

## 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 *sp<sup>2</sup>* (33% di carattere *s*) che, a loro volta, sono a energia più bassa di quelli di un orbitale *sp<sup>3</sup>* (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.