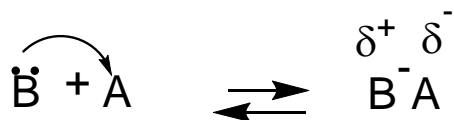


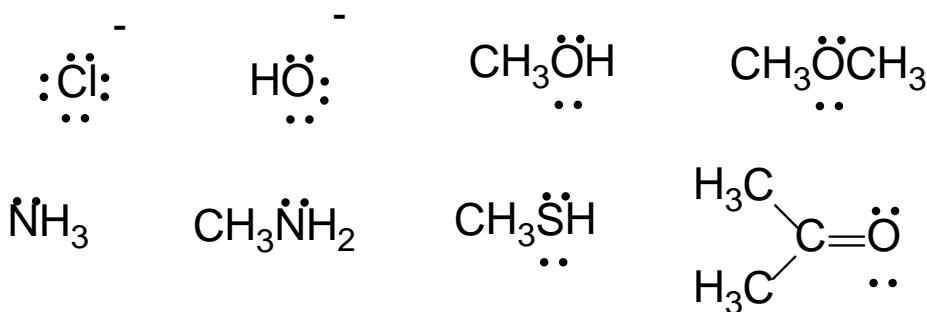
ACIDI e BASI di Lewis

Un acido è un accettore di coppie di elettroni, una base è un donatore di coppie di elettroni



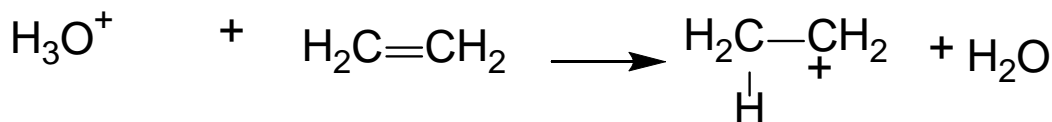
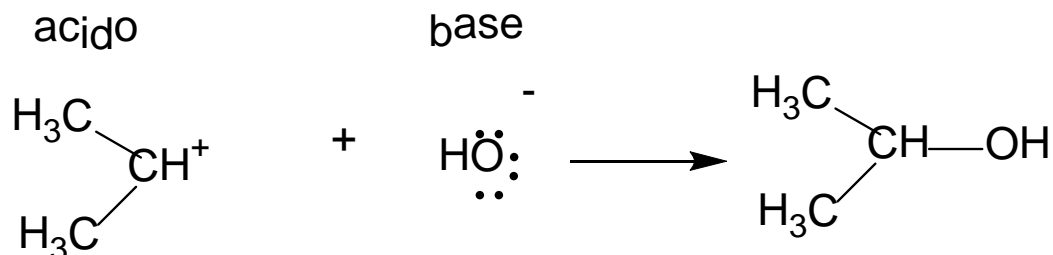
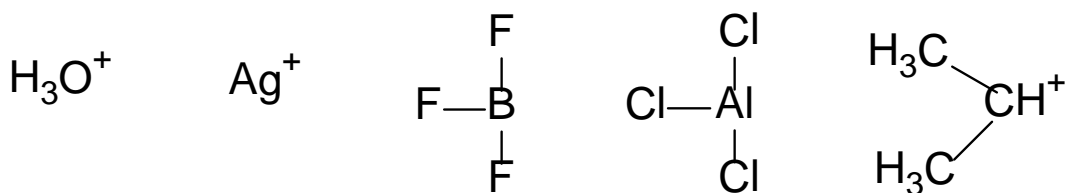
Basi di Lewis

Sono tutte quelle specie che hanno coppie di elettroni non condivise o doppietti di elettroni di legami ad alta energia, come gli elettroni π di $C=C$



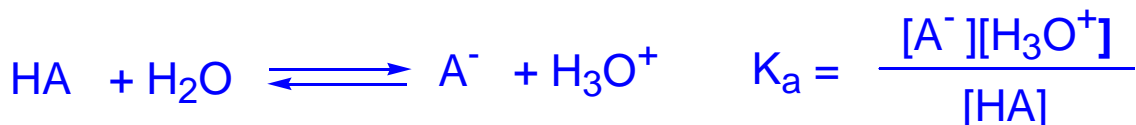
Acidi di Lewis

Sono tutte quelle specie che hanno una lacuna elettronica



Struttura e Acidità

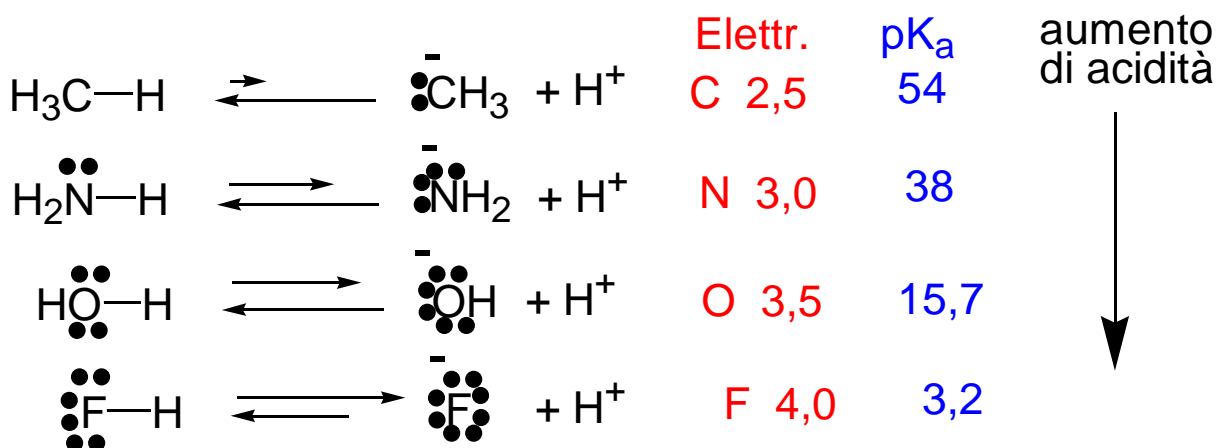
La forza di un acido è misurata dalla sua K_a (pK_a) più questa è alta (basso pK_a) più l'acido è forte, cioè più l'equilibrio è spostato verso la sua base coniugata



L'equilibrio è sempre spostato verso specie più stabili, che sono quelle a minore contenuto energetico, quindi i fattori che aumentano la stabilità della base coniugata, rispetto all'acido, aumenteranno la forza di quest'ultimo

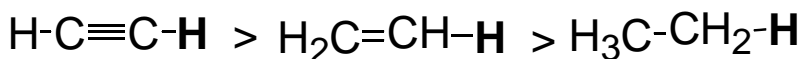
Elettronegatività

Lungo un periodo, quanto più è elettronegativo l'atomo A di AH tanto più l'acido è forte perchè nella base coniugata A^- la carica negativa si troverà su un atomo più elettronegativo e questa è una situazione a più bassa energia.



elettronegatività degli ibridi $sp > sp^2 > sp^3$

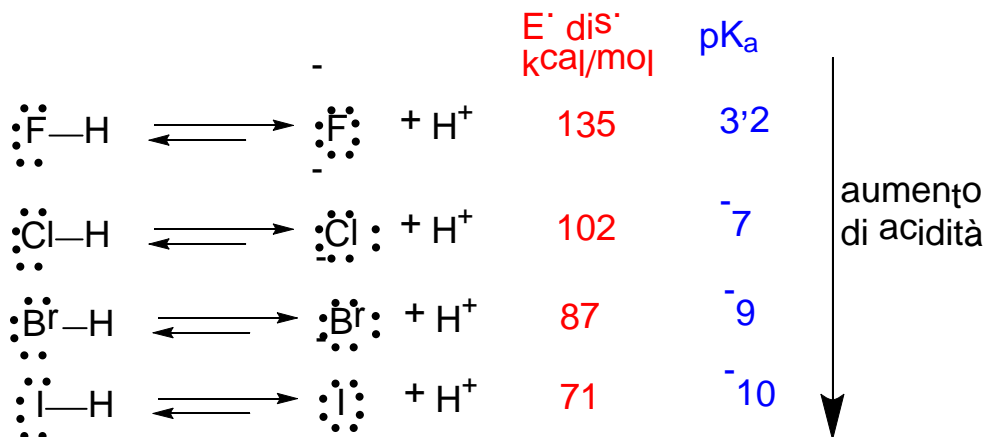
acidità decrescente \longrightarrow



Struttura e Acidità

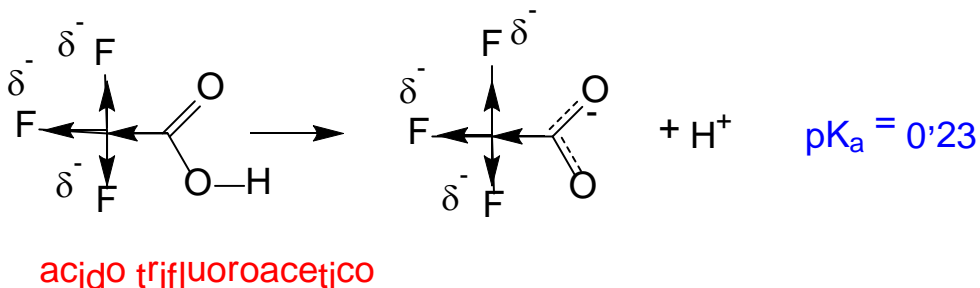
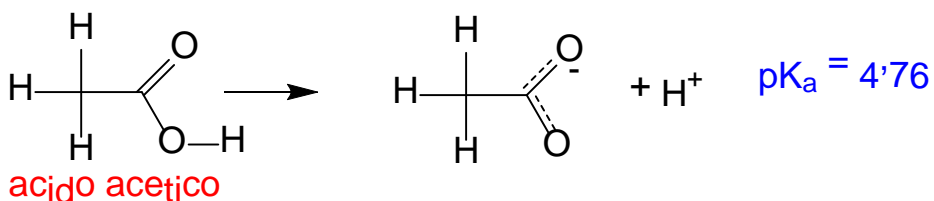
Forza di legame

Scendendo lungo un gruppo la forza del legame A-H diminuisce e quindi aumenta la forza dell'acido



Effetto induttivo

L'effetto induttivo consiste nella polarizzazione della densità elettronica indotta dalla differenza di elettronegatività ed è trasmesso attraverso i legami σ

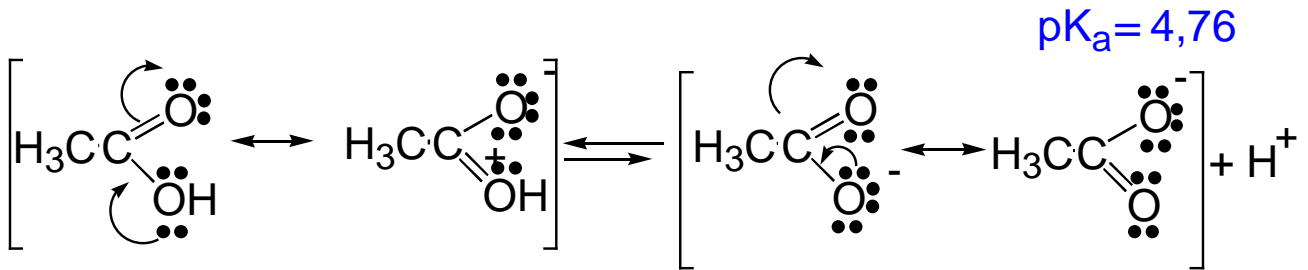


Struttura e Acidità

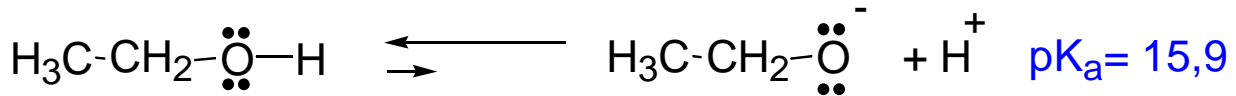
Effetto di delocalizzazione degli elettroni π (risonanza)

Quanto più una carica è delocalizzata, cioè distribuita su più atomi, tanto più il sistema è stabile

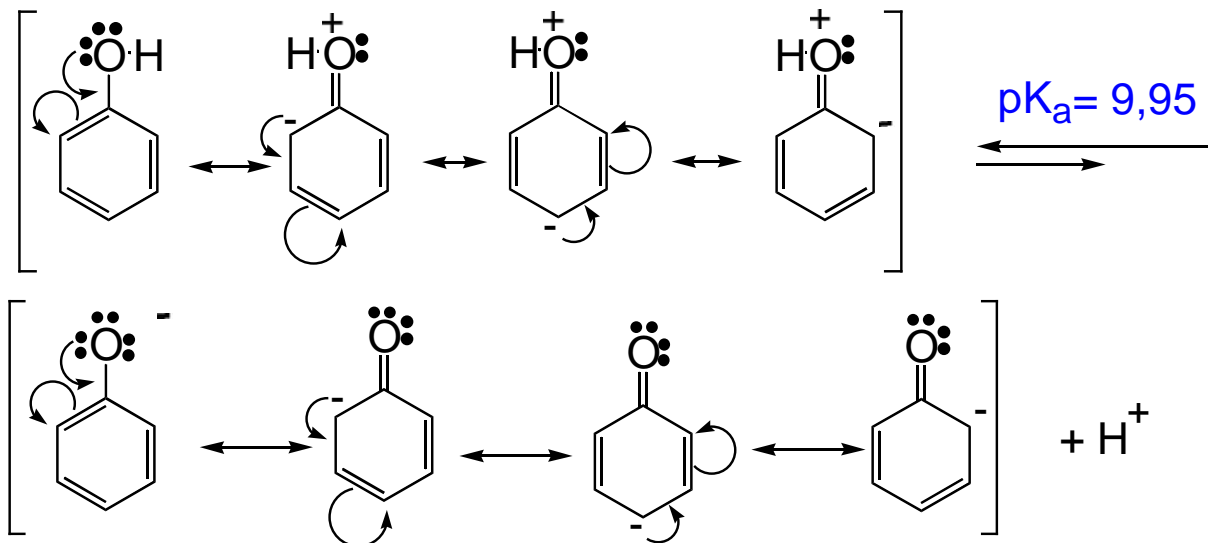
Acido carbossilico: la base coniugata, carbossilato, è molto più stabile dell'acido perchè la delocalizzazione è tra strutture identiche mentre nell'acido è tra strutture molto diverse



Alcol, la base coniugata, alcossido, ha una stabilità simile a quella dell'alcol, per entrambi non c'è delocalizzazione



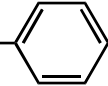
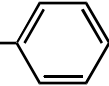
Fenolo: la base coniugata, fenossido, è più stabile del fenolo quindi esso è più acido dell'alcol, ma lo è meno dell'acido carbossilico



acido
più debole

Base
più forte



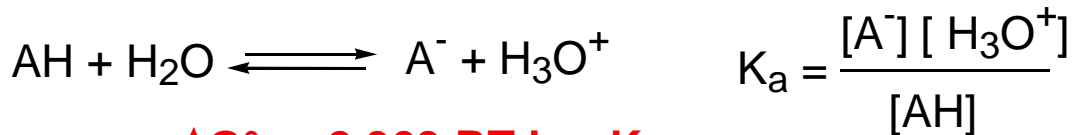
Acido	Formula	pKa	Base coniugata
Etano	CH_3CH_3	51	CH_3CH_2^-
ammoniaca	NH_3	38	NH_2^-
etanolo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15,9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
acqua	H_2O	15,7	HO^-
ione metilammonio	CH_3NH_3^+	10,64	CH_3NH_2
etantiolo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	10,5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$
ione bicarbonato	HCO_3^-	10,33	CO_3^{--}
fenolo	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9,95	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$
ione ammonio	NH_4^+	9,24	NH_3
Acido carbonico	H_2CO_3	6,36	HCO_3^-
Acido acetico	CH_3COOH	4,76	CH_3COO^-
anilino	H_3N^+ - 	4,63	H_2N - 
Acido benzoico	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	4,19	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
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 bromidrico	HBr	-8	Br^-
Acido iodidrico	HI	-9	I^-

acido
più forte

Base
più debole

Relazione tra K_{eq} e variazione di energia libera standard ΔG°

Una reazione chimica avviene se permette il raggiungimento di una maggiore stabilità del sistema che sarà quindi a minore energia



$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K_a$$

quando $K_a > 1$, cioè l'acido è forte, il ΔG° è < 0

quando $K_a < 1$, cioè l'acido è debole, il ΔG° è > 0

In generale per qualsiasi reazione

$\Delta G^\circ < 0$: reazione **favorita** termodinamicamente

$\Delta G^\circ > 0$: reazione **sfavorita** termodinamicamente

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

La rottura e formazione di legami in una reazione chimica comporta una variazione di energia: rompere un legame comporta una spesa energetica, formare un legame comporta un guadagno energetico: Il ΔH° (entalpia o contenuto termico) rappresenta il bilancio energetico totale della reazione

$\Delta H^\circ < 0$ reazione esotermica **favorita** entalpicamente

$\Delta H^\circ > 0$ reazione endotermica **sfavorita** entalpicamente

La rottura e formazione di legami comporta, di solito, anche una variazione del grado di ordine e del disordine del sistema che è misurato dal ΔS (entropia)

$\Delta S^\circ > 0$ aumenta il disordine **favorita** entropicamente

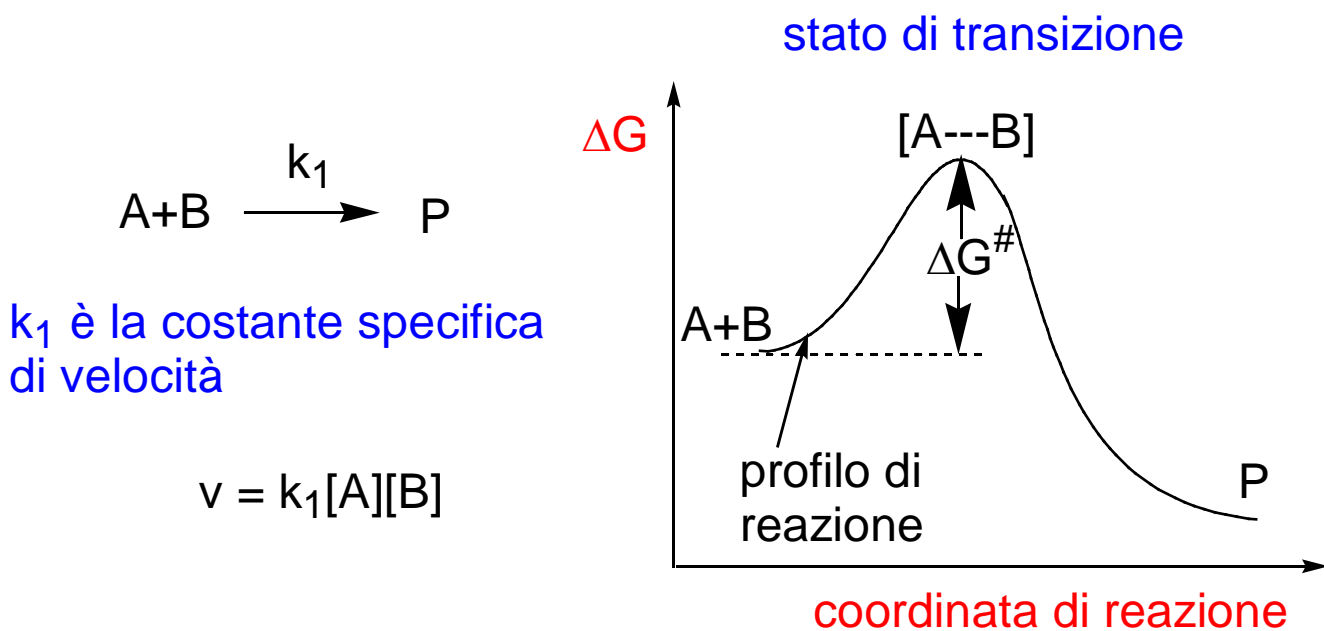
$\Delta S^\circ < 0$ aumenta l'ordine **sfavorita** entropicamente

Cinetica e Meccanismo di reazione

Una reazione termodinamicamente favorita, cioè che ha $\Delta G^\circ < 0$, non è detto che effettivamente avvenga, perchè dipende anche dalla sua velocità, cioè dalla sua **cinetica**

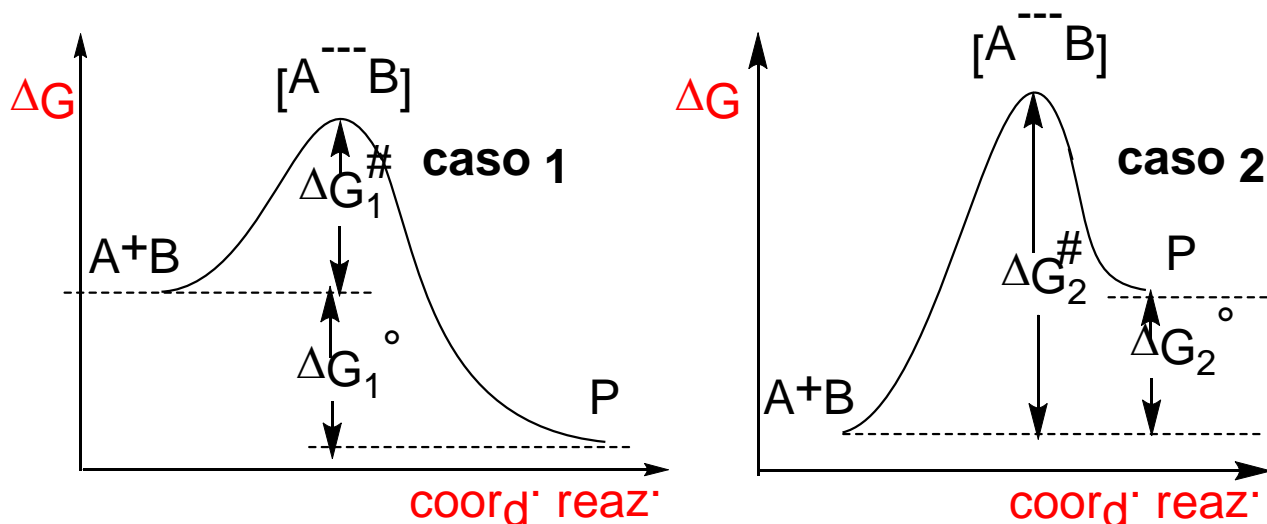
La cinetica di una reazione dipende dalle energie implicate nei processi di formazione e rottura dei legami durante l'evolversi della reazione stessa, cioè dipende **dal meccanismo di reazione**

Le molecole per reagire devono venire a contatto tra loro e quindi vincere la repulsione delle loro atmosfere elettroniche, cioè devono superare una barriera di energia, l'**energia libera di attivazione** ΔG^\ddagger , al cui massimo corrisponde lo **stato di transizione**



Più alta è ΔG^\ddagger più è bassa k_1 , cioè più è lenta la reazione

Differenza tra K_{eq} e k



$\Delta G_1^\circ = \Delta G_P^\circ - \Delta G_{(A+B)}^\circ < 0$
per cui la reazione è
favorita e la $K_{eq} > 1$

$\Delta G_2^\circ = \Delta G_P^\circ - \Delta G_{(A+B)}^\circ > 0$
per cui la reazione è
sfavorita e la $K_{eq} < 1$

il valore della costante di equilibrio dipende solo dal ΔG° cioè dalla differenza di energia tra prodotti e reagenti

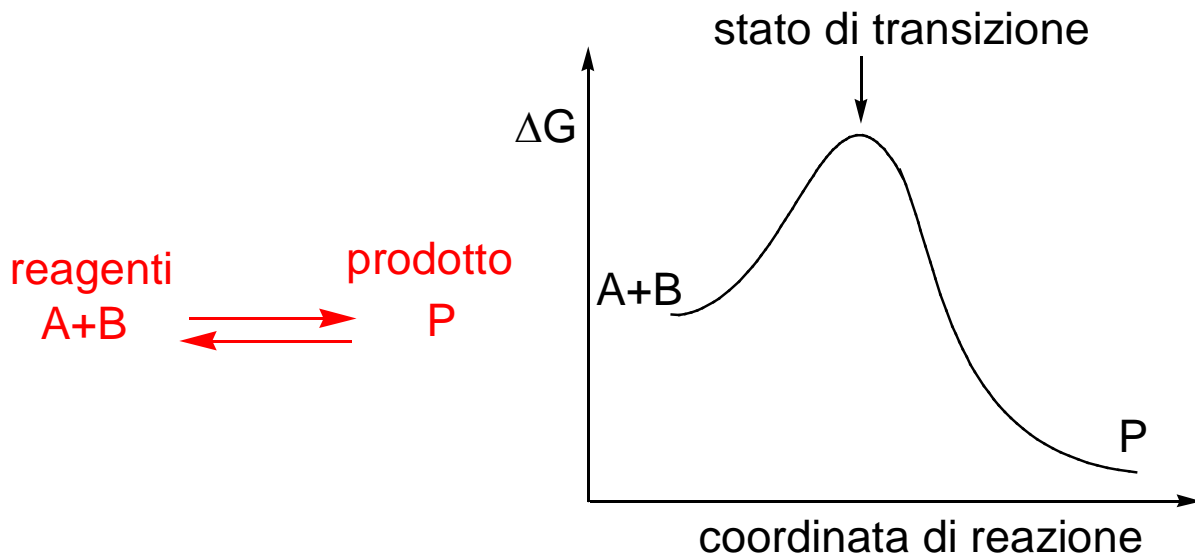
quindi la K_a , essendo una K_{eq} , dipende solo dalla relativa stabilità della base coniugata rispetto all'acido

La costante specifica di velocità, k , invece, dipende dall'energia libera di attivazione $\Delta G^\#$, cioè dalla differenza di energia tra stato di transizione e reagenti

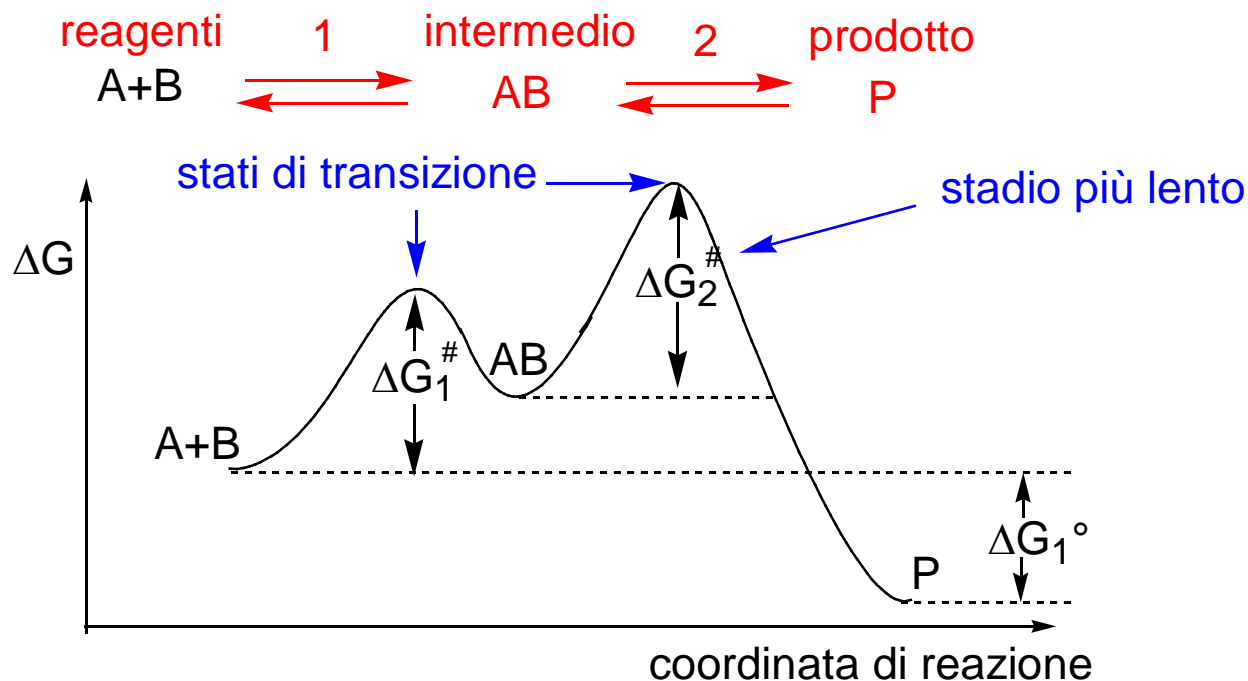
$\Delta G_1^\# < \Delta G_2^\#$ quindi la reazione del **caso 1** è più veloce di quella del **caso 2**

Reazioni ad uno o a più stadi

La reazione ad un solo stadio attraversa un unico stato di transizione



La reazione a più stadi attraversa due o più stati di transizione



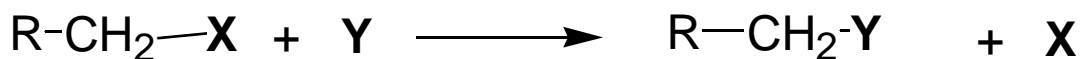
$\Delta G_2^\# > \Delta G_1^\#$ cioè la velocità di reazione è limitata dallo stadio 2 che è quello che passa attraverso lo S.T. ad energia più alta

Classificazioni delle reazioni chimiche

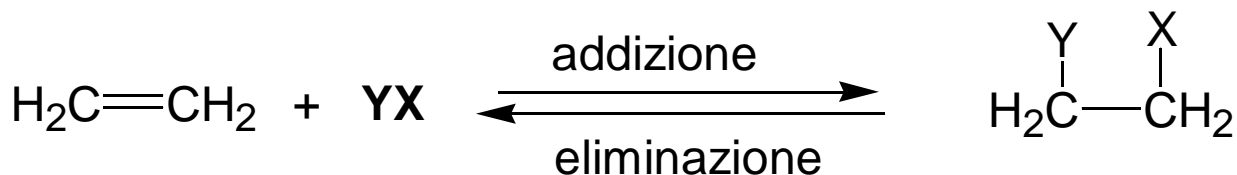
In una reazione di solito si distingue, per convenzione, tra **substrato**, composto della cui trasformazione siamo interessati, e **reattivo**, composto necessario per indurre la trasformazione

1) In base al tipo di trasformazione del substrato

a) sostituzione



b) addizione, eliminazione



c) ossidazione, riduzione

