

Acidi e basi

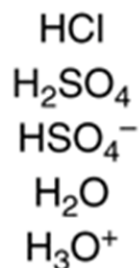
Acidi e basi di Brønsted-Lowry

- Un acido di Brønsted-Lowry è un donatore di protoni.
- Una base di Brønsted-Lowry è un accettore di protoni.
- H^+ = protone

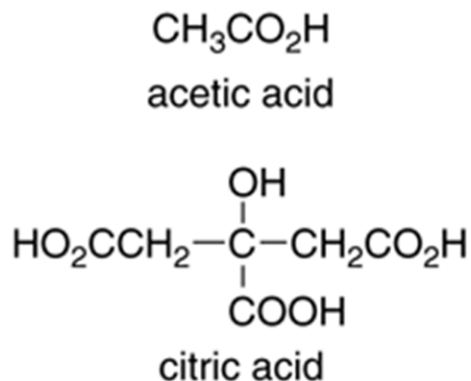
Brønsted-Lowry acids [H – A]

Brønsted-Lowry bases [B:]

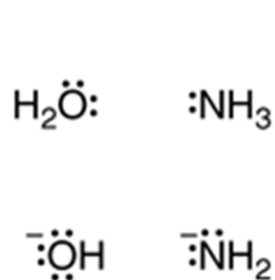
Inorganic



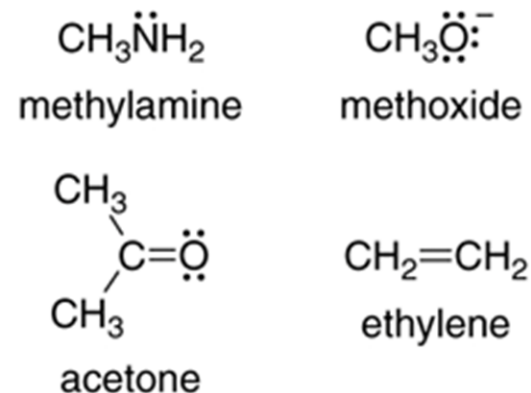
Organic



Inorganic



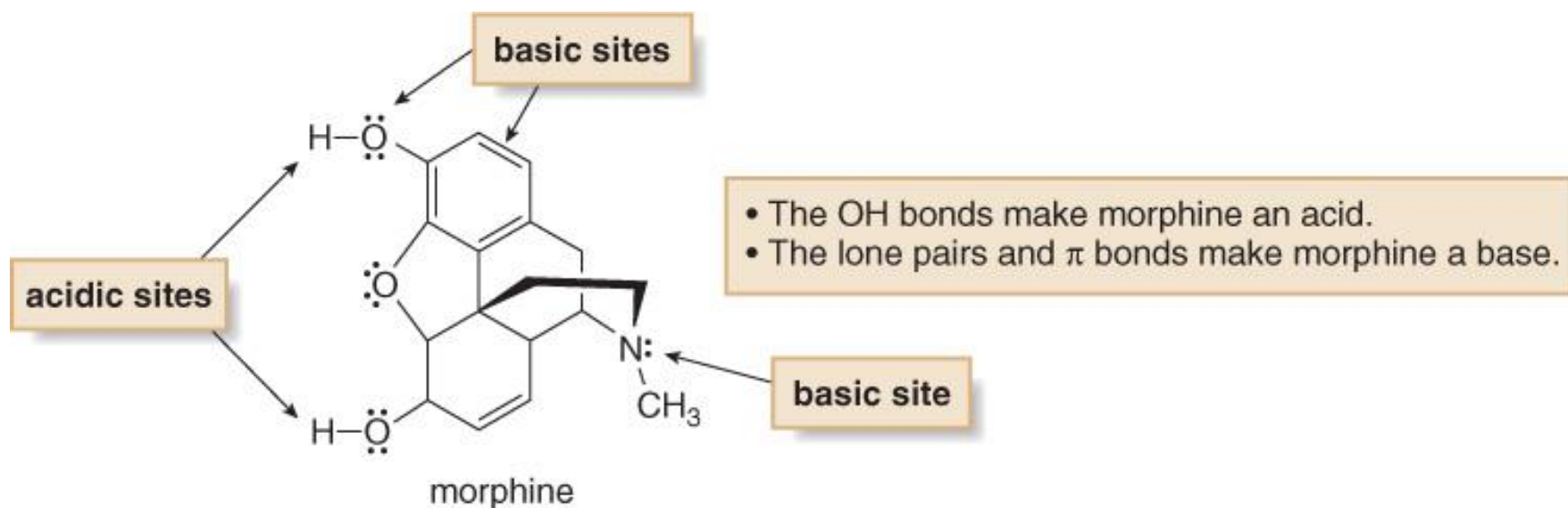
Organic



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

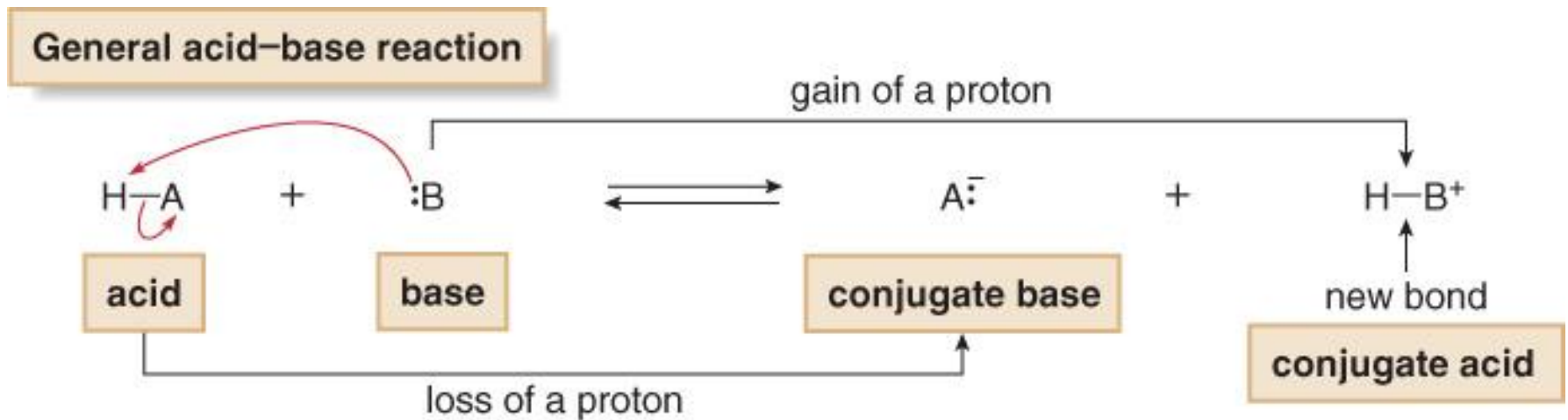
- All Brønsted-Lowry bases contain a lone pair of electrons or a π bond.
- The net charge may be zero or (–).

