

CURSO: QUÍMICA

QUÍMICA ORGÂNICA TEÓRICA 1

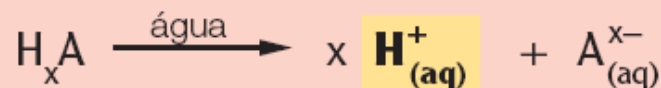
ÁCIDOS E BASES



Prof. Gustavo Pozza Silveira
gustavo.silveira@iq.ufrgs.br

ÁCIDOS, BASES E SAIS SEGUNDO A TEORIA DE ARRHENIUS (1884)

▶ **Ácidos** são substâncias que em solução aquosa sofrem ionização, liberando como cátions somente **H⁺** :

