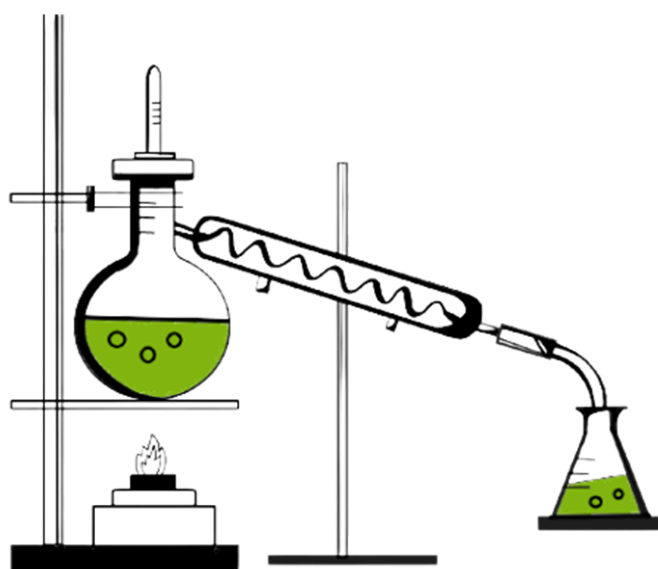


P R Ó - E N S I N O

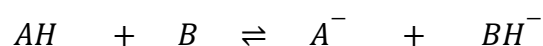
Química ORGÂNICA



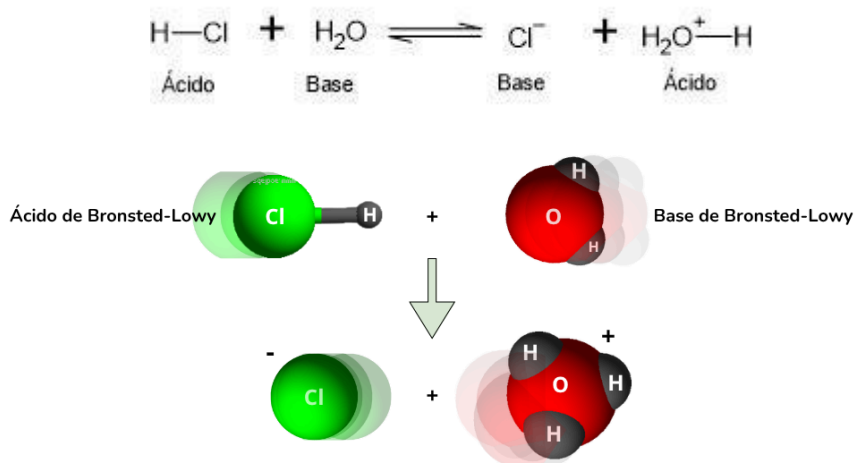
*Acidez e Basicidade dos Compostos
Orgânicos*

1. ACIDEZ E BASICIDADE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Na definição de Brønsted-Lowry um ácido é uma espécie que doa um próton e base é uma espécie que aceita um próton. De acordo com sua definição, qualquer espécie que tem hidrogênio pode potencialmente agir como um ácido e qualquer substância que possui um par de elétrons livres pode potencialmente agir como uma base.



Na reação o ácido clorídrico doa um próton para a água, a água satisfaz a definição de uma base porque ela aceita um próton do ácido clorídrico e pode aceitar porque tem um par de elétrons livres. Na reação inversa, H_3O^{+} é um ácido porque ele doa um próton para o Cl^{-} e o Cl^{-} é uma base pois aceita um próton do H_3O^{+} .



O HCl perde um próton, o Cl^- é a base conjugada, e H_2O é a base conjugada de H_3O^+ sendo assim HCl é o ácido conjugado de Cl^- e H_3O^+ é o ácido conjugado de H_2O . Pode-se observar que a água se comporta como um ácido ou como uma base. Comportando-se como um ácido a água tem um próton que pode ser doado, e como uma base a água tem um par de elétrons livres que pode aceitar um próton.

A acidez é a medida da tendência de uma substância em doar um próton enquanto a basicidade é a medida da afinidade da substância por um próton. Um ácido forte é aquele que tem a forte tendência em liberar o seu próton, o que significa que sua base conjugada tem que ser fraca porque ela tem pouca afinidade com o próton.

Já o ácido fraco tem pouca afinidade em doar seu próton isso está relacionado com o ácido e sua base conjugada onde: quanto mais forte for um ácido mais fraca é a sua base conjugada.

Tabela 1. Alguns exemplos de pares ácido-base conjugados

Substância	Ácido	Base Conjugada
Ácido clorídrico	HCl	Cl^-
Ácido nítrico	HNO_3	NO_3^-
Ácido acético	H_3COOH	H_3COO^-
Ácido perclórico	HClO_4	ClO_4^-
Água	H_2O	HO^-
Íon hidroxônio	H_3O^+	H_2O
Íon bicarbonato	HCO_3^-	CO_3^{2-}
Cloreto de amônio	NH_4Cl	NH_3

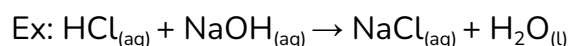
1.1. Teoria de Brønsted-Lowry

- Um ácido é uma espécie capaz de doar um próton H^+
- Uma base é uma espécie capaz de aceitar um próton H^+
- Ácidos e bases fortes ionizam completamente em solução aquosa, enquanto ácidos e bases fracos ionizam apenas parcialmente.

