

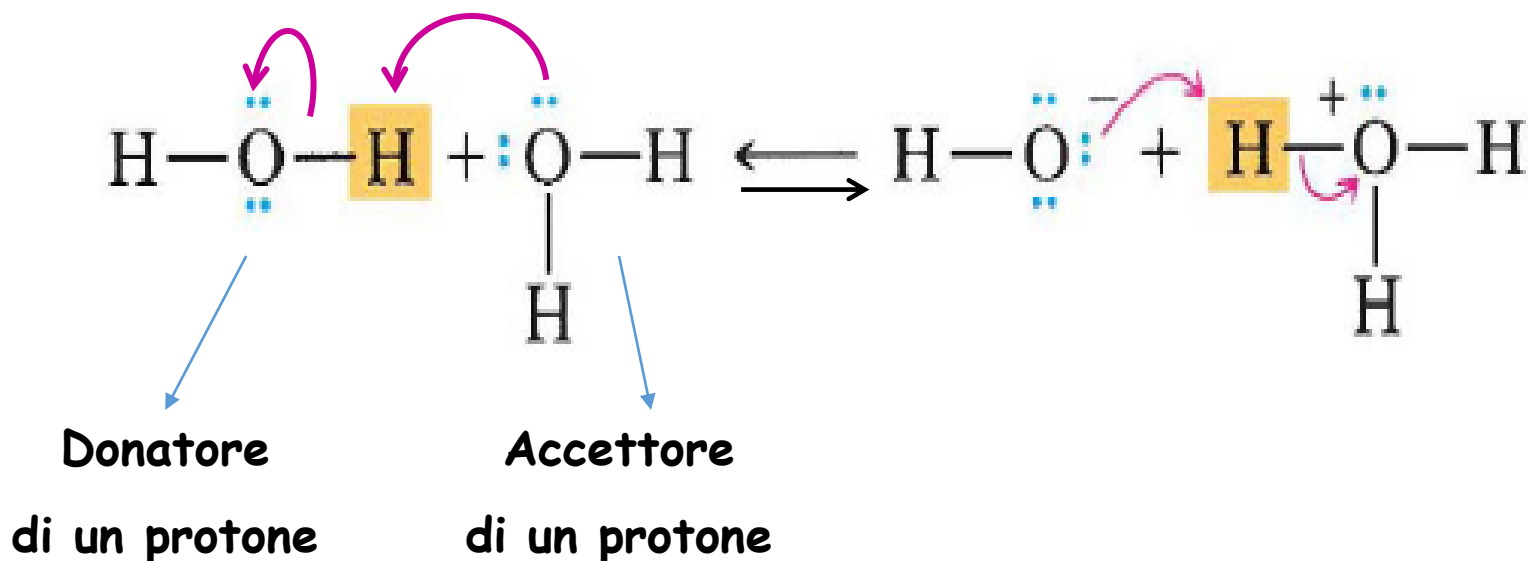
Acidi e basi

Definizione di Brønsted-Lowry:

Un **acido** è una sostanza in grado di cedere un protone;

Una **base** è una sostanza in grado di acquistare un protone.

