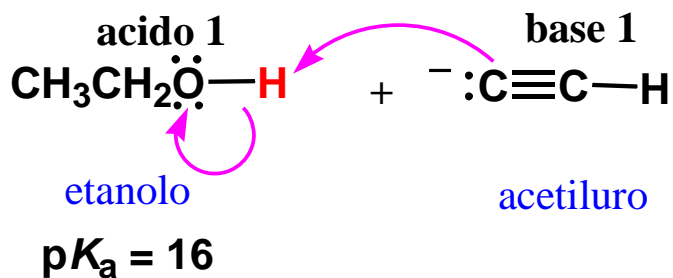
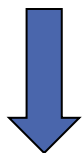
Acido più debole



Acido più forte



Acido più forte



Acido più debole



- Un acido può essere deprotonato dalla base coniugata di un qualsiasi acido avente un  $\text{p}K_a$  più alto.

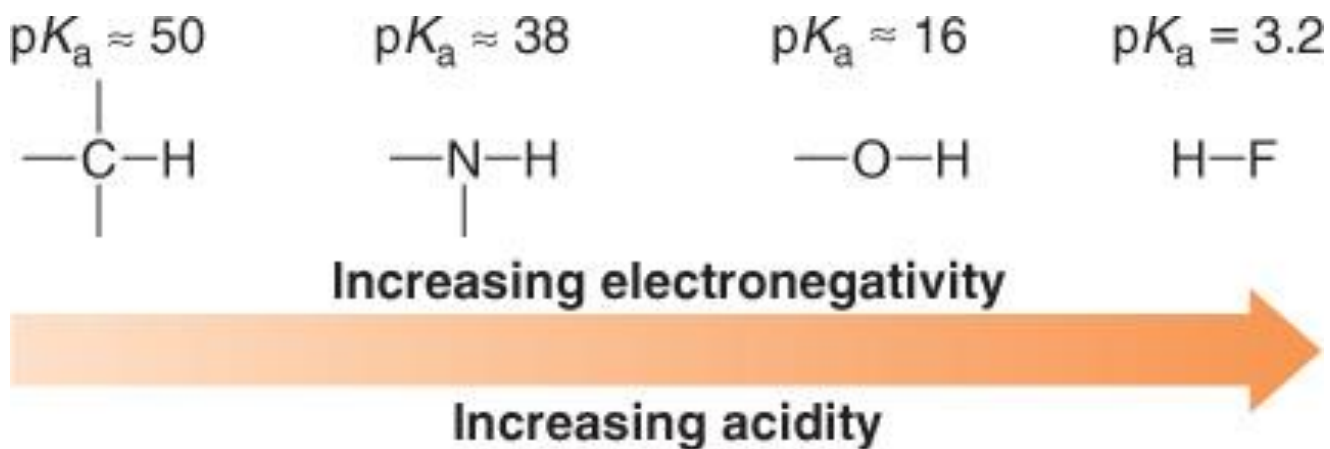
# Fattori che determinano la forza acida

- 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

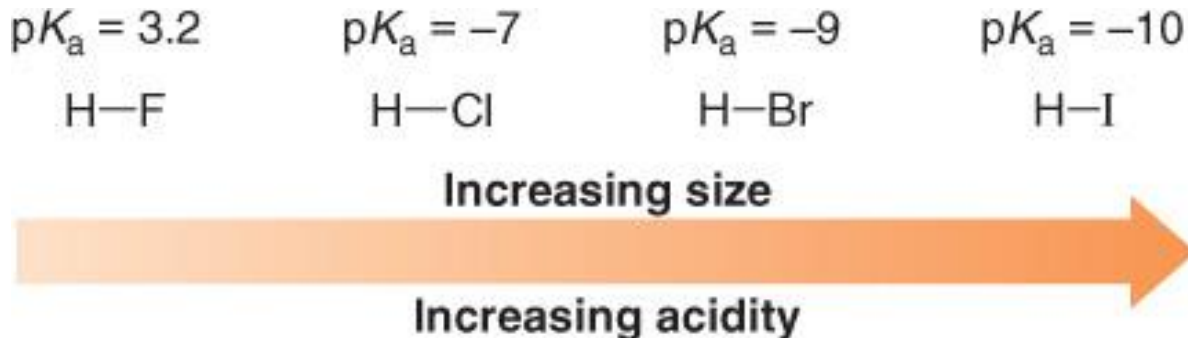
Attraverso una riga della tavola periodica, l'acidità di H—A cresce con l'aumento dell'elettronegatività di A.