- A água é anfótera, o que significa que ela pode atuar tanto como um ácido quanto como uma base.
- A **base conjugada** de um ácido é a espécie formada depois que o ácido doa um próton. O **ácido conjugado** de uma base é a espécie formada depois que a base aceita um próton.

1.2. Teoria de Arrhenius

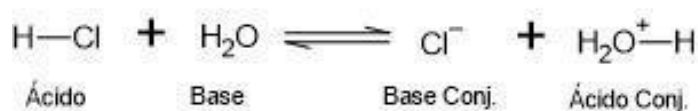
- Substâncias ácidas: são aquelas que em solução aquosa dissociam-se em íons hidrogênios $\text{HCl}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$
- Substâncias básicas: são aquelas que em solução aquosa dissociam-se em íons hidroxilas $\text{NaOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$
- Reação de neutralização: Ácido + Base \rightarrow Sal + Água.



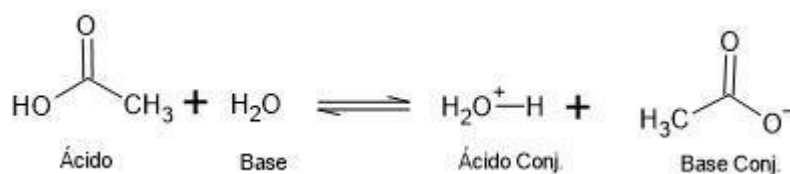
2. ÁCIDOS E BASES ORGÂNICAS: pKa e pH

Quando um ácido forte é dissolvido em água, quase toda a molécula se dissocia o que significa que os produtos são favorecidos no equilíbrio, já um ácido fraco quando é dissolvido em água poucas moléculas se dissociam.

- Ácido forte - HCl (ácido clorídrico)



- Ácido fraco - CH_3COOH (ácido acético)



PARA LEMBRAR 

Ácido forte \rightarrow Transferência total de prótons (100% dissociado)

Ácido fraco \rightarrow dissociação parcial.

2.1. Constante de equilíbrio

A força de um ácido ou de uma base vai depender da sua tendência em doar ou receber prótons ou pares de elétrons, isso porque quanto maior essa tendência, mais forte é o ácido ou a base. Uma boa forma de medir a força de um ácido ou de uma base é através da constante de equilíbrio da sua reação com a água.

A constante de equilíbrio (K_{eq}) indica se uma reação reversível favorece os reagentes ou produtos no equilíbrio, para isso uma seta longa é desenhada para as espécies favorecidas no equilíbrio.

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H_2O][HA]}$$

OBSERVAÇÃO!

Os colchetes são utilizados para indicar a concentração em mol.L^{-1}

2.2. Constante de Dissociação

O grau de dissociação de um ácido (HA) é determinado em sua solução diluída de modo que, a concentração da água fique praticamente constante, assim a expressão de equilíbrio pode ser reescrita usando a constante de dissociação ácida K_a . Para os ácidos essa constante representa a razão entre as concentrações dos produtos e dos reagentes no equilíbrio.

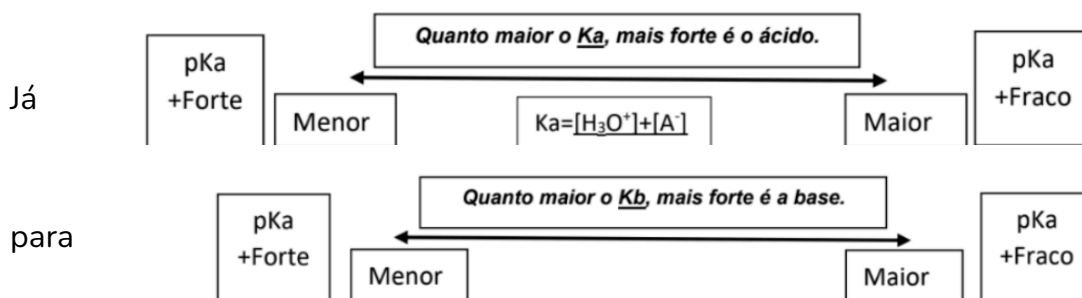
$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_{eq} \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H_2O][HA]}$$

LEMBRE-SE 💡

Quanto maior a constante de dissociação do ácido, mais forte ele será.

Quanto mais forte o ácido maior será a K_a
Quanto mais forte a base maior será o K_b

Para o ácido



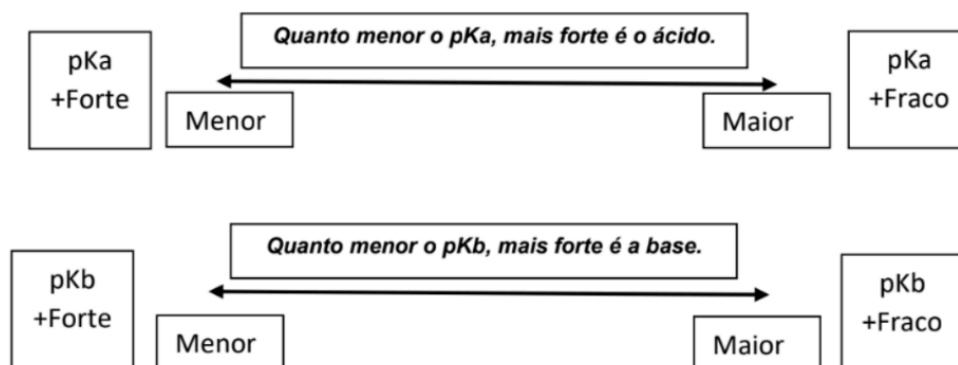
as bases essa constante é chamada de K_b e representa a mesma razão.

Outra maneira de medir a força de um ácido ou uma base é através do seu pK_a (ácido) ou pK_b (base) que são os logaritmos das constantes de K_a e K_b . O cloreto de hidrogênio (HCl) possui uma constante de dissociação ácida de 10^7 sendo um ácido mais forte que o ácido acético (CH_3COOH), com uma constante de $1,74 \times 10^{-5}$. A força de um ácido é geralmente indicada pelo seu valor de pK_a no lugar de seu valor de K_a onde:

$$pK_a = -\log K_a$$

$$K_a(\text{cloreto de hidrogênio}) = 10^7 \rightarrow pK_a = -7 \text{ (mais forte)}$$

$$K_a(\text{ácido acético}) = 1,74 \times 10^{-5} \rightarrow pK_a = 4,76 \text{ (mais fraco)}$$



Acidez e pKa	
Ácido muito forte	$pK_a < 1$
Ácidos moderadamente fortes	$pK_a = 1 \text{ a } 5$
Ácidos fracos	$pK_a = 5 \text{ a } 15$
Ácidos extremamente fracos	$pK_a > 15$

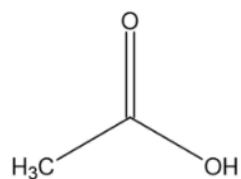
3. ÁCIDOS ORGÂNICOS

3.1. Ácidos Carboxílicos

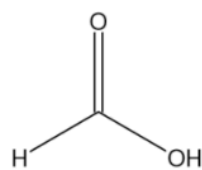
Os ácidos orgânicos mais comuns são os ácidos carboxílicos que são substâncias que têm um grupo $COOH$. O ácido acético e o ácido fórmico são exemplos de ácidos carboxílicos. Ácidos carboxílicos são moderadamente fortes tendo valores de pK_a na faixa de aproximadamente 3 a 5.

LEMBRE-SE

pH é a Acidez de uma **SOLUÇÃO**
pKa é a acidez de uma **SUBSTÂNCIA**



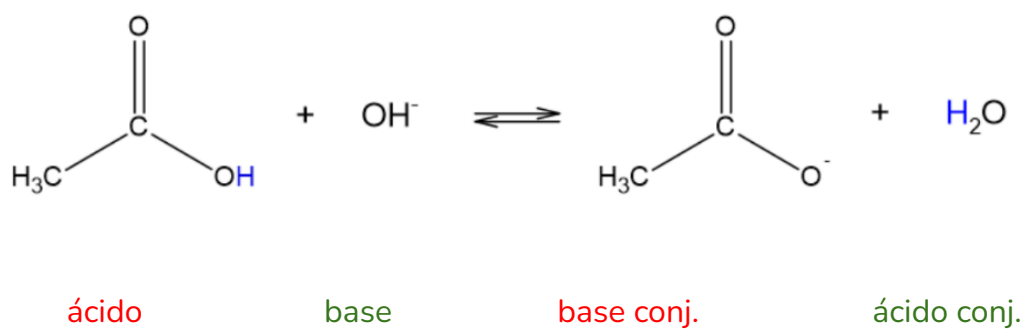
Ácido acético
pKa = 4,76



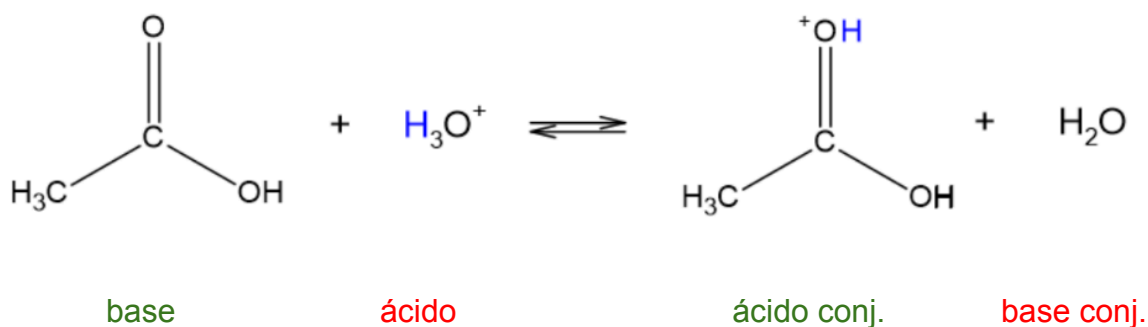
Ácido fórmico
pKa = 3,75

Assim como a água pode se comportar tanto como ácido quanto como base, o ácido carboxílico e álcool também pode se comportar de forma similar, como um ácido doa um próton e como uma base aceita um próton.

