

Acidità, basicità e pK_a

Molte reazioni organiche coinvolgono acidi e basi, pertanto è necessario avere ben chiaro cosa si intende con questi due termini, come sia possibile misurare quantitativamente la forza degli acidi e delle basi e come interpretare le misure in termini di struttura molecolare. In realtà esistono *tre definizioni* di carattere generale.

La definizione di Arrhenius

La prima definizione, formulata da Arrhenius, vale solo per le soluzioni acquose. Secondo questa definizione un **acido** è un composto che, *quando viene solubilizzato in acqua*, provoca un aumento in soluzione della *concentrazione* di **protoni** (o, per dire meglio, di ioni H_3O^+). Una **base**, invece, è un composto che, *quando viene solubilizzato in acqua*, provoca un aumento in soluzione della *concentrazione* di **ioni idrossido** (OH^-). Sono tipici acidi di Arrhenius gli *acidi minerali* quali l'acido cloridrico, HCl , l'acido solforico, H_2SO_4 , e l'acido nitrico, HNO_3 . Sono tipiche basi di Arrhenius gli *idrossidi alcalini* quali l'idrossido di sodio, $NaOH$, e l'idrossido di potassio, KOH . I *prodotti* delle reazioni fra un acido e una base di Arrhenius sono l'*acqua* (ottenuta da $H^+ + OH^-$) e un *sale* (ottenuto dai restanti ioni, per esempio, $NaCl$).

La *forza di un acido*, HA , si misura dall'entità della sua *dissociazione* in acqua:



Se l'equilibrio è largamente spostato verso *destra* significa che l'acido è praticamente *tutto dissociato*. Un acido di questo tipo si definisce **forte**: così si comportano gli acidi minerali menzionati sopra. Se invece un acido si dissocia solo *in piccola parte* (l'1% o meno) è definito **debole**.

La forza di un acido è espressa dalla costante, K_a , della reazione di dissociazione. Tale costante è detta **costante di dissociazione acida**:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Si noterà che la concentrazione dell'acqua non compare in questa espressione perché, in soluzioni acquose diluite, il suo valore praticamente non cambia per effetto della dissociazione di HA e pertanto, essendo costante, viene inglobato in K_a . Valori molto

alti ($\gg 1$) di K_a competono agli *acidi forti*; valori bassi (ma sempre positivi: $0 < K_a \ll 1$) di K_a competono agli *acidi deboli*.

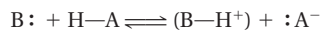
Poiché la forza dei diversi acidi varia in un intervallo estremamente ampio di K_a , da circa 10^{10} (acidi molto forti) a circa 10^{-50} (acidi molto deboli), è conveniente esprimere la costante di dissociazione in forma logaritmica:

$$pK_a = -\log K_a$$

È in termini di pK_a che usualmente vengono fatti i confronti fra le acidità di acidi diversi.

La definizione di Brønsted–Lowry

Sfortunatamente la maggior parte delle reazioni organiche non può essere condotta in acqua perché i composti organici, in larga maggioranza, sono *insolubili* in questo solvente. Per includere anche i solventi *non acquosi*, è molto più utile la definizione formulata da Brønsted e Lowry secondo la quale un **acido** è *una sostanza che dona protoni* e una **base** è *una sostanza che prende protoni*. Questa definizione, più generale rispetto a quella di Arrhenius, pone l'attenzione sul processo di *trasferimento protonico* che si realizza fra l'acido, HA , e la base B :



A proposito delle reazioni acido–base di Brønsted–Lowry bisogna sempre ricordare i seguenti tre punti:

1. tutti i trasferimenti protonici sono, in via di principio, reazioni *reversibili*
2. l'equilibrio è spostato in direzione della formazione dell'acido e della base *più deboli*
3. i prodotti della reazione sono *un altro acido* (BH^+) e *un'altra base* ($:A^-$) dove il nuovo acido BH^+ è l'**acido coniugato** della base B : e la nuova base $:A^-$ è la **base coniugata** dell'acido HA .

I trasferimenti protonici sono fra le reazioni più veloci che si conoscano. In altre parole, le reazioni acido–base raggiungono l'equilibrio molto rapidamente. La posizione finale dell'equilibrio (espressa dal valore di K_a), ovvero la direzione verso la quale è indirizzata la reazione, *dipende dalla forza relativa degli acidi e delle basi coniugati*.

La definizione di Lewis

Questa definizione, particolarmente utile in chimica organica, fa riferimento ai *legami* (che sono coppie di elettroni) che si *formano* e che si *rompono* nel corso di una reazione. Per **acido di Lewis** si intende una sostanza capace di prendere una coppia di elettroni. Per **base di Lewis** si intende una sostanza capace di cedere una coppia di elettroni. Il *prodotto* di una reazione acido-base di Lewis è un «complesso», una molecola o uno ione che contiene il nuovo *legame che si è formato*. La più semplice reazione di questo tipo (che è anche parte delle reazioni acido-base di Arrhenius) è la seguente:



H^+ è un *acido* di Lewis perché prende una coppia di elettroni, che viene ceduta dalla *base di Lewis*: OH^- .

Gli acidi di Lewis posseggono, nei loro gusci di valenza, un *orbitale vacante* nel quale possa essere collocato il doppietto elettronico da condividere. Le basi di Lewis posseggono uno o più doppietti elettronici da mettere in condivisione. Usualmente i doppietti delle basi sono di *non legame*, ma talvolta vengono ceduti dalla base doppietti di legami σ o di legami π .

Le tre definizioni (di Arrhenius, di Brønsted-Lowry e di Lewis) non sono in contraddizione, né una esclude l'altra, bensì sono tra loro *complementari*. La seconda estende la prima a basi e solventi *diversi dall'acqua*. La definizione di Lewis estende le altre due comprendendovi anche reazioni che *non sono* di trasferimento protonico.

Se richiamiamo alla memoria i concetti di **elettrofilo** e di **nucleofilo**, ci accorgiamo dalle loro definizioni che il primo non è altro che un *acido di Lewis* e che il secondo non è altro che una *base di Lewis*. Dato che molte reazioni polari organiche avvengono tra elettrofili e nucleofili, esse potranno anche essere considerate reazioni acido-base di Lewis.

Così come la forza degli acidi in acqua è espressa quantitativamente dalla costante K_a (o dal $\text{p}K_a$), è possibile esprimere la forza delle basi con una analoga costante K_b (o $\text{p}K_b$). Tale costante fa riferimento alla reazione della base con l'acqua, che porta a ioni OH^- e all'acido coniugato della base. Per esempio, nel caso della base ammoniacale, l'equilibrio da considerare è il seguente:



Pertanto

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

e

$$\text{p}K_b = -\log K_b$$

Quanto più *grande* è K_b (ovvero quanto più *piccolo* è $\text{p}K_b$) tanto più *forte* è la base; quanto più *piccolo* è K_b (ovvero quanto più *grande* è $\text{p}K_b$) tanto più *debole* è la base.

Nondimeno, poiché a una base forte corrisponde un *acido coniugato* debole e a una base debole corrisponde un *acido coniugato* forte, è possibile, e anche conveniente, esprimere la **forza delle basi** in termini delle K_a (ovvero dei $\text{p}K_a$) dei loro acidi coniugati.