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

## Confronto tra elementi della stessa colonna

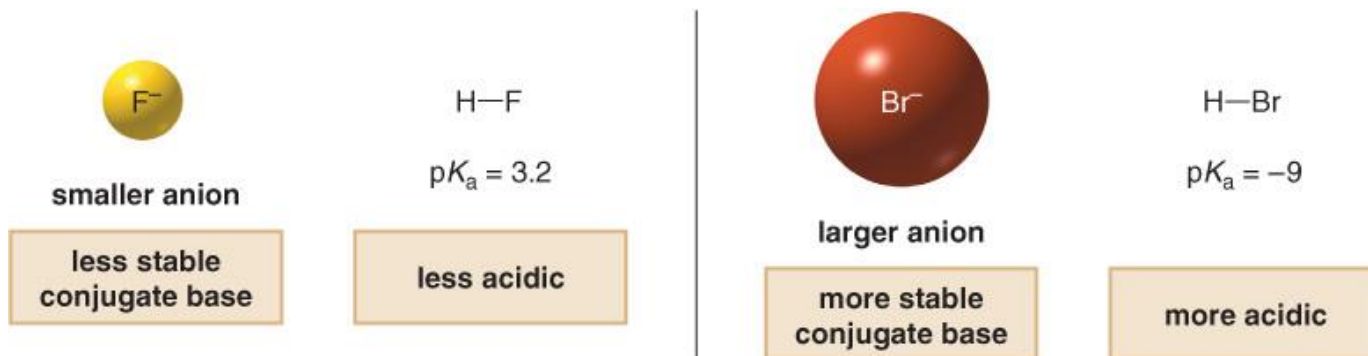
- Scendendo lungo una colonna della tavola periodica, l'acidità di H-A cresce con l'aumento della **dimensione** di A.



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.**

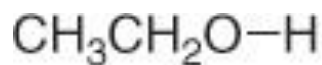


- L'acidità di H-A cresce sia da sinistra a destra attraverso una riga, sia scendendo lungo una colonna della tavola periodica.**

**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.**

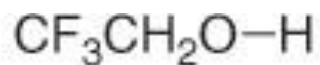
## Effetti induttivi

- Un effetto induttivo è l'attrazione della densità elettronica, attraverso i legami  $\sigma$ , 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

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



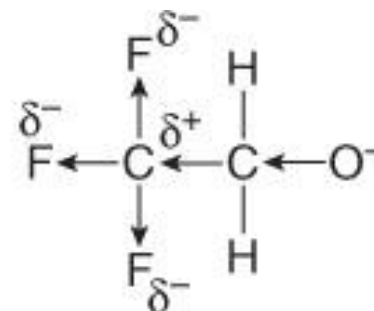
stronger acid



- 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.



$\text{CF}_3$  withdraws electron density, stabilizing the conjugate base.

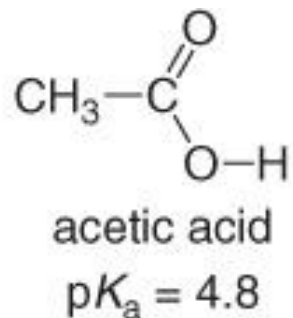
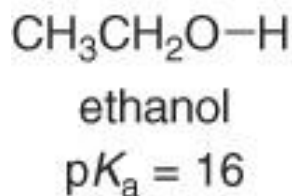
In generale:

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

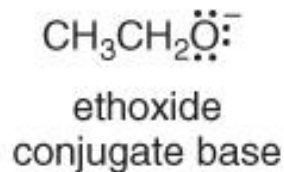
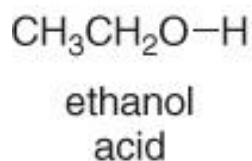
## Effetti della risonanza

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



← stronger acid

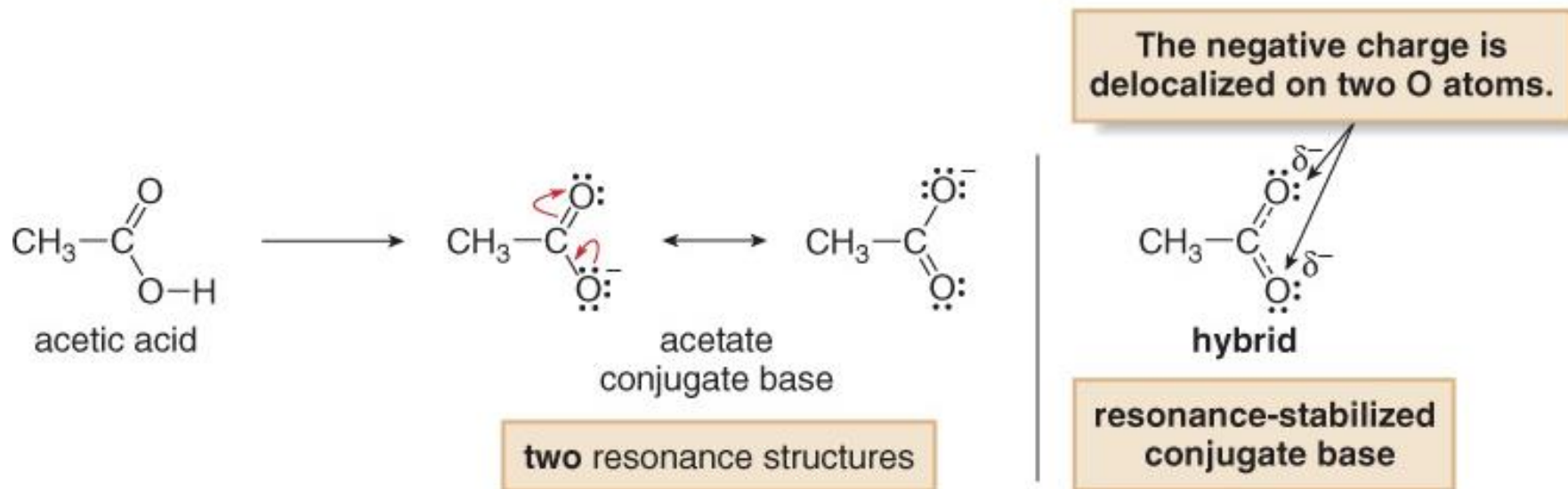
- Quando si confrontano le basi coniugate delle due specie, risulta evidente che la base coniugata dell'acido acetico è stabilizzata per risonanza, mentre quella dell'etanolo non lo è.



← The negative charge is localized on O.

only **one** Lewis structure

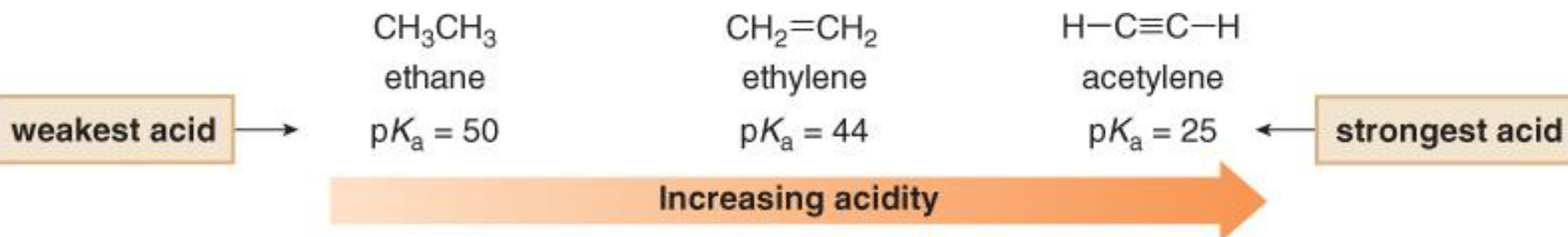
- La delocalizzazione dovuta alla risonanza rende  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  più stabile di  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ , e di conseguenza  $\text{CH}_3\text{COOH}$  è un acido più forte di  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .



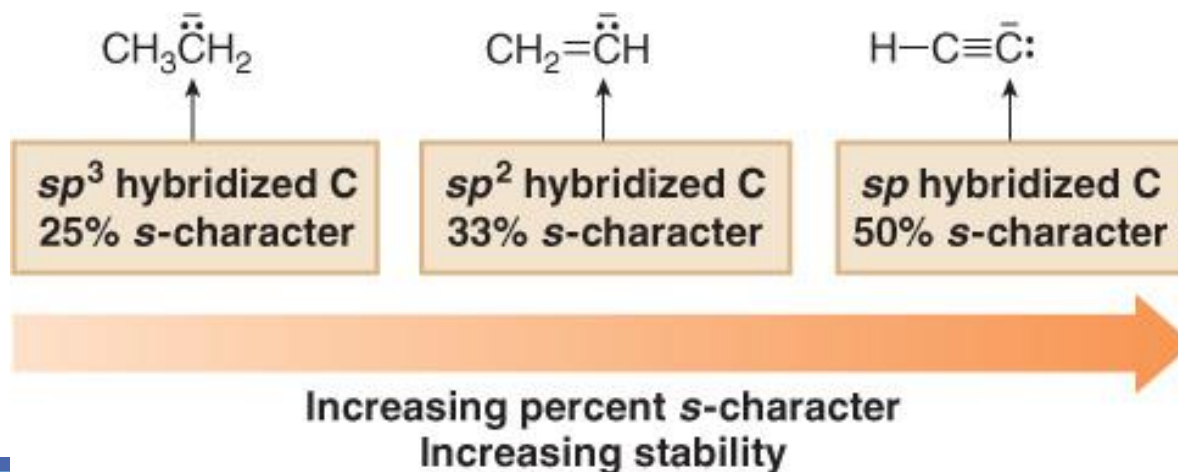
- L'acidità di  $\text{H—A}$  aumenta quando la base coniugata  $\text{A}^-$  è stabilizzata per risonanza.

## Effetti dell'ibridazione

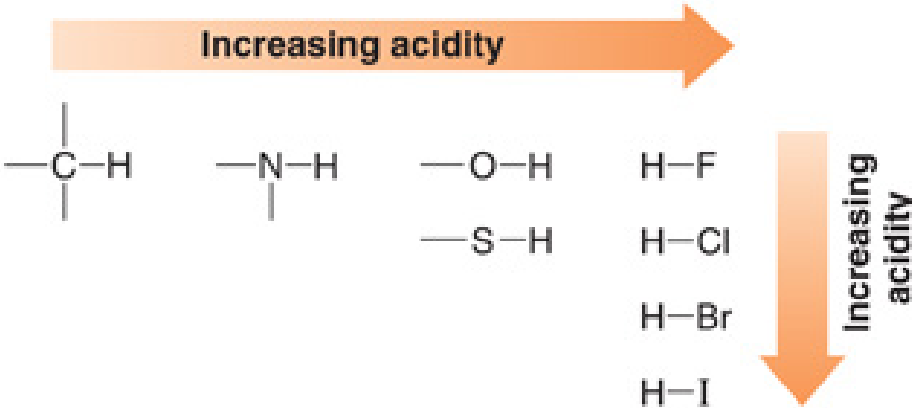
Si considerino le acidità relative di tre composti differenti contenenti legami C—H.



- 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.

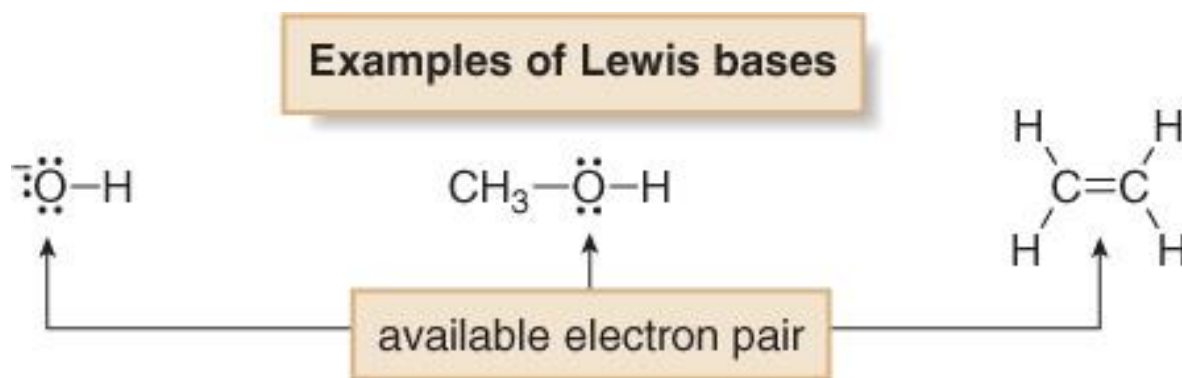


# Riassumendo:

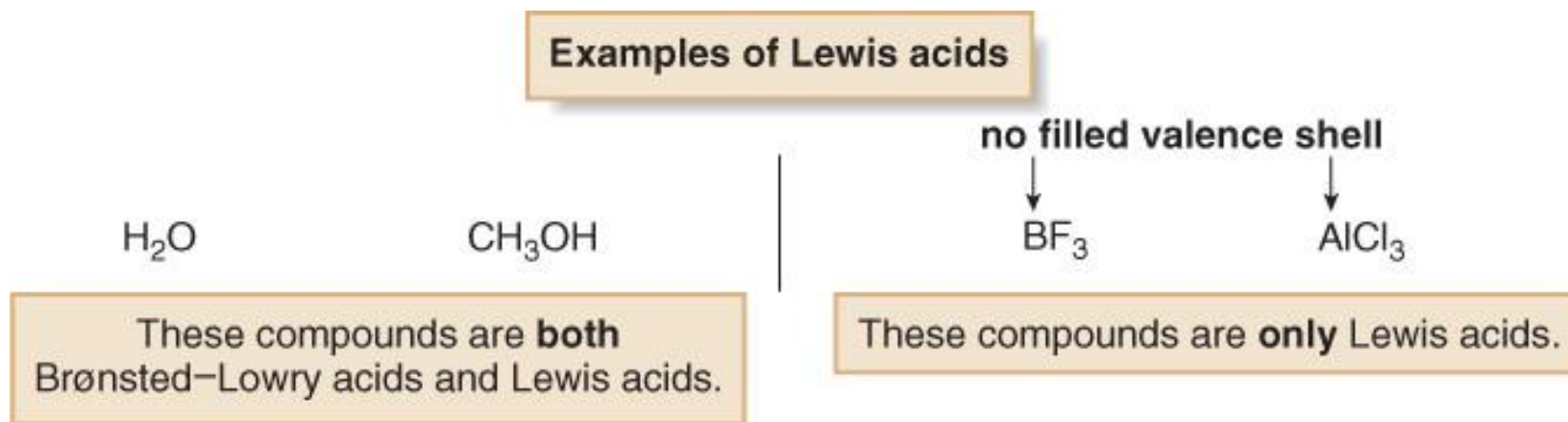
| Factor                                                                                                                                    | Example                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| <p>1. <b>Element effect:</b> The acidity of H–A increases both left-to-right across a row and down a column of the periodic table.</p>    |  <p style="text-align: center;">Increasing acidity </p> <p style="text-align: center;"> <math>\begin{array}{cccc}   &amp; &amp; &amp; \\ -\text{C}-\text{H} &amp; -\text{N}-\text{H} &amp; -\text{O}-\text{H} &amp; \text{H}-\text{F} \\   &amp;   &amp; &amp; \\ &amp; &amp; -\text{S}-\text{H} &amp; \text{H}-\text{Cl} \\ &amp; &amp; &amp; \text{H}-\text{Br} \\ &amp; &amp; &amp; \text{H}-\text{I} \end{array}</math> </p> <p style="text-align: right; vertical-align: middle;">Increasing acidity </p> |                                                                 |
| <p>2. <b>Inductive effects:</b> The acidity of H–A increases with the presence of electron-withdrawing groups in A.</p>                   | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$<br><b>more acidic</b> |
| <p>3. <b>Resonance effects:</b> The acidity of H–A increases when the conjugate base <math>\text{A}^-</math> is resonance stabilized.</p> | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | $\text{CH}_3\text{COO}-\text{H}$<br><b>more acidic</b>          |
| <p>4. <b>Hybridization effects:</b> The acidity of H–A increases as the percent s-character of <math>\text{A}^-</math> increases.</p>     | $\text{CH}_3\text{CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ <p style="text-align: center;">Increasing acidity </p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                 |

# Acidi e basi di Lewis

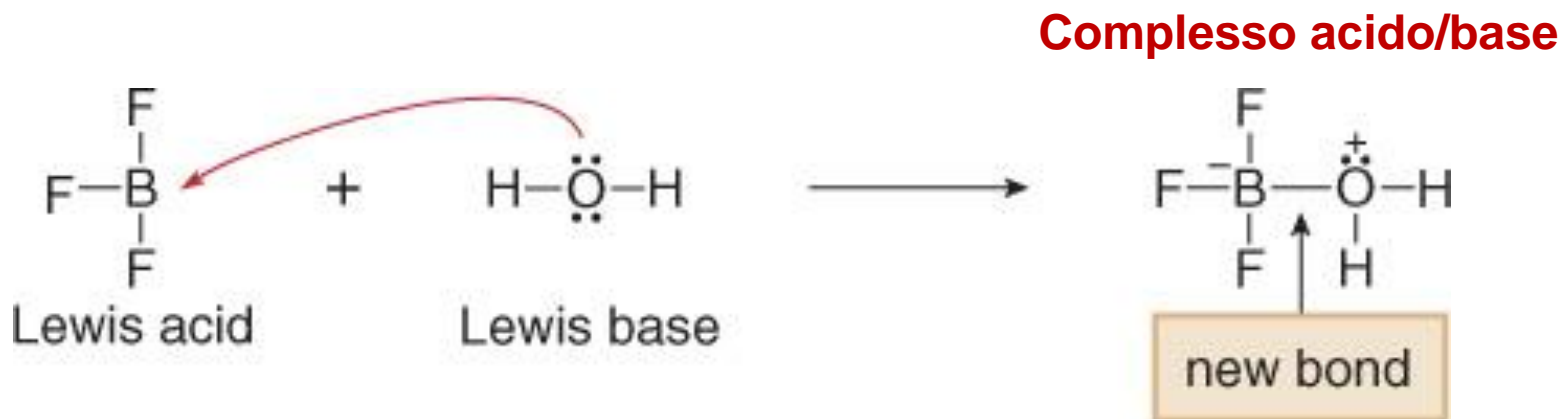
- Un acido di Lewis è un accettore di una coppia di elettroni.
- Una base di Lewis è un donatore di una coppia di elettroni.
- Le basi di Lewis sono strutturalmente identiche alle basi di Brønsted-Lowry. Entrambe hanno una coppia di elettroni disponibile: una coppia solitaria o una coppia elettronica di un legame  $\pi$ .
- Una base di Brønsted-Lowry dona sempre questa coppia di elettroni a un protone, mentre una base di Lewis dona questa coppia a qualsiasi atomo sia carente di elettroni.



- Tutti gli acidi di Brønsted-Lowry sono anche acidi di Lewis, ma il contrario non è sempre vero.
  - Qualsiasi specie che sia carente di elettroni e in grado di accettare una coppia elettronica è anche un acido di Lewis.
- Esempi comuni di acidi di Lewis (che non siano anche acidi di Brønsted-Lowry) comprendono  $\text{BF}_3$  e  $\text{AlCl}_3$ . Questi composti contengono elementi del gruppo 3A della tavola periodica, che possono accettare una coppia elettronica perchè hanno i livelli di valenza non completi di elettroni.

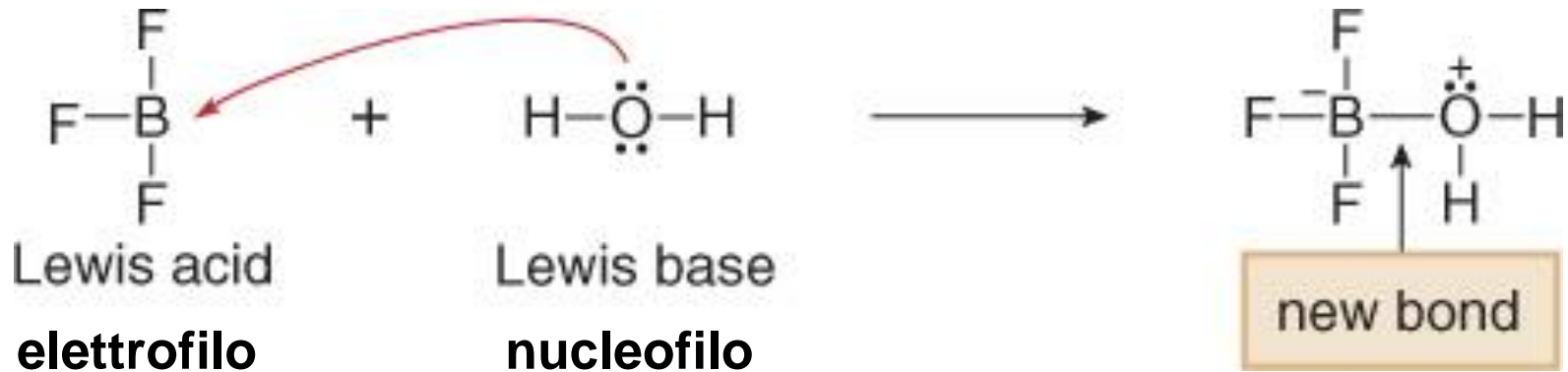


- In una reazione acido-base di Lewis, una base di Lewis dona una coppia elettronica ad un acido di Lewis.
- Una reazione acido-base di Lewis illustra un comportamento generale in chimica organica. Specie elettroniche reagiscono con specie elettroniche-povere.
- Nella più semplice reazione acido-base di Lewis si forma un legame e nessun legame viene rotto. Ciò è illustrato dalla reazione di  $\text{BF}_3$  con  $\text{H}_2\text{O}$ . L'  $\text{H}_2\text{O}$  dona una coppia di elettroni al  $\text{BF}_3$  per formare un nuovo legame.

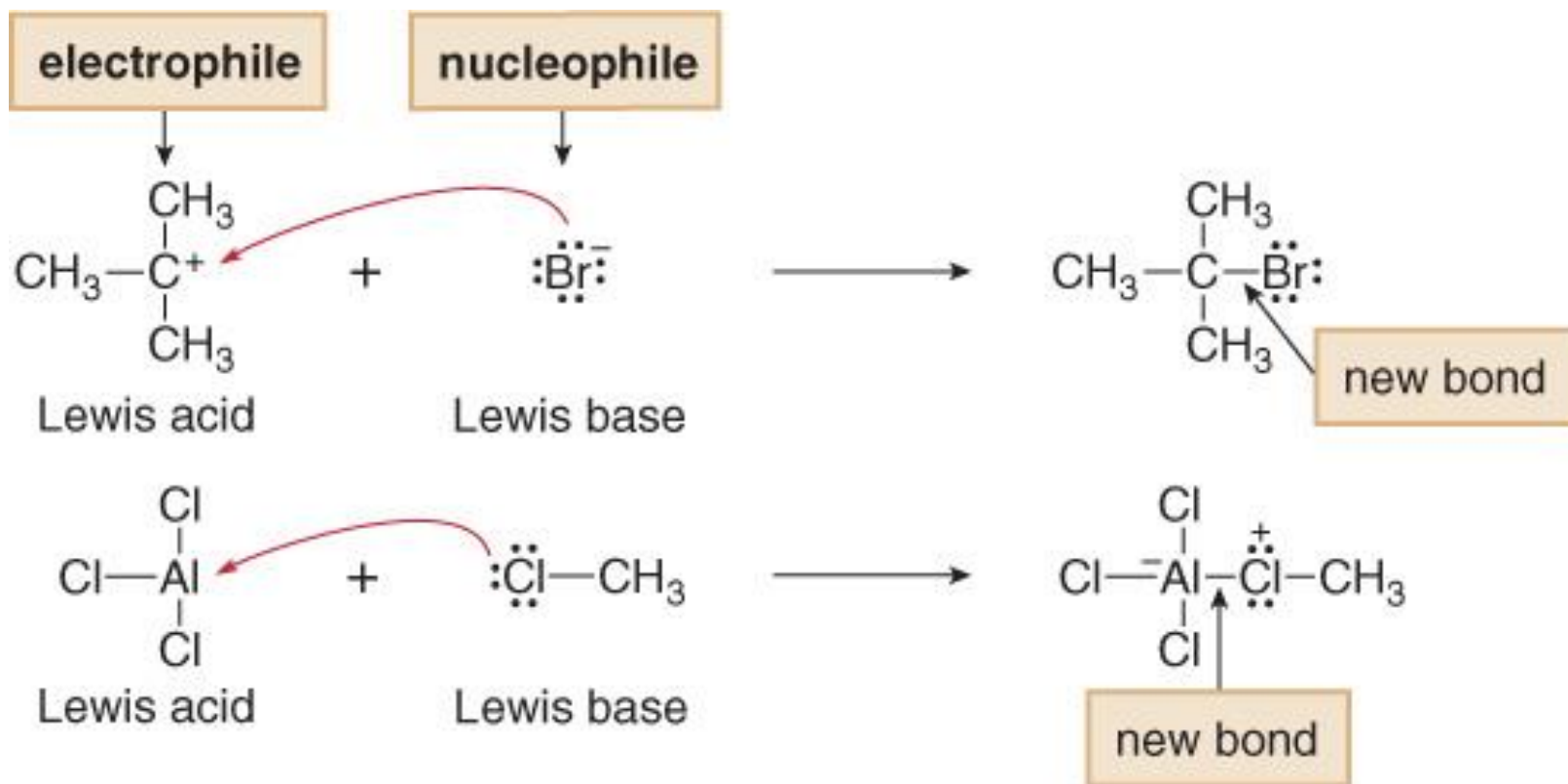


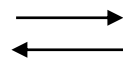
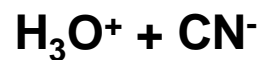
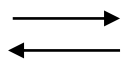
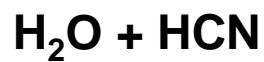


- Un acido di Lewis è anche detto un **elettrofilo**.
- Quando una base di Lewis reagisce con un elettrofilo diverso dal protone, la base di Lewis è detta un **nucleofilo**. In questo esempio,  $\text{BF}_3$  è l'elettrofilo ed  $\text{H}_2\text{O}$  è il nucleofilo.

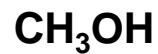
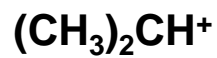


- in ogni reazione la coppia di elettroni non viene rimossa dalla base di Lewis; viene invece donata ad un atomo dell'acido di Lewis e si forma un nuovo legame covalente.





Dove è spostato  
l'equilibrio?



Individuare gli  
acidi e le basi di  
Lewis