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

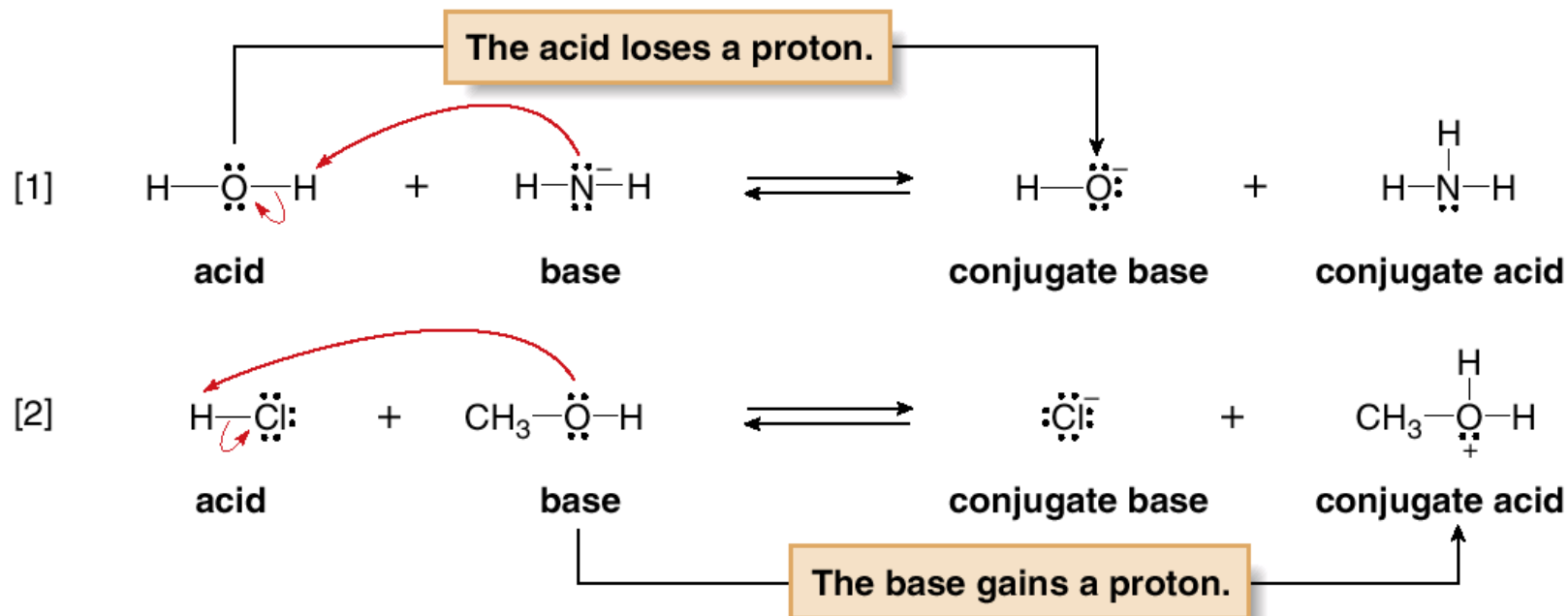


Reazioni di acidi e basi di Brønsted-Lowry

- 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 **frecce 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 elettron-ricche reagiscono con specie elettron-povere.

Come si riconosce un acido e una base?

1. Gli acidi e le basi comuni introdotti in chimica generale: HCl, H₂SO₄, ecc. sono acidi forti e OH⁻, 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 π , 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	$pK_a = -\log K_a$
K_a values of typical organic acids 10^{-5} to 10^{-50} ↑ ↑ larger number smaller number stronger acid weaker acid	pK_a values of typical organic acids +5 to +50 ↑ ↑ smaller number larger number stronger acid 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**

	Acid	pK_a	Conjugate base	
 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

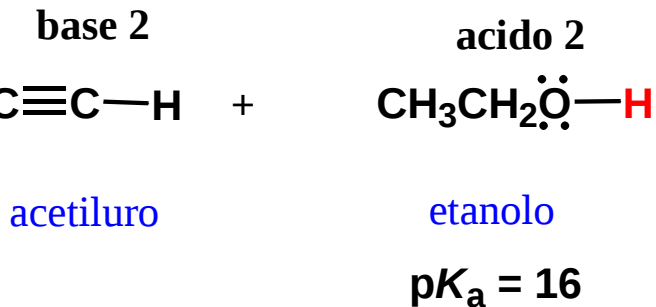
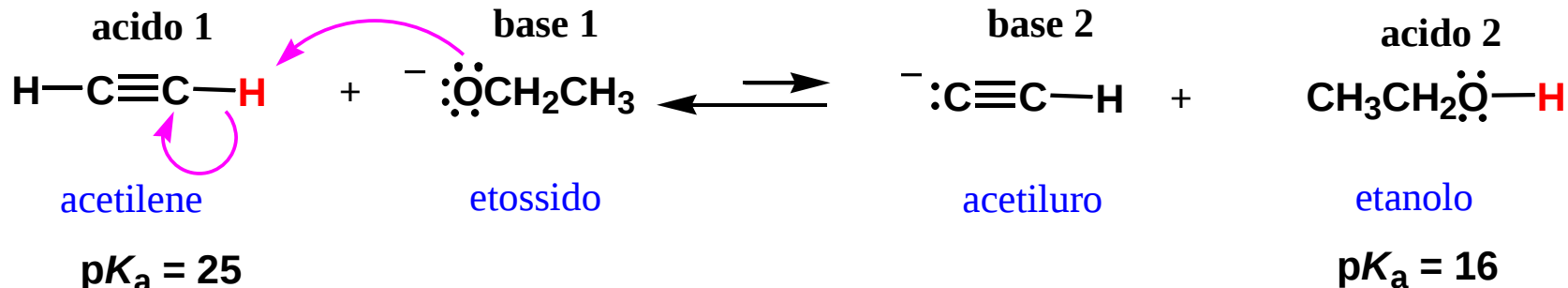
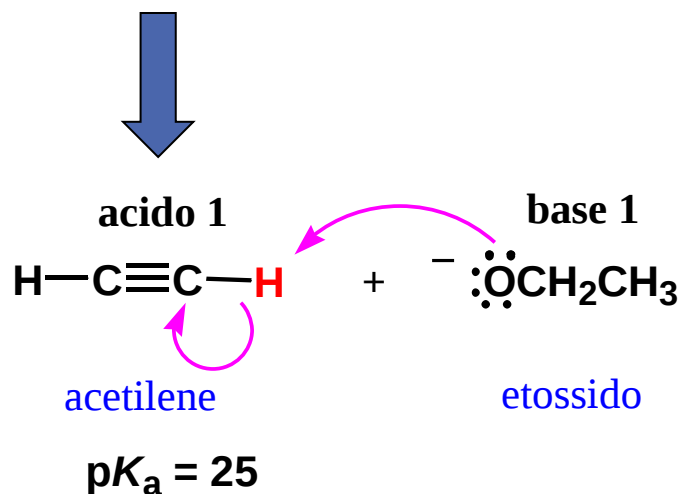
La posizione dell'equilibrio dipende dalle forze relative degli acidi e delle basi

- 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

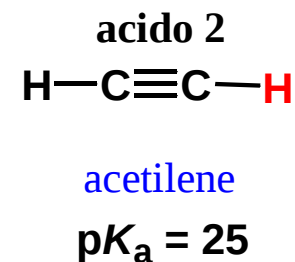
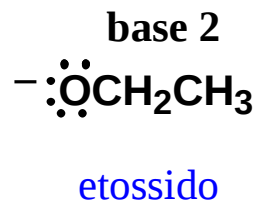
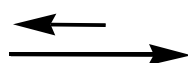
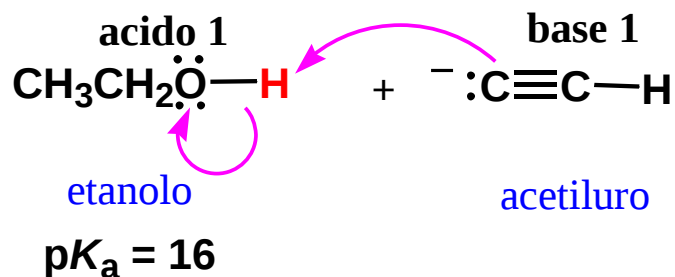
Acido più debole



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.

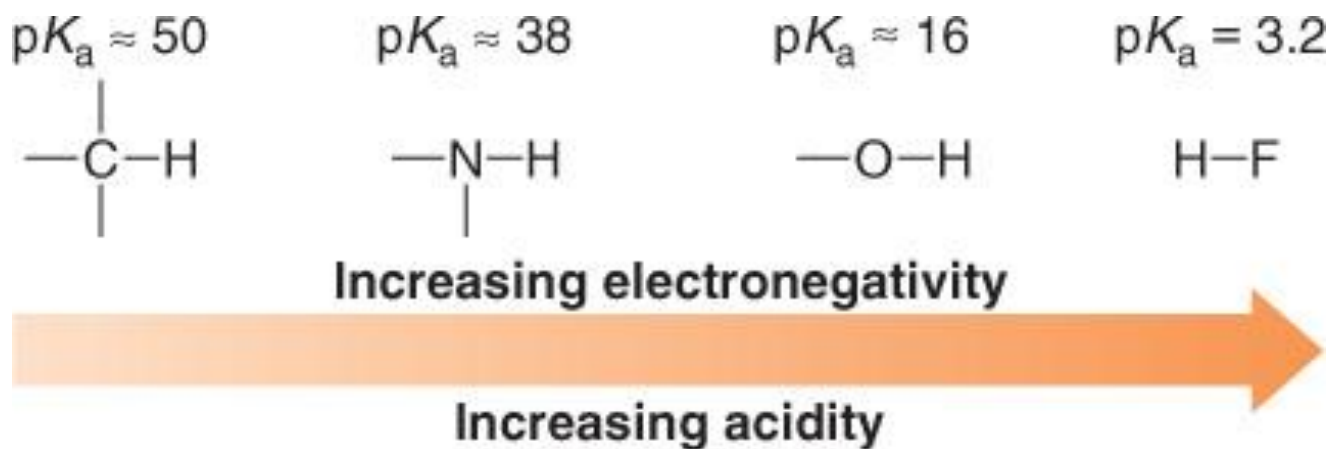
Fattori che determinano la forza acida

- 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

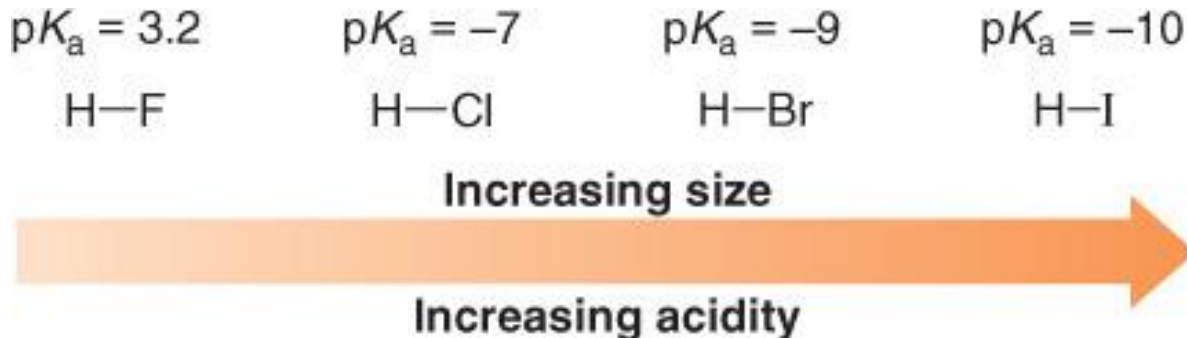
Attraverso una riga della tavola periodica, l'acidità di H—A cresce con l'aumento dell'elettronegatività di A.



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

Confronto tra elementi della stessa colonna

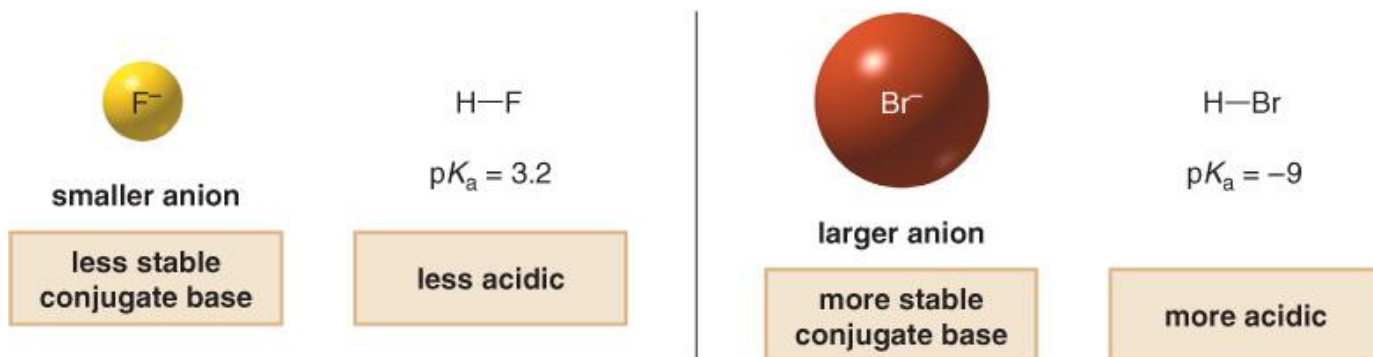
- Scendendo lungo una colonna della tavola periodica, l'acidità di H-A cresce con l'aumento della **dimensione** di A.



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.

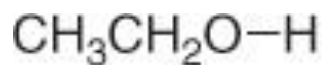


- L'acidità di H-A cresce sia da sinistra a destra attraverso una riga, sia scendendo lungo una colonna della tavola periodica.

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.

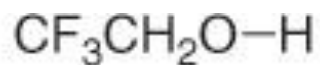
Effetti induttivi

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

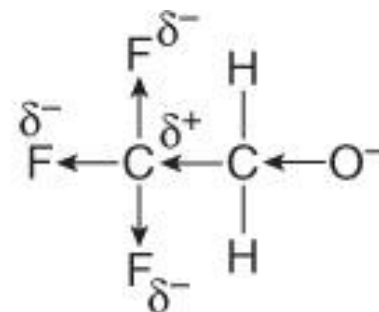
$$\text{p}K_{\text{a}} = 12.4$$

← stronger acid

- La ragione per la maggiore acidità del 2,2,2-trifluoroetanol 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.

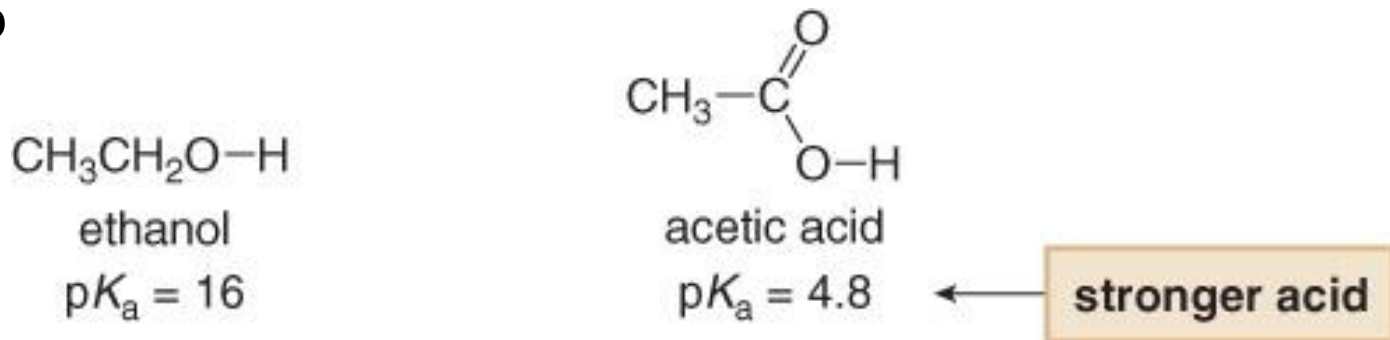
In generale:

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

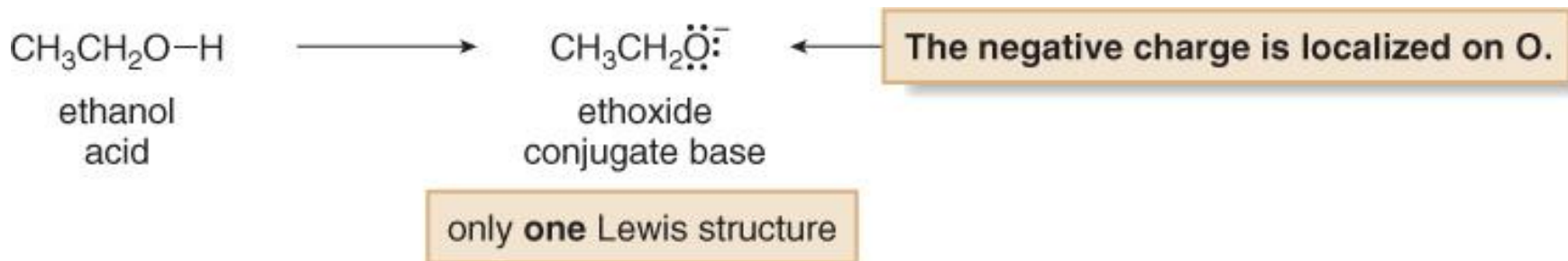
L'acidità di $\text{H}-\text{A}$ aumenta con la presenza in A di gruppi elettron-attrattori

Effetti della risonanza

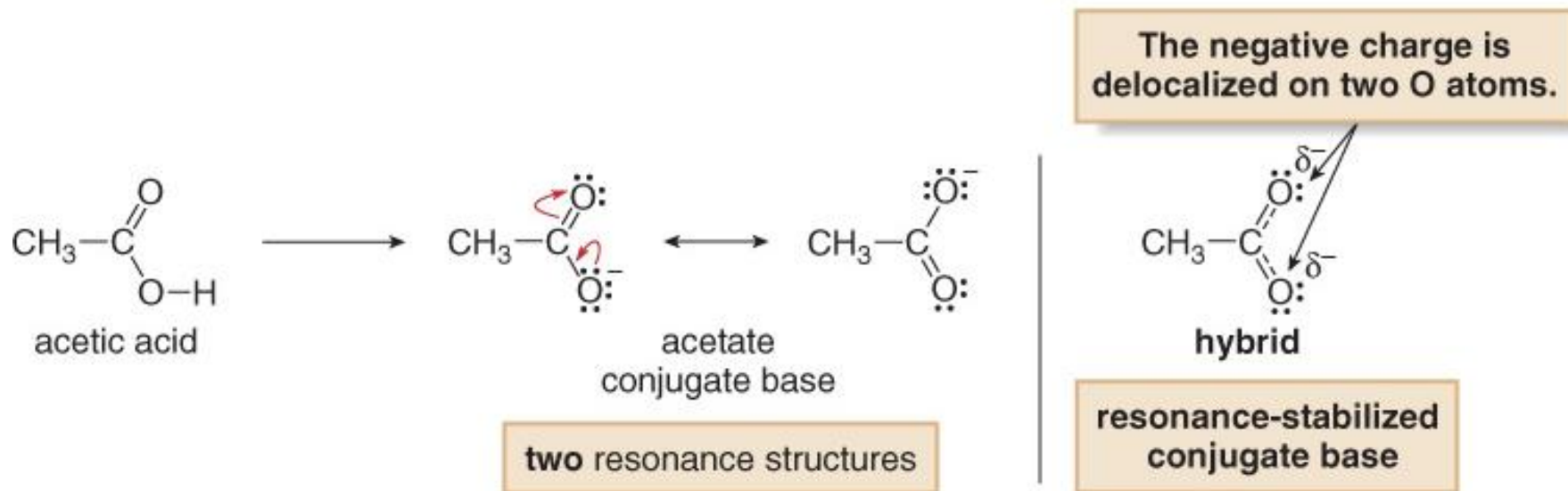
- Nell'esempio seguente, confrontando le acidità dell'etanolo e dell'acido acetico, si nota che il secondo è più acido del primo



- 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.



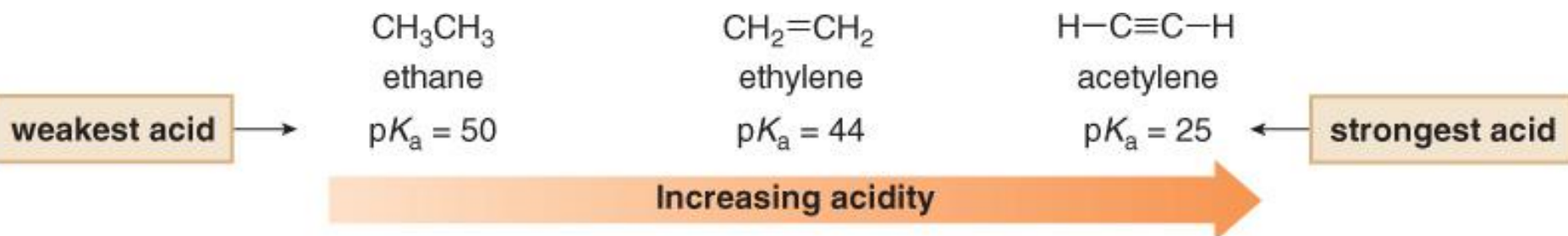
- La delocalizzazione dovuta alla risonanza rende CH_3COO^- più stabile di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, e di conseguenza CH_3COOH è un acido più forte di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.



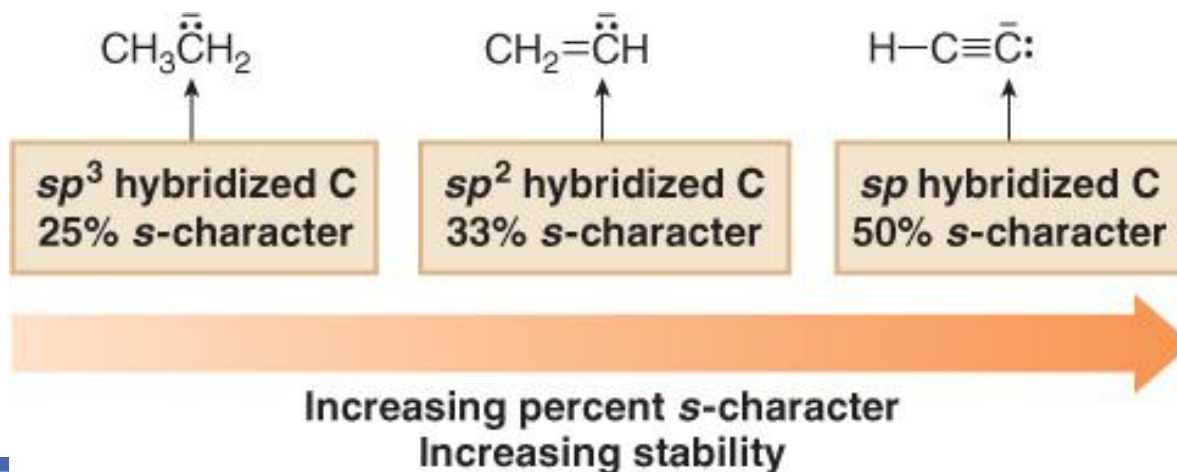
- L'acidità di $\text{H}-\text{A}$ aumenta quando la base coniugata A^- è stabilizzata per risonanza.

Effetti dell'ibridazione

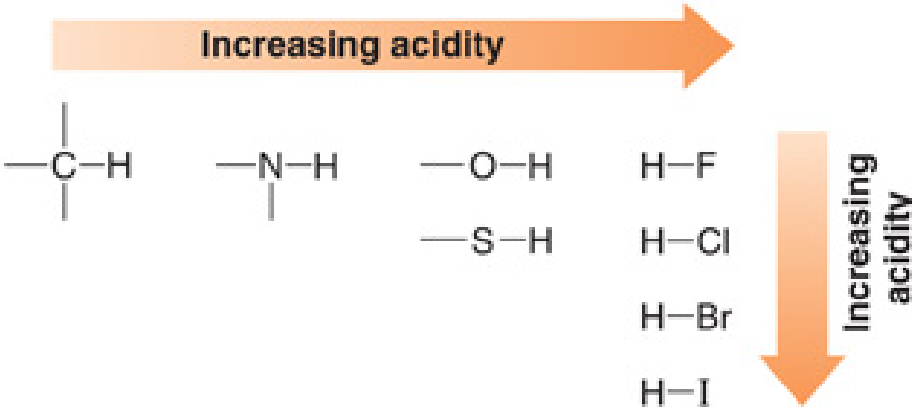
Si considerino le acidità relative di tre composti differenti contenenti legami C—H.



- 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.

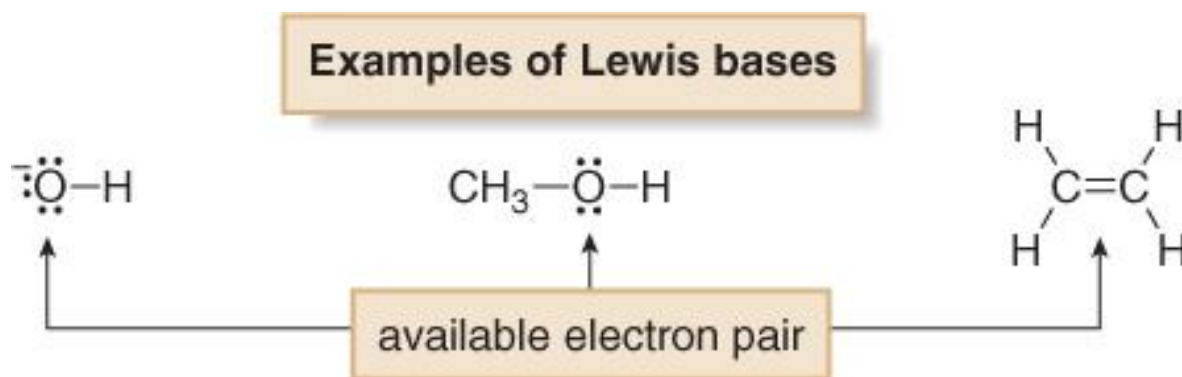


Riassumendo:

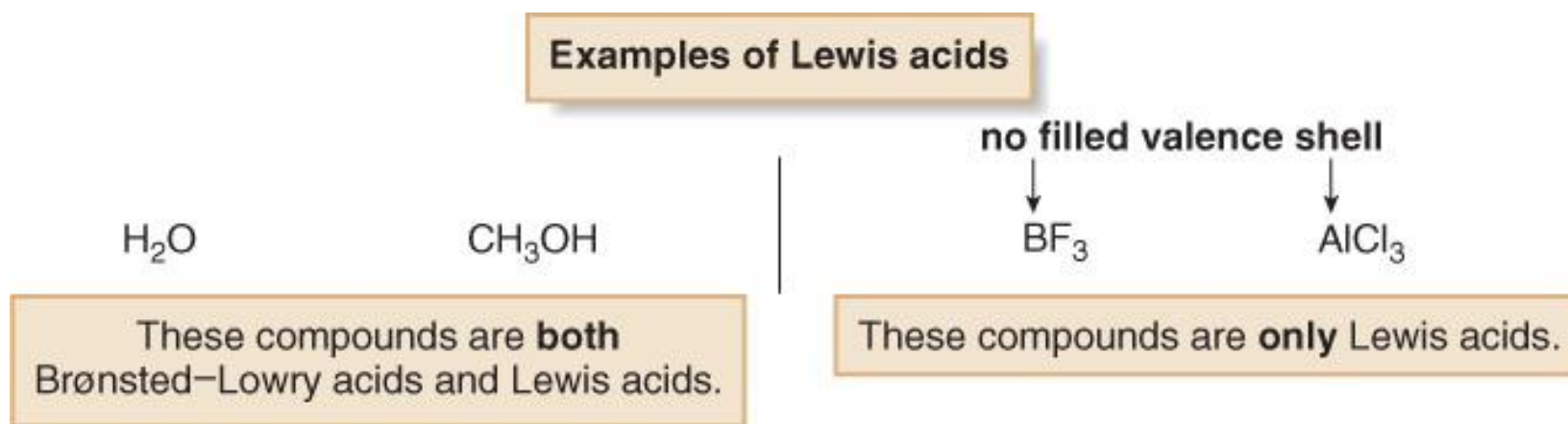
Factor	Example
1. Element effect: The acidity of H–A increases both left-to-right across a row and down a column of the periodic table.	
2. Inductive effects: The acidity of H–A increases with the presence of electron-withdrawing groups in A.	CH₃CH₂O–H CF₃CH₂O–H more acidic
3. Resonance effects: The acidity of H–A increases when the conjugate base A: [–] is resonance stabilized.	CH₃CH₂O–H CH₃COO–H more acidic
4. Hybridization effects: The acidity of H–A increases as the percent s-character of A: [–] increases.	CH₃CH₃ CH₂=CH₂ H–C≡C–H 

Acidi e basi di Lewis

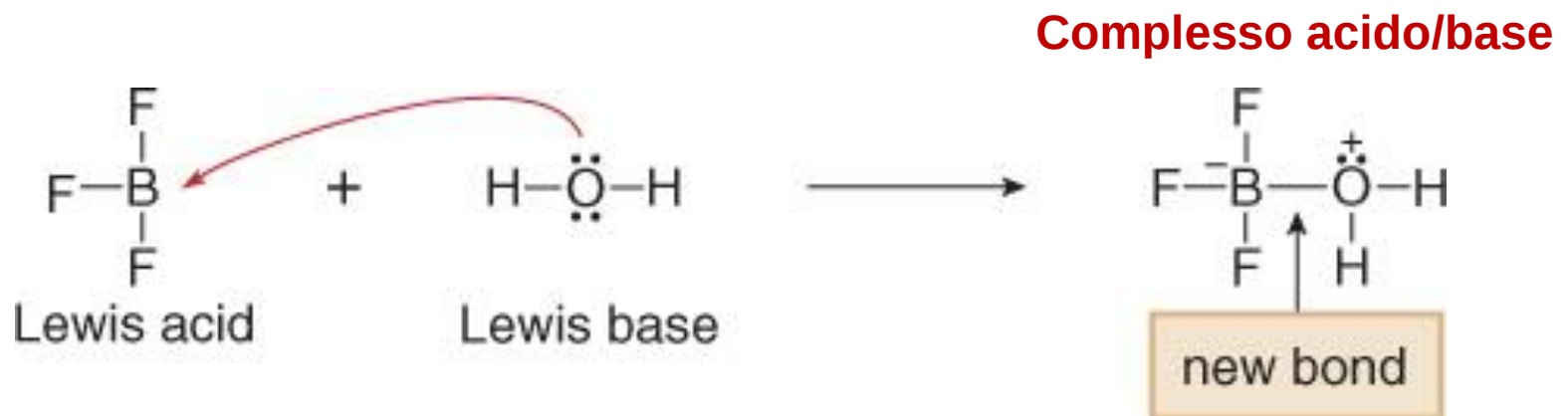
- Un acido di Lewis è un accettore di una coppia di elettroni.
- Una base di Lewis è un donatore di una coppia di elettroni.
- Le basi di Lewis sono strutturalmente identiche alle basi di Brønsted-Lowry. Entrambe hanno una coppia di elettroni disponibile: una coppia solitaria o una coppia elettronica di un legame π .
- 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.



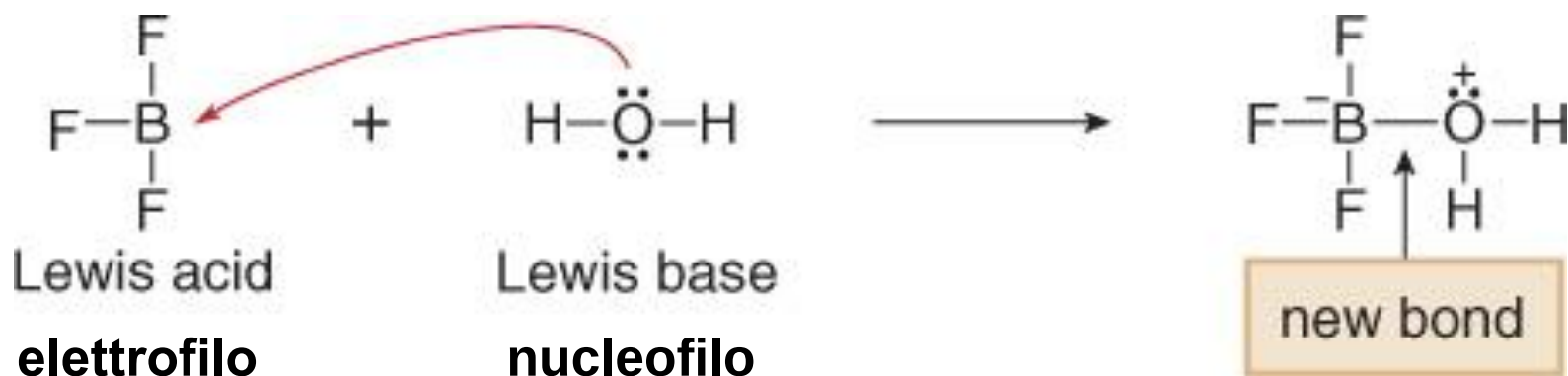
- Tutti gli acidi di Brønsted-Lowry sono anche acidi di Lewis, ma il contrario non è sempre vero.
 - Qualsiasi specie che sia carente di elettroni e in grado di accettare una coppia elettronica è anche un acido di Lewis.
- Esempi comuni di acidi di Lewis (che non siano anche acidi di Brønsted-Lowry) comprendono BF_3 e 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.



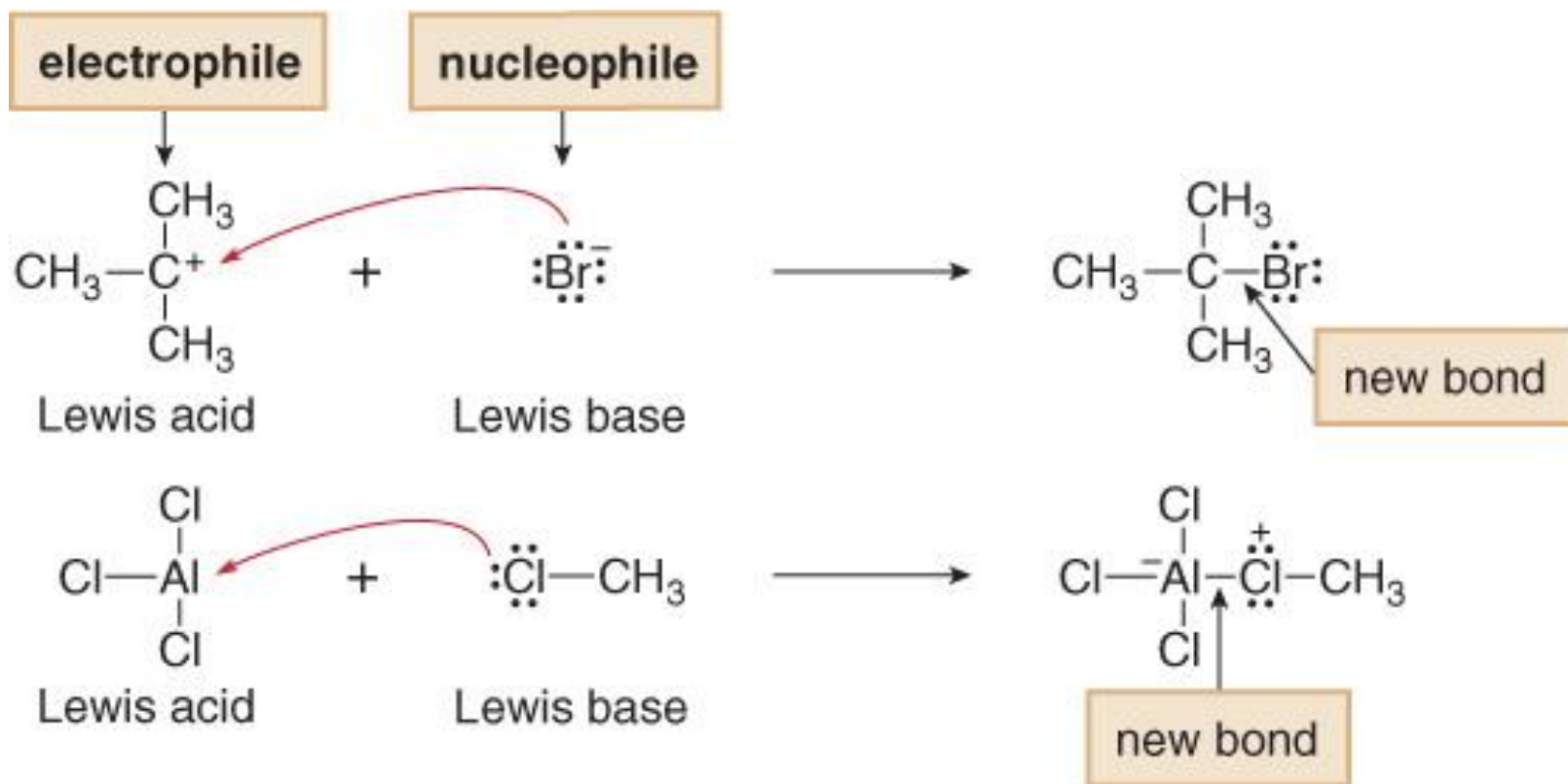
- In una reazione acido-base di Lewis, una base di Lewis dona una coppia elettronica ad un acido di Lewis.
- Una reazione acido-base di Lewis illustra un comportamento generale in chimica organica. Specie elettronicamente ricche reagiscono con specie elettronicamente povere.
- Nella più semplice reazione acido-base di Lewis si forma un legame e nessun legame viene rotto. Ciò è illustrato dalla reazione di BF_3 con H_2O . L' H_2O dona una coppia di elettroni al BF_3 per formare un nuovo legame.

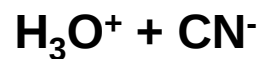
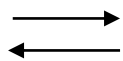
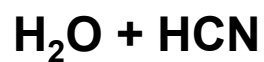


- Un acido di Lewis è anche detto un **elettrofilo**.
- Quando una base di Lewis reagisce con un elettrofilo diverso dal protone, la base di Lewis è detta un **nucleofilo**. In questo esempio, BF_3 è l'elettrofilo ed H_2O è il nucleofilo.

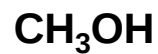
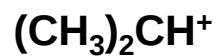
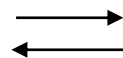


- in ogni reazione **la coppia di elettroni non viene rimossa dalla base di Lewis**; viene invece donata ad un atomo dell'acido di Lewis e si forma un nuovo legame covalente.





Dove è spostato
l'equilibrio?



Individuare gli
acidi e le basi di
Lewis