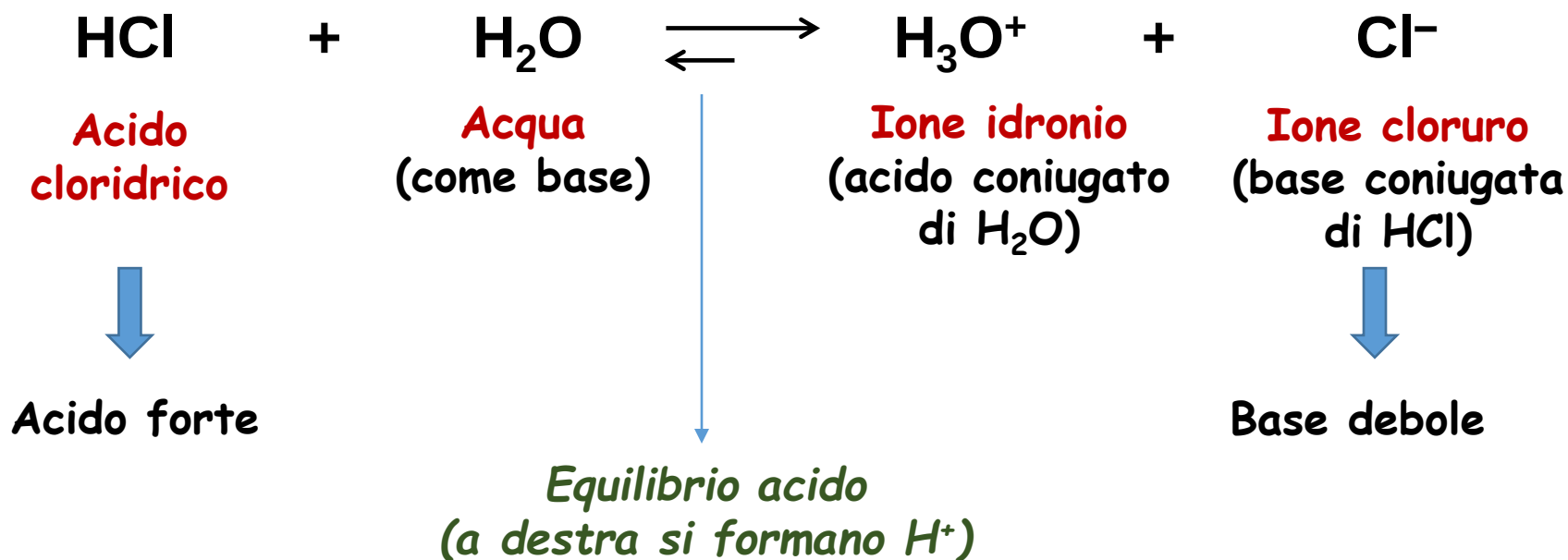
Una **reazione acido-base** prevede il trasferimento di un protone da una specie ad un'altra.



Acidi e basi

Secondo la definizione di Brønsted-Lowry, un acido, in una reazione acido-base, si trasforma nella sua base coniugata.

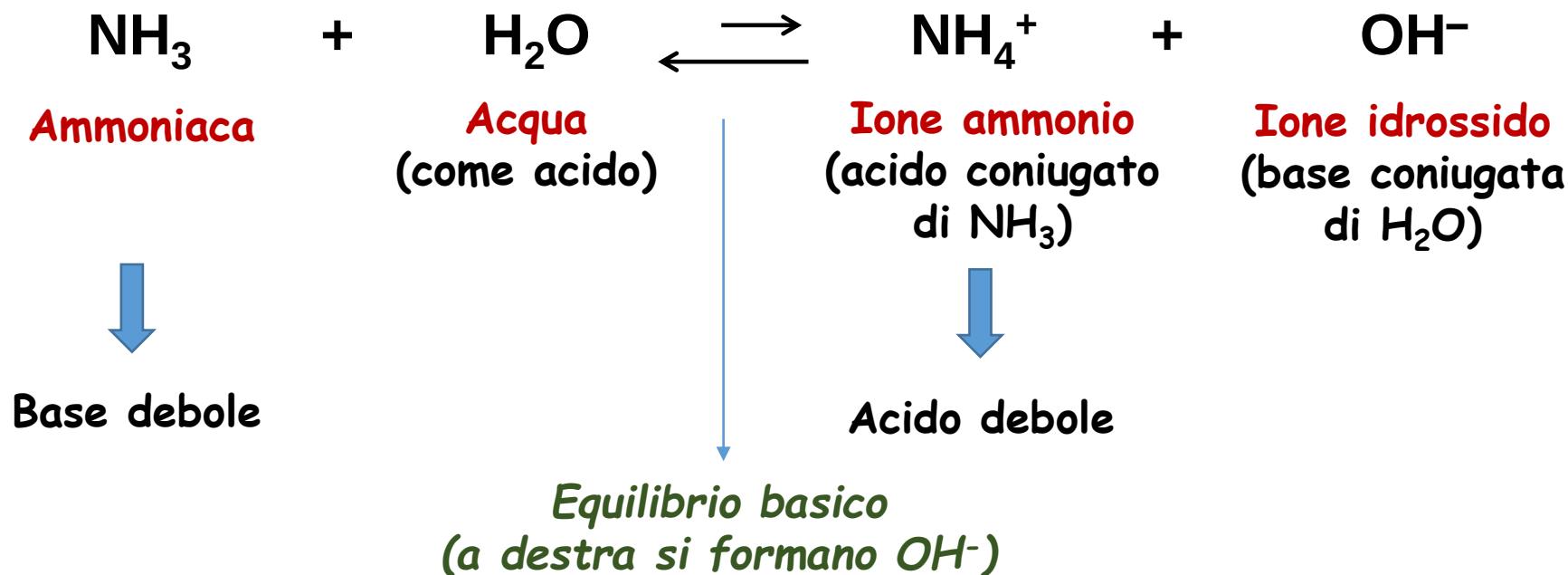
L'equilibrio della reazione sarà spostato verso la formazione dell'acido più debole.



