

Acidi a confronto

È importante razionalizzare i pK_a dei diversi composti a carattere acido. Non è necessario ricordarne a memoria i valori: se conosciamo i *fattori che influenzano l'acidità* non sarà difficile prevedere approssimativamente il pK_a di un dato acido o, almeno, comprendere perché quell'acido ha proprio quel valore di pK_a . I principali fattori che determinano la *forza di un acido AH* sono i seguenti:

AH (solvente) \longrightarrow

A^- (solvente) + H^+ (solvente)

1. **La stabilità della base coniugata A^- .** La stabilità aumenta se la carica negativa si trova su un atomo elettronegativo, oppure se la carica è dispersa su più di un atomo. In generale, quanto più stabile è la base coniugata A^- , tanto meno essa risulterà basica e, di conseguenza, tanto più forte sarà l'acido AH.
2. **L'energia (o forza) del legame A—H.** Quanto più facile è rompere questo legame, tanto più forte sarà l'acido.
3. **La natura del solvente.** Quanto più un solvente è capace di stabilizzare per solvatazione gli ioni prodotti dalla dissociazione, tanto più facilmente potrà avvenire la reazione di dissociazione riportata sopra.

Consideriamo più dettagliatamente questi fattori.

La carica negativa su un elemento elettro-negativo stabilizza la base coniugata dell'acido. I pK_a degli idruri degli elementi del secondo periodo della tavola periodica sono: CH_4 (48); NH_3 (33); H_2O (16); HF (3). Il variare dell'acidità è dovuto all'*aumento dell'elettronegatività* degli elementi quando si passa da sinistra a destra lungo lo stesso periodo. F^- è una base coniugata molto più stabile di CH_3^- perché il fluoro è molto più elettronegativo del carbonio.

I legami A—H deboli rendono gli acidi più forti. Scendendo lungo il settimo gruppo (colonna) della tavola periodica troviamo che i pK_a degli acidi alogenidrici sono: HF (3); HCl (–7); HBr (–9); HI (–10). Dato che l'elettronegatività diminuisce quando si scende lungo lo stesso gruppo, ci saremmo

dovuti attendere un aumento di pK_a . Il fatto che, al contrario, l'acidità aumenti dipende dalla *diminuzione dell'energia di legame* lungo il gruppo e, in pratica, dal modo in cui la carica negativa della base coniugata possa distribuirsi su anioni via via più grandi. La differenza di energia di legame è anche il fattore principale a cui va ascritta la *maggiore acidità dei tioli (RSH) rispetto a quella degli alcoli (ROH)*.

La delocalizzazione della carica negativa stabilizza la base coniugata. Se confrontiamo la dissociazione di alcoli, fenoli e acidi carbossilici ci accorgiamo che, una volta rimosso il protone dell'acido, si forma in ogni caso una carica negativa sull'atomo di ossigeno. I valori di pK_a dell'etanolo (15,9), del fenolo (10,0) e dell'acido acetico (4,8) sono però molto diversi. Ciò dipende dal fatto che, mentre nello ione etossido la carica negativa è *localizzata* su un solo atomo di ossigeno, nello ione acetato è delocalizzata *su due ossigeni* e nel fenolo è delocalizzata *anche sui carboni* dell'anello aromatico.

Anche l'ibridazione influenza l'acidità. L'ibridazione dell'orbitale dal quale viene rimosso il protone nel corso della dissociazione dell'acido ha effetti sul pK_a . Poiché gli orbitali *s* sono trattenuti più vicini al nucleo di quanto non lo siano gli orbitali *p*, gli elettroni contenuti nei primi si trovano a energia più bassa, ossia si trovano in condizioni di maggiore stabilità. Ne deriva che, quanto maggiore è il *carattere s* di un orbitale, tanto più strettamente sono trattenuti gli elettroni in esso contenuti. Gli elettroni di un orbitale *sp* (50% di carattere *s*) sono a energia più bassa, e quindi in condizioni di maggiore stabilità, di quelli di un orbitale *sp²* (33% di carattere *s*) che, a loro volta, sono a energia più bassa di quelli di un orbitale *sp³* (25% di carattere *s*). Pertanto le basi coniugate dell'etano (50), dell'etene (44) e dell'etino (26) vedono aumentare progressivamente la loro stabilità e, di conserva, diminuisce il valore di pK_a dei loro acidi coniugati (riportato tra parentesi). Lo ione cianuro, ^-CN , nel quale il carbonio ibridato *sp* è direttamente legato a un atomo di azoto elettronegativo, è ancora più stabile, infatti HCN ha un pK_a di circa 10.