- Ácido Carboxílico se comportando com um ácido como um ácido



- Ácido Carboxílico se comportando como uma base

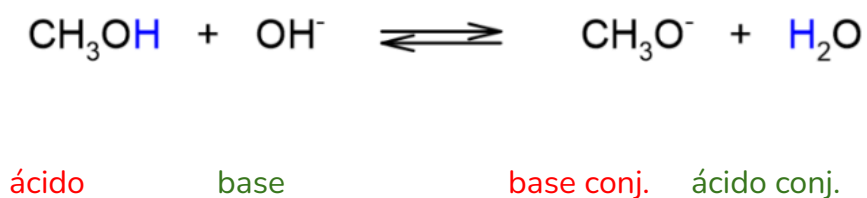


3.2. Alcoóis

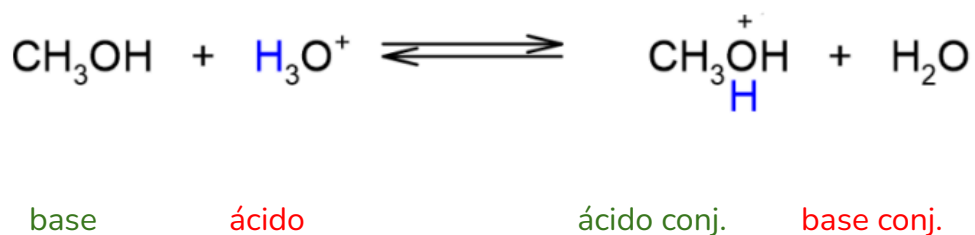
Os ácidos orgânicos mais fracos são os alcoóis, que são substâncias que possuem um grupo OH, tem valores de pKa perto de 16.

CH_3OH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Metanol	Etanol
pKa = 15,5	pKa = 15,9

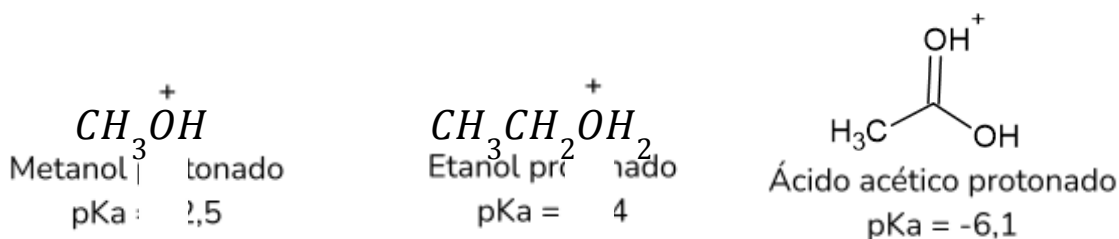
- Álcool se comportando como um ácido



- Álcool se comportando como uma base



Uma espécie protonada é aquela que ganha um próton adicional. Um álcool ou um ácido carboxílico protonado é um ácido forte e seu pKa estão em torno de 10 a 11.



3.3. Aminas

As aminas são substâncias com grupos NH_2 , raramente se comportam como um ácido pois têm valores de pKa muito elevados.




As aminas são as bases orgânicas mais comuns sendo mais prováveis de agir como base e o pKa de aminas protonadas estão em torno de 10 a 11.



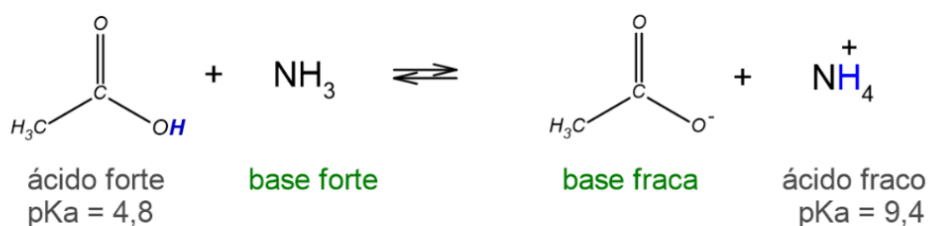
A tabela abaixo mostra os valores de pKa mais importantes em unidades de 5.

pKa < 0	pKa ~ 5	pKa ~ 10	pKa ~ 15
$\text{R}-\text{OH}_2^+$ Álcool protonado $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{OH}^+)-\text{OH}$ Ácido carboxílico protonado H_3O^+ Água protonada	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ Ácido carboxílico	$\text{R}-\text{NH}_3^+$ Amina protonada	$\text{R}-\text{OH}$ Álcool H_2O Água

 R - Usado quando o ácido carboxílico ou a amina em particular, não é especificada.

- Alcoóis, ácidos carboxílicos e água quando protonados têm valores de pKa menores que 0.
- Ácidos carboxílicos têm valores de pKa em torno de 5.
- Aminas protonadas têm valores de pKa em torno de 10.
- Alcoóis e água têm valores de pKa em torno de 15.

Ácidos fortes reagem para formar ácidos fracos.



4. EFEITO DA ESTRUTURA

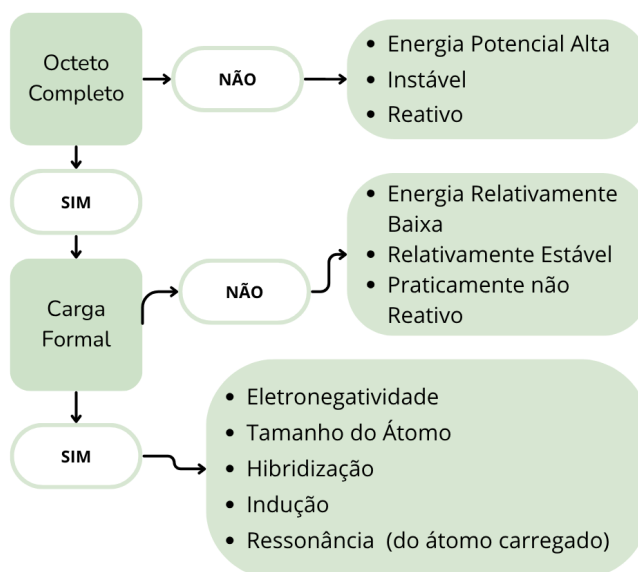
Quando temos a estabilidade baixa da molécula, a energia potencial e a reatividade então altas e quando a estabilidade está alta, as demais estão baixas.

A análise da energia de uma estrutura permite, principalmente:

- Determinar as energias relativas contribuintes de ressonância
- Determinar qual reação se processa mais rapidamente.

Quanto mais estável é a base conjugada mais forte será o ácido!

Determinando a estabilidade a partir da estrutura com os parâmetros importantes na determinação da estabilidade temos:



3.4. Eletronegatividade

A força de um ácido é determinada pela estabilidade de sua base conjugada, que é formada quando um ácido libera o seu próton, quanto mais estável a base, mais forte é seu ácido conjugado.

Base estáveis são bases fracas pois não compartilham bem seus elétrons, logo

podemos dizer que: quanto mais fraca a base, mais forte é seu ácido conjugado, ou quanto mais estável a base mais forte é seu ácido conjugado.

Os elementos da tabela periódica que estão localizados no segundo período são todos do mesmo tamanho, mas com eletronegatividade bem diferentes. As eletronegatividades aumentam ao longo do período da esquerda para a direita, dos átomos mostrados a seguir o carbono é o menos eletronegativo e o flúor é o mais eletronegativo.

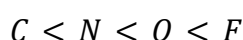
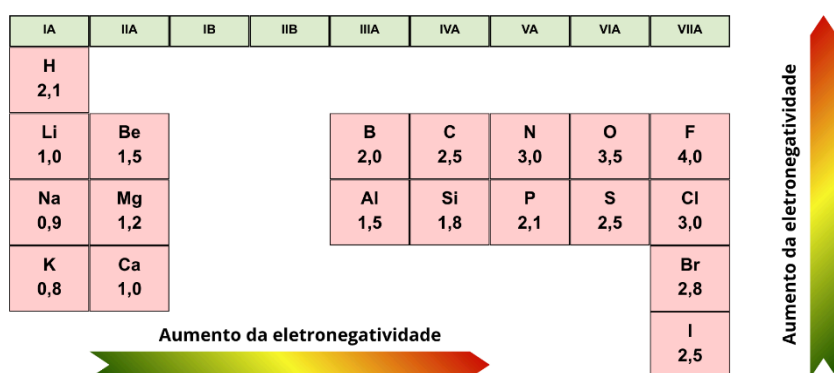


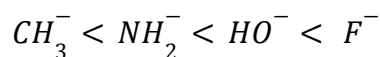
Figura 1. Eletronegatividade de alguns elementos



3.5. Estabilidades relativas

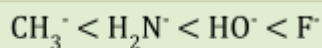
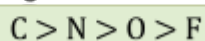
As bases formadas quando hidrogênios são ligados têm sua estabilidade aumentada da esquerda para a direita.

Quanto mais eletronegativo o átomo for, melhor ele acomoda o par de elétrons



Mais
Estável

Eletronegatividade aumenta

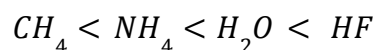


3.6. Acidez relativa

O ácido forte é o que forma a base conjugada mais estável. Podemos ver abaixo que HF é o ácido mais forte e o CH₄ o ácido mais fraco.

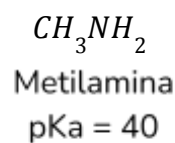
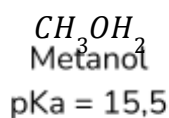
- base mais estável tem ácido mais forte.

Ácido mais forte

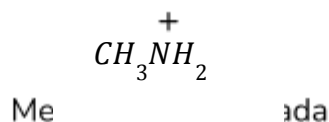
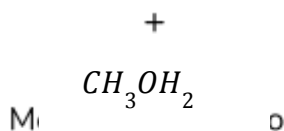


Quando átomos são semelhantes em tamanho, a substância mais ácida terá seu hidrogênio ligado ao átomo mais eletronegativo.

O efeito que a eletronegatividade do átomo ligado a um hidrogênio tem na acidez deste hidrogênio pode ser compreendido quando os valores de pKa de álcoois e aminas são comparados. Como o oxigênio é mais eletronegativo que o nitrogênio, um álcool é mais ácido que uma amina.



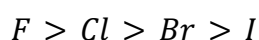
Do mesmo modo, um álcool protonado é mais ácido que uma amina protonada.



- O tamanho do átomo

O tamanho do átomo é mais importante que sua eletronegatividade, determinando como ele suporta a carga negativa. Na tabela periódica quando descemos em uma coluna os elementos aumentam e as eletronegatividades diminuem, porém a estabilidade da base aumenta, de modo que a força do ácido conjugado aumenta.

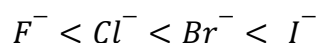
3.7. Eletronegatividade relativa



Mais
eletronegativo

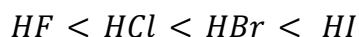
3.8. Estabilidade relativa

Maior



Mais
estável

3.9. Acidez relativa



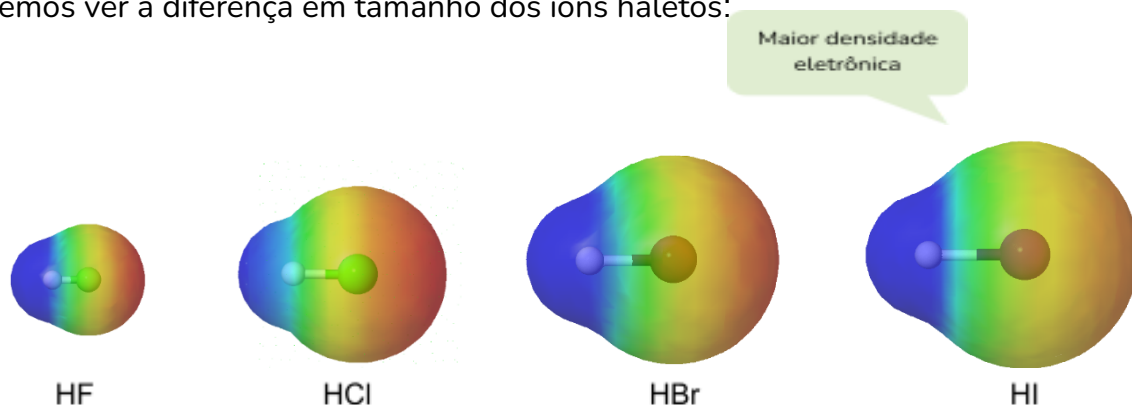
Ácido mais
forte

A densidade eletrônica é maior quando os ânions são volumosos, sua estabilidade aumenta, pois, sua maior superfície permite um maior distanciamento entre os átomos.

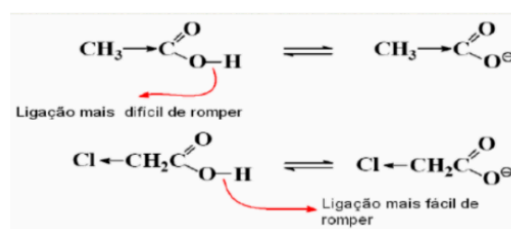
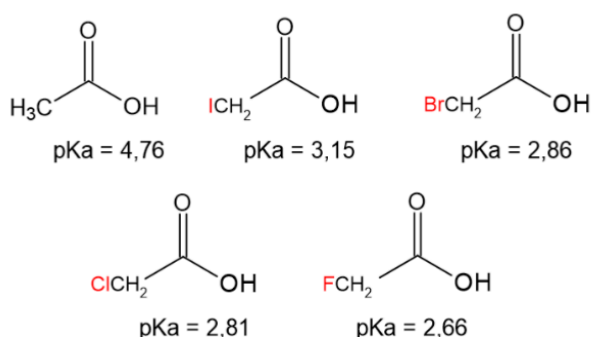
Quando os átomos são muito diferentes em tamanho, o ácido mais forte terá seu próton ligado ao maior átomo.

O íon haleto cresce em tamanho, e sua estabilidade aumenta devido a sua carga negativa que é distribuída sobre um volume grande no espaço onde sua densidade

diminui. O HI é o ácido mais forte dos haletos de hidrogênio porque o I⁻ é o íon mais estável mesmo o iodo sendo o menos eletronegativo dos halogênios. Abaixo podemos ver a diferença em tamanho dos íons haletos:



Percorrendo a tabela periódica os orbitais têm aproximadamente o mesmo volume, por isso que a eletronegatividade do elemento é o que determina a estabilidade da base. Descendo em uma coluna da tabela periódica os volumes dos orbitais aumentam o que leva a densidade eletrônica do orbital a diminuir. A densidade eletrônica do orbital é mais importante que a eletronegatividade na determinação da estabilidade da base com seu ácido conjugado, ou seja, quanto menor a densidade eletrônica, mais estável é a base conjugada e mais forte é seu ácido conjugado.

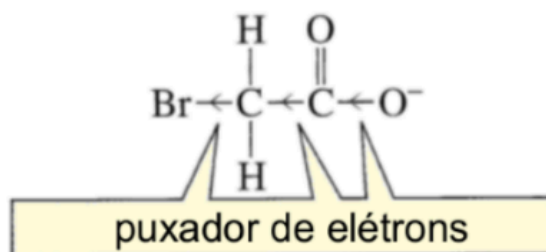


Os valores de pKa dos cinco ácidos carboxílicos podemos observar que trocando um

dos átomos de hidrogênio do grupo CH_3 por um átomo de halogênio, a acidez é afetada e o novo átomo é chamado de substituinte.

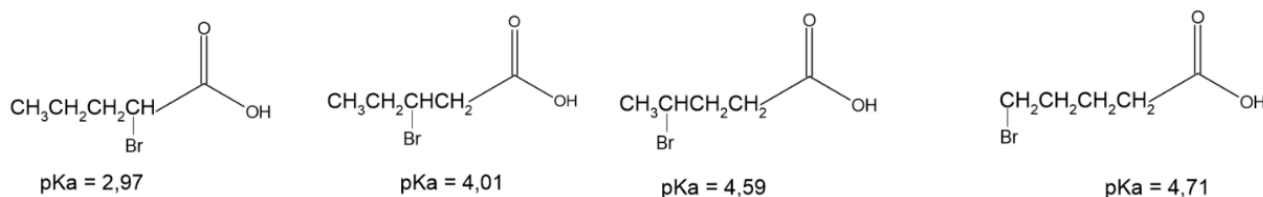
3.10. Efeito indutivo

Um átomo eletronegativo de halogênio puxa os elétrons ligantes para si por meio de uma ligação sigma (δ) chamada de **efeito indutivo** por retirada de elétrons. Na base conjugada de um ácido carboxílico os puxadores de elétrons por indução vão estabilizá-la pela diminuição da densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio, e estabilizando uma base aumenta a acidez de seu ácido conjugado.



O puxador de elétrons por indução aumenta a acidez de uma substância, quanto maior o efeito puxador de elétrons por indução (eletronegatividade) do substituinte halogênio, maior o aumento da acidez porque mais estabilizada será a sua base conjugada. O efeito de um substituinte na acidez de uma substância diminui quando a distância entre os substituintes e o átomo de oxigênio aumenta.

O efeito indutivo perde eficiência com o aumento da distância.



- **Efeito indutivo positivo (I^+)**

- Repulsão de elétrons em uma ligação sigma
- Aumenta a densidade eletrônica da cadeia
- Principais grupos: grupos alquila - $\text{NR}^- > ^-\text{O} > ^-\text{CR}_3 > ^-\text{CR}_2\text{H} > ^-\text{CRH}_2 > ^-\text{CH}_3$

- **Efeito indutivo negativo (I^-)**

- Atração de elétrons em uma ligação sigma
- Diminui a densidade eletrônica da cadeia
- Principais grupos: halogênios $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{OR} > \text{NH}_2$

- **Efeito mesomérico ou de ressonância**

A ressonância é caracterizada pelo deslocamento (movimentação) dos elétrons, esse efeito envolve a deslocalização de elétrons π (pi) por meio da ressonância, distribuindo a densidade eletrônica sobre diferentes átomos da molécula.

- Atração ou repulsão de elétrons em ligações π
- Característicos de compostos insaturados
- Ligações π alternadas ou vizinhas de um par de elétrons
- Relacionado à ressonância

- **Efeito mesomérico negativo (M^-)**

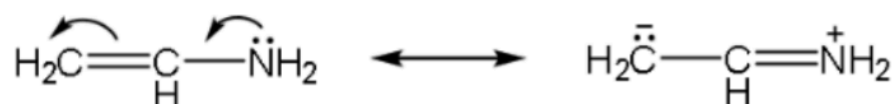
- Os elétrons da ligação π são atraídos para a extremidade da cadeia. ➤ Diminui a densidade eletrônica da cadeia
- Grupos insaturados com átomos mais eletronegativos do que o carbono.



- **Efeito mesomérico positivo (M^+)**

- Repulsão de elétrons em uma ligação π

- Aumenta a densidade eletrônica da cadeia
- Efeitos negativos – elétron-atraente
- Efeitos positivos – elétron-repelente

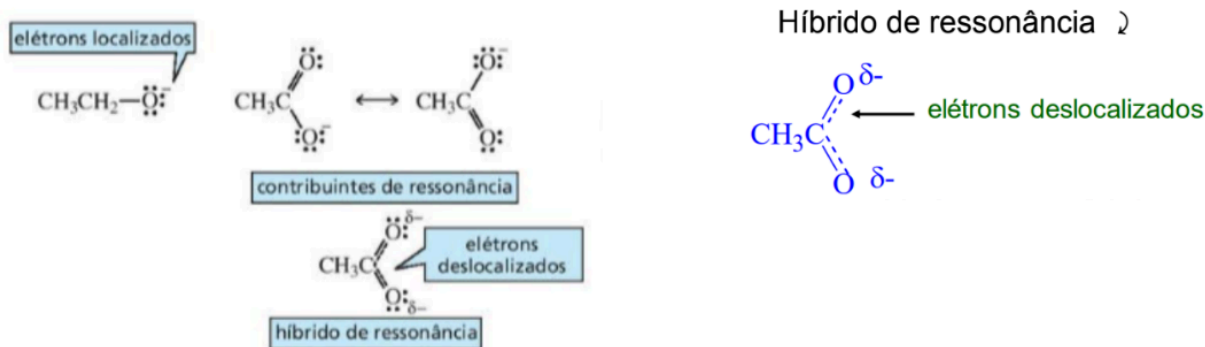


3.11. Deslocalização de elétrons e ressonância

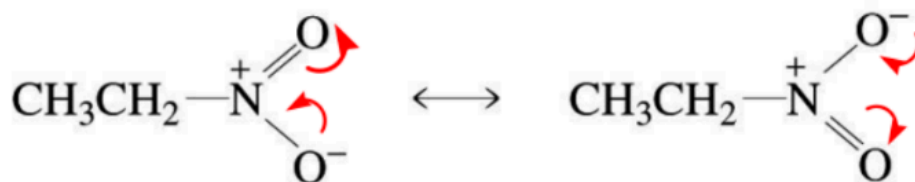
Quando um ácido carboxílico perde um próton, a carga negativa é compartilhada por ambos os átomos de oxigênio e os elétrons são deslocalizados, com isso elétrons deslocalizados são compartilhados por mais de dois átomos.

As duas estruturas mostradas são chamadas de contribuintes de ressonância.

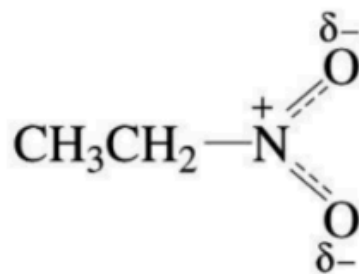
- O híbrido de ressonância é um misto de dois contribuintes de ressonância.
- A seta entre os dois contribuintes é usada para indicar que a atual estrutura é um híbrido.
- Os dois contribuintes de ressonância diferem apenas na localização de seus elétrons π e pares de elétrons livres
- A carga negativa é compartilhada igualmente pelos dois átomos de oxigênio, e ambas as ligações C-O têm o mesmo comprimento
- Um híbrido de ressonância pode ser desenhado usando linhas pontilhadas para mostrar a deslocalização dos elétrons.



- Contribuinte de ressonância



- Híbrido de ressonância



5. ÁCIDOS E BASES DE LEWIS

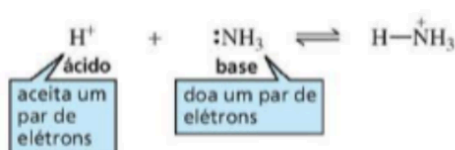
Lewis definiu um ácido como uma espécie que aceita um par de elétrons e uma base como uma espécie que doa um par de elétrons. A reação fundamental dos ácidos e bases de Lewis é a formação de um complexo A-B que se unem compartilhando um par de elétrons fornecido pela base.



ácido

base

complexo ácido base

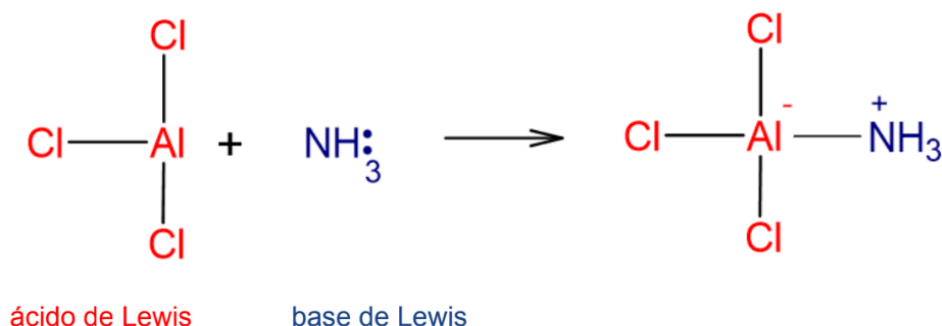


Base de Lewis: doa um par de elétrons.
Ácido de Lewis: aceita um par de elétrons.

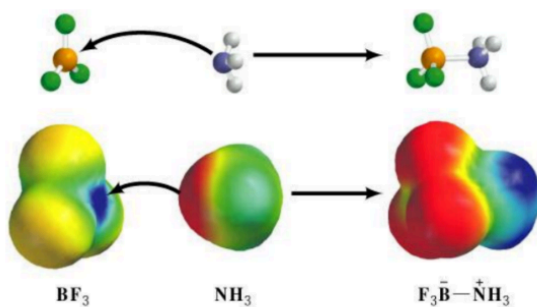
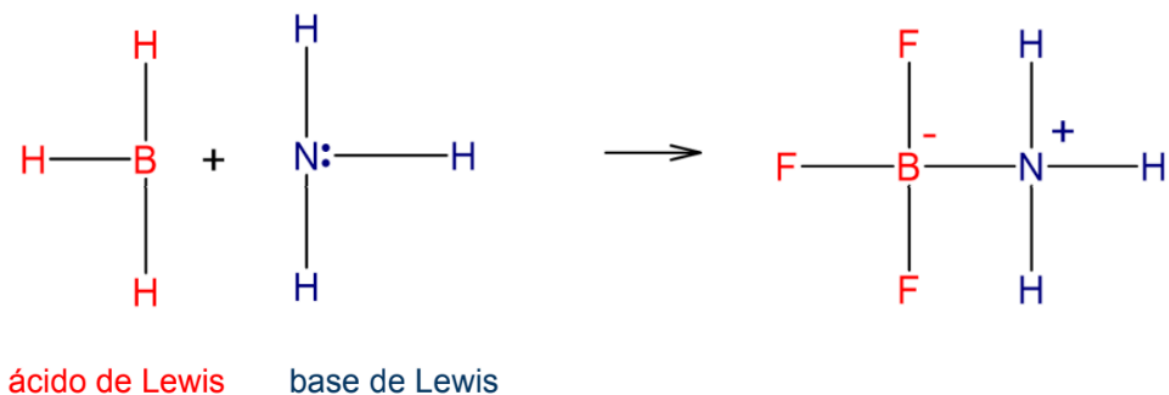
De acordo com a definição de Lewis, substâncias como tricloreto de alumínio (AlCl_3) e trifluoreto de boro (BF_3) são ácidos porque têm orbitais de valência incompletos e podem aceitar um par de elétrons.

Essas substâncias quando reagem com outras substâncias que têm pares de elétrons livres como um próton reagem com a amônia, mas elas não são doadoras de prótons, assim a definição de ácido inclui todos os ácidos doadores de prótons. O termo **ácido de Lewis** é usado para se referir aos ácidos não doadores de prótons usado para se referir aos ácidos não doadores de prótons como AlCl_3 ou BF_3 enquanto todas as bases são **bases de Lewis** porque têm um par de elétrons que podem compartilhar com um átomo como o alumínio ou com o boro.

- Reação entre AlCl_3 e NH_3



- Reação entre BF_3 e NH_3



6. REFERÊNCIAS

Ácidos e bases: Arrhenius Brønsted-Lowry Lewis. UFJF, 2015. Disponível em: <https://www2.ufjf.br/quimica/files/2015/06/aula-16-%c3%a1cidos-e-bases-l-quimica-fundamental-2019-3-.pdf.pdf>.

BRUICE, Paula Yurkanis. Química orgânica. 4. ed. São Paulo, SP: Pearson, 2006.E-book.

Silveira, Ana Julia. Química orgânica teórica, primeira edição. Ana Júlia Silveira. –Pará: edit Aedi UFPA, 2014.

Química Orgânica Teórica 1B - Qui02014 - Ressonância Prof. Gustavo Pozza Silveira.