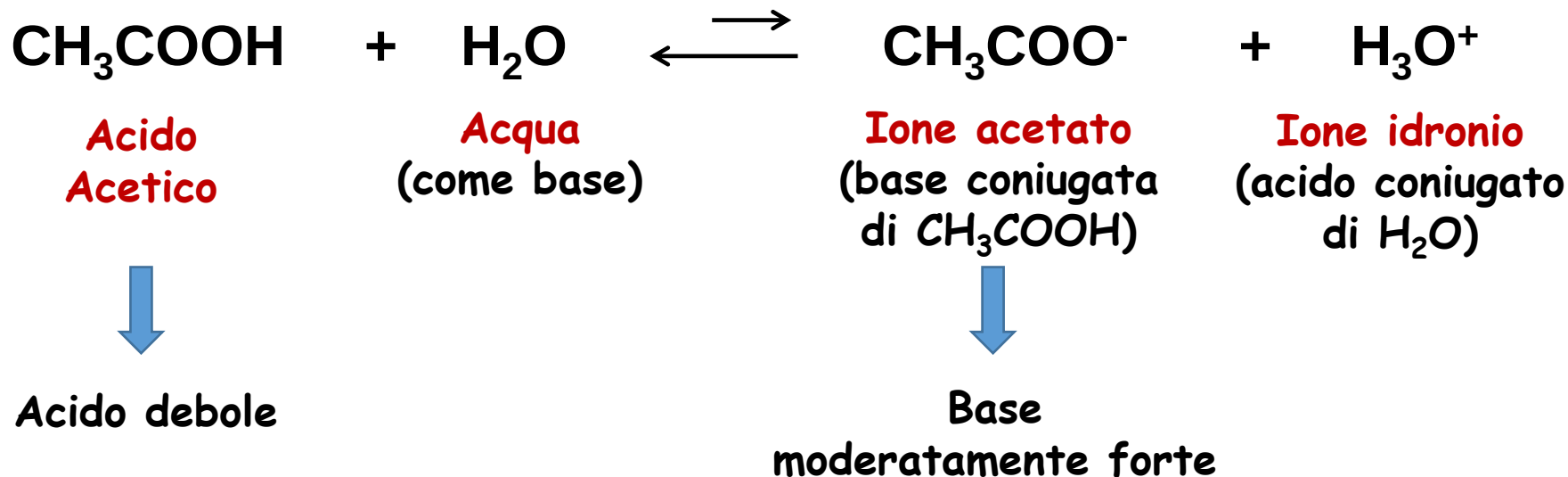
Acidi e basi

Secondo la definizione di Brønsted-Lowry, una base, in una reazione acido-base, si trasforma nel suo acido coniugato.

L'equilibrio della reazione sarà spostato verso la formazione della base più debole.



Acidi e basi



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Costante di dissociazione acida
(costante di equilibrio)

Maggiore è la K_a , più forte è l'acido

HCl,
CH₃COOH,

$K_a = 10^7$ M (acido forte);

$K_a = 1,7 \times 10^{-5}$ M (acido debole)

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$-\log K_a = -\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = -\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} - \log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pK}_a = -\log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} + \text{pH}$$

Maggiore è la K_a , più forte è l'acido, minore è il pK_a

HCl,	$K_a = 10^7 \text{ M},$	$\text{pK}_a = -7$ (acido forte);
$\text{CH}_3\text{COOH},$	$K_a = 1,7 \times 10^{-5} \text{ M},$	$\text{pK}_a = 4,76$ (acido debole)

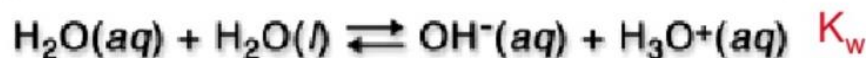
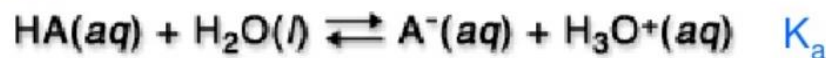
$\text{pK}_a < 1$ (acidi molto forti); $\text{pK}_a = 1-3$ (ac moderatamente forti);
 $\text{pK}_a = 3-5$ (acidi deboli); $\text{pK}_a = 5-15$ (acidi molto deboli);
 $\text{pK}_a > 15$ (acidi estremamente deboli)

Acidi e Basi di BRØNSTED - LOWRY

Scala di acidità - pK_a
valori di pK_a di alcuni acidi organici e inorganici

	Acido	Formula	pK_a	Base coniugata	
acido più debole	etano	CH_3CH_3	51	$CH_3CH_2^-$	base più forte
	ammoniaca	NH_3	38	NH_2^-	
	etanolo	CH_3CH_2OH	15.9	$CH_3CH_2O^-$	
	acqua	H_2O	15.7	HO^-	
	ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	10.64	CH_3NH_2	
	ione bicarbonato	HCO_3^-	10.33	CO_3^{2-}	
	fenolo	C_6H_5OH	9.95	$C_6H_5O^-$	
	ione ammonio	NH_4^+	9.24	NH_3	
	acido carbonico	H_2CO_3	6.36	HCO_3^-	
	acid acetico	CH_3COOH	4.76	CH_3COO^-	
	acido benzoico	C_6H_5COOH	4.19	$C_6H_5COO^-$	
	acido fosforico	H_3PO_4	2.1	$H_2PO_4^-$	
	ione idronio	H_3O^+	-1.74	H_2O	
	acido solforico	H_2SO_4	-5.2	HSO_4^-	
	acido cloridrico	HCl	-7	Cl^-	
acido più forte	acido bromidrico	HBr	-8	Br^-	base più debole
	acido iodidrico	HI	-9	I^-	

Relazione tra K_a e K_b - Forza di acidi e basi



$$K_a \cdot K_b = K_w$$

($K_w = \text{prodotto ionico dell'acqua} = 1 \times 10^{-14}$)

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

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

$$K_a \cdot K_b = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{HA}][\text{A}^-]} = K_w$$

Conoscendo K_a posso risalire a K_b e viceversa;
conoscendo pK_a posso risalire al pK_b

	ACID	BASE	
Strong	HCl	Cl^-	Negligible
	H_2SO_4	HSO_4^-	
	HNO_3	NO_3^-	
	H_3O^+	H_2O	
Weak	HSO_4^-	SO_4^{2-}	Weak
	H_2SO_3	HSO_3^-	
	H_3PO_4	H_2PO_4^-	
	HF	F^-	
	CH_3COOH	CH_3COO^-	
	H_2CO_3	HCO_3^-	
	H_2S	HS^-	
	HSO_3^-	SO_3^{2-}	
	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	
	NH_4^+	NH_3	
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	
	H_2O	OH^-	
	HS^-	S^{2-}	
	OH^-	O^{2-}	
Negligible			Strong

Attiva Window
Passa a Impostazioni

$$pK_w = 14$$

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

IDROLISI ACIDA

(Sali formati da acido forte + base debole)



 NH_4^+ è l'acido coniugato di NH_3 , e quest'ultimo è una base debole quindi...

Reazione di Idrolisi **acida**:



$$K_{\text{idrolisi}} = K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_w / K_b$$

$$pK_a = pK_w - pK_b = 14 - pK_b$$

$$pK_b = 14 - 9.24 = 4.76$$

IDROLISI BASICA

(Sali formati da acido debole + base forte)



 NO_2^- è la base coniugata di HNO_2 , e quest'ultimo è un acido debole quindi...

Reazione di Idrolisi basica:



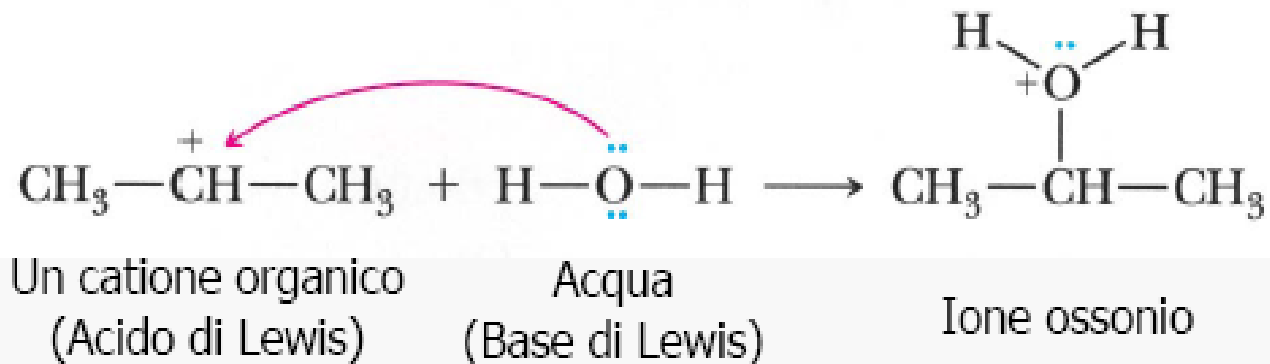
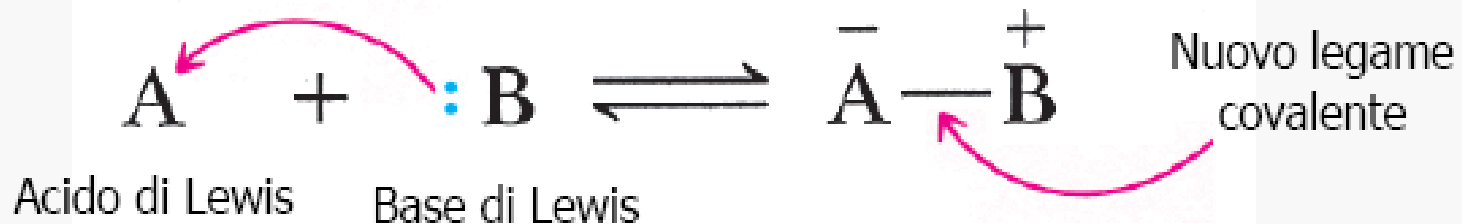
$$K_{\text{idrolisi}} = K_b = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} = K_w/K_a$$

Acidi e basi

Definizione di Lewis:

Un acido è una specie che può formare un nuovo legame covalente **accettando una coppia di elettroni**.

Una base è una specie che può formare un nuovo legame covalente **donando una coppia di elettroni**.



Alcune basi organiche di Lewis e loro relativa forza in reazioni di trasferimento di protone

Ioni alogenuro	Acqua, alcoli ed eteri	Ammoniaca e ammine	Ioni idrossido e ioni alcossido	Ioni ammiduro
$\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^-$	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}-\ddot{\text{O}}\text{:}^-$	$\begin{array}{c} \text{H}-\ddot{\text{N}}\text{:}^- \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\text{:}\ddot{\text{Br}}\text{:}^-$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}\text{:}^-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\ddot{\text{N}}\text{:}^- \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}^-$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\ddot{\text{N}}\text{:}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		
Molto debole	Debole	Forte	Più Forte	Molto forte

EFFETTI STRUTTURALI SULL'ACIDITA' DI BRØNSTED

Un acido è tanto più forte quanto più il suo equilibrio è spostato verso destra, cioè quanto più è dissociato.

A spostare l'equilibrio verso destra concorrono sia la forza del legame che si deve rompere (X-H), sia la stabilità della base coniugata che si forma.

Più forte è il legame che si deve dissociare, meno acido è il composto.

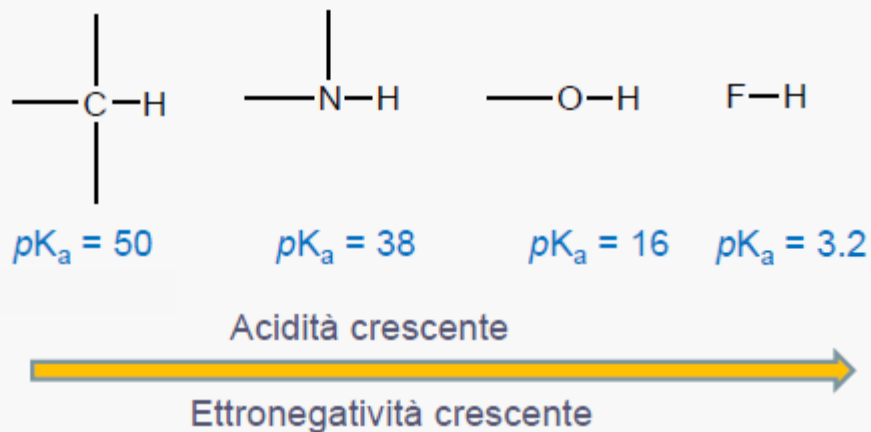
Meglio ospitato è il doppietto elettronico che resta sulla base dopo la dissociazione eterolitica, più la base è stabile e quindi più forte è l'acido.

Fattori che determinano la forza di un acido

- ☛ Effetti dell'elemento (effetto dell'elettronegatività e della dimensione)
- ☛ Effetti induttivi
- ☛ Effetti della risonanza
- ☛ Effetti dell'ibridazione

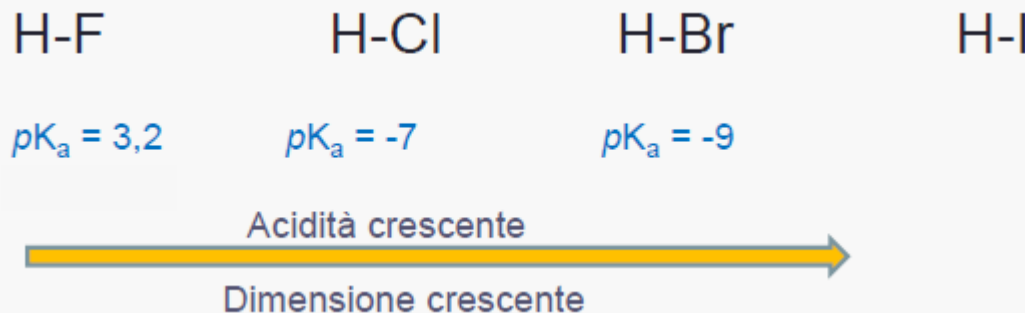
Effetti dell'elemento

Elettronegatività



Se si confrontano acidi in cui l'atomo legato all'idrogeno varia lungo la stessa riga del sistema periodico, ai fini dell'acidità il fattore determinante è l'elettronegatività dell'atomo.

Dimensione



Migliore
sovrapposizione
orbitali H-X

Peggior
sovrapposizione
orbitali H-X

Effetto dell'elettronegatività

	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	$\text{HO}-\text{H}$	$\text{F}-\text{H}$
$\text{p}K_a$	51	38	15.7	3.5
Elettronegatività di A in A-H	2.5	3.0	3.5	4.0

 Acidità crescente

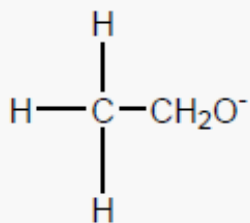
Valori di elettronegatività di alcuni atomi (scala di Pauling)

IA	IIA											H 2.1					
Li 1.0	Be 1.5																
Na 0.9	Mg 1.2	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII B			IB	II B	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
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	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
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	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	
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	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	

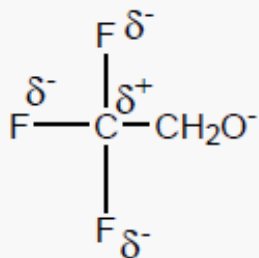
Effetto induttivo



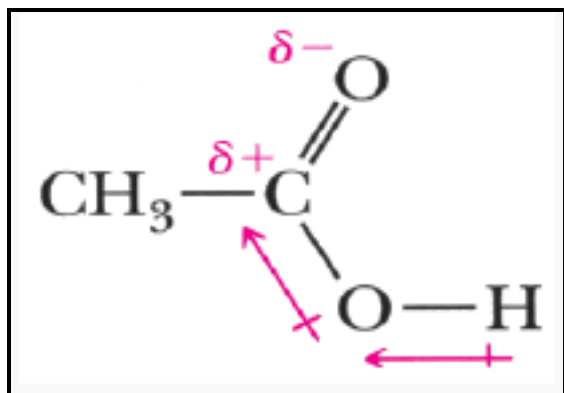
$$\text{pK}_a = 16$$



$$\text{pK}_a = 12,4$$



Effetto induttivo, dovuto all'esistenza di dipoli permanenti o alla polarizzabilità di certi gruppi: dipende molto dalla distanza



L'effetto induttivo elettron-attrattore del carbonile adiacente indebolisce il legame O-H favorendone la ionizzazione.

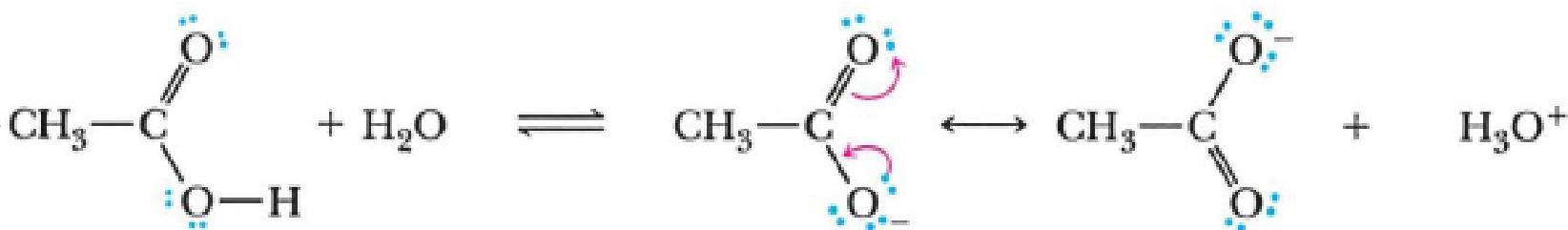
Effetto della risonanza



Acido carbossilico



Alcol



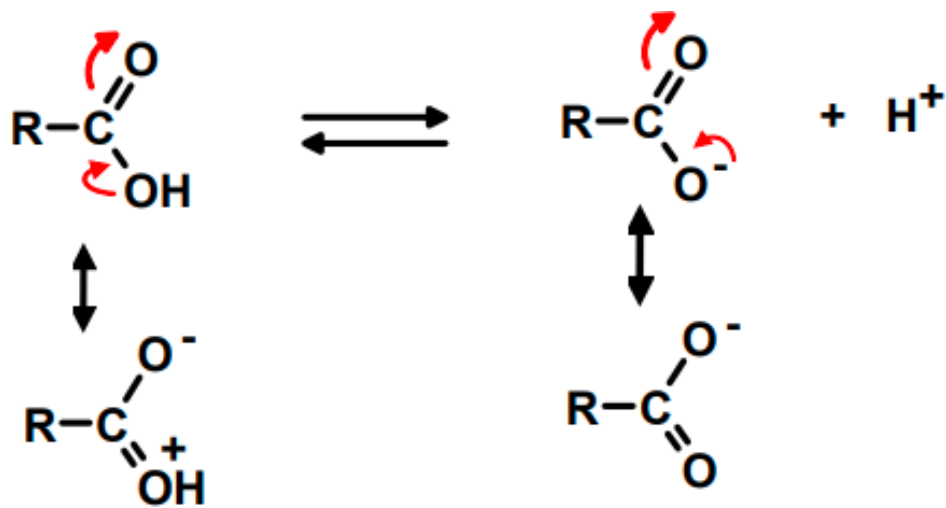
**L'anione carbossilato è stabilizzato per risonanza:
la carica negativa è delocalizzata**

In realtà anche l'acido carbossilico di partenza ha una stabilizzazione per risonanza, ma la risonanza stabilizza la base coniugata più dell'acido libero: ne risulta un maggiore forza dell'acido acetico rispetto all'etanolo

Infatti, se si considera la ionizzazione di un alcool, non c'è possibilità di delocalizzazione della carica negativa della base coniugata, così come non c'è risonanza nell'acido indissociato.



Se si considera la ionizzazione di un acido carbossilico, si possono scrivere strutture di risonanza sia prima che dopo la dissociazione, però con diversa importanza ai fini della stabilizzazione.



*Il contributo della risonanza, essendo più importante per il carbossilato (base coniugata) che per l'acido carbossilico (acido), sposta l'equilibrio acido-base dell'acido carbossilico più a destra **di quello dell'alcool**, in cui il contributo di risonanza non c'è.*

Attenzione!!!

Il fatto che il carbossilato sia "più stabilizzato per risonanza" dell'acido carbossilico, **non vuol dire che sia "più stabile"**.

Infatti, l'equilibrio di dissociazione di un acido carbossilico è spostato verso sinistra (acido debole): $K_a = 10^{-4} \div 10^{-5}$

Tutte le considerazioni che sono state fatte finora e quelle che verranno fatte in seguito permettono **confronti di acidità**.

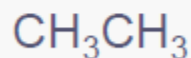
Si potrà perciò prevedere se un acido sarà più forte di un altro, ma non se sarà un acido forte: per questo è necessaria la determinazione sperimentale del pK_a

Tornando al confronto di acidità tra un acido carbossilico ed un alcool, tutto quello che si può dire è che, a parità di legame che si dissocia (O-H), la stabilizzazione per risonanza manca nell'alcool e nella sua base coniugata, è modesta nell'acido carbossilico indissociato, è forte nell'anione carbossilato

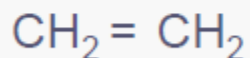


**l'acido carbossilico è un acido
PIU' FORTE dell'alcool**

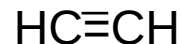
Effetti dell'ibridazione



$$pK_a = 50$$



$$pK_a = 44$$



$$pK_a = 25$$

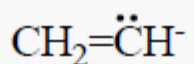
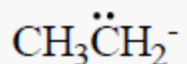
Acidità crescente



Percentuale carattere **s** crescente

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

Basi coniugate



Percentuale carattere **s** crescente

Aumento della stabilità

Acidità degli alchini terminali

⚡ In generale, gli idrocarburi sono acidi estremamente deboli

⚡ Gli 1-alchini sono **idrocarburi relativamente acidi** se confrontati ad alcani ed alcheni.

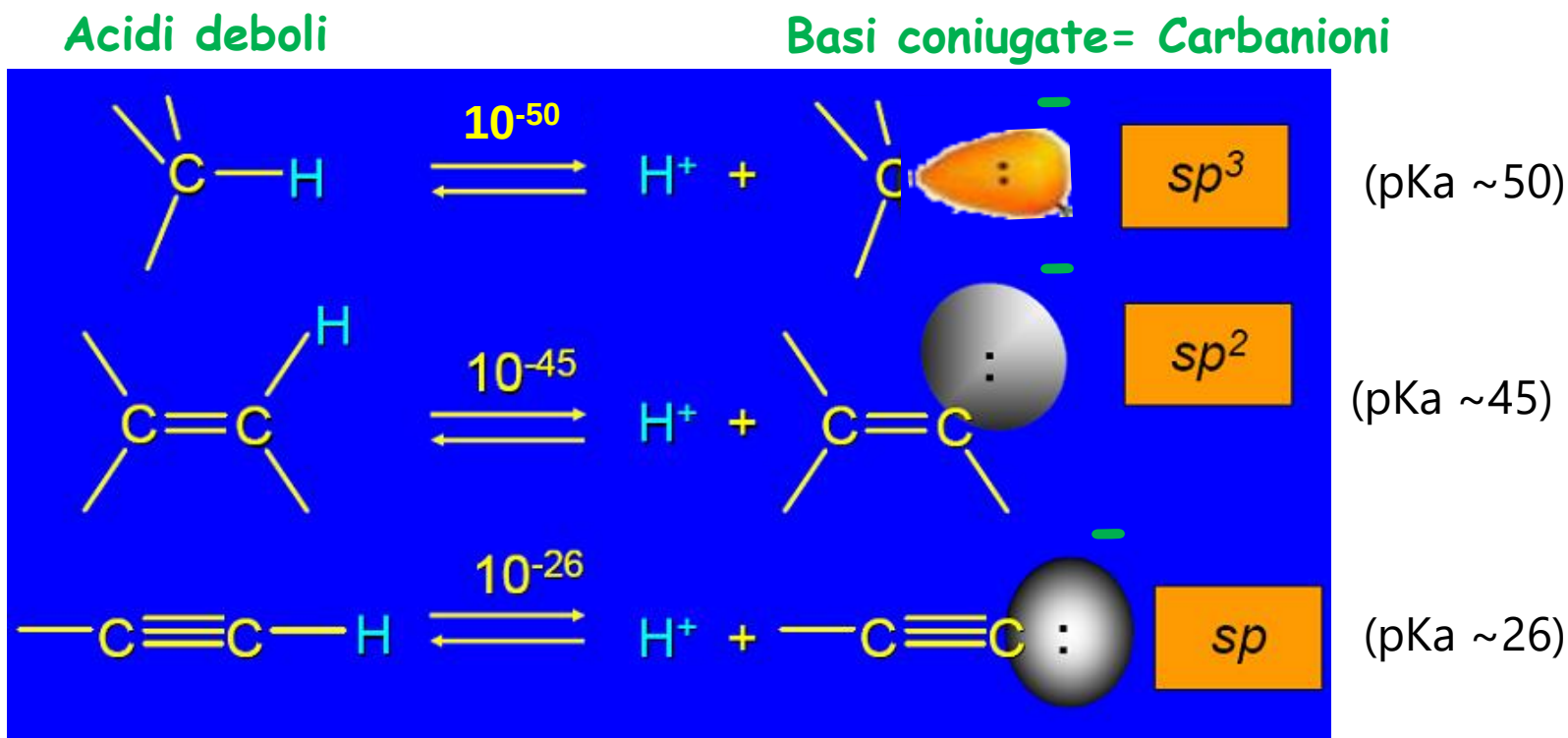
HC≡CH	composto	pKa	26
	HF	3.2	
	H ₂ O	15.7	
	NH ₃	36	
	H ₂ C=CH ₂	45	
	CH ₄	60	

pKa minore → acido più forte

La (relativa) acidità degli alchini terminali dipende da:

⚡ Ibridazione ed elettronegatività

⚡ Gli elettroni in un orbitale con maggior carattere *s* sono più vicini al nucleo e, quindi, più trattenuti



Quindi, il protone legato all'atomo di C del triplo legame, ibridato *sp*, è allontanato più facilmente di quello legato all'atomo di C del doppio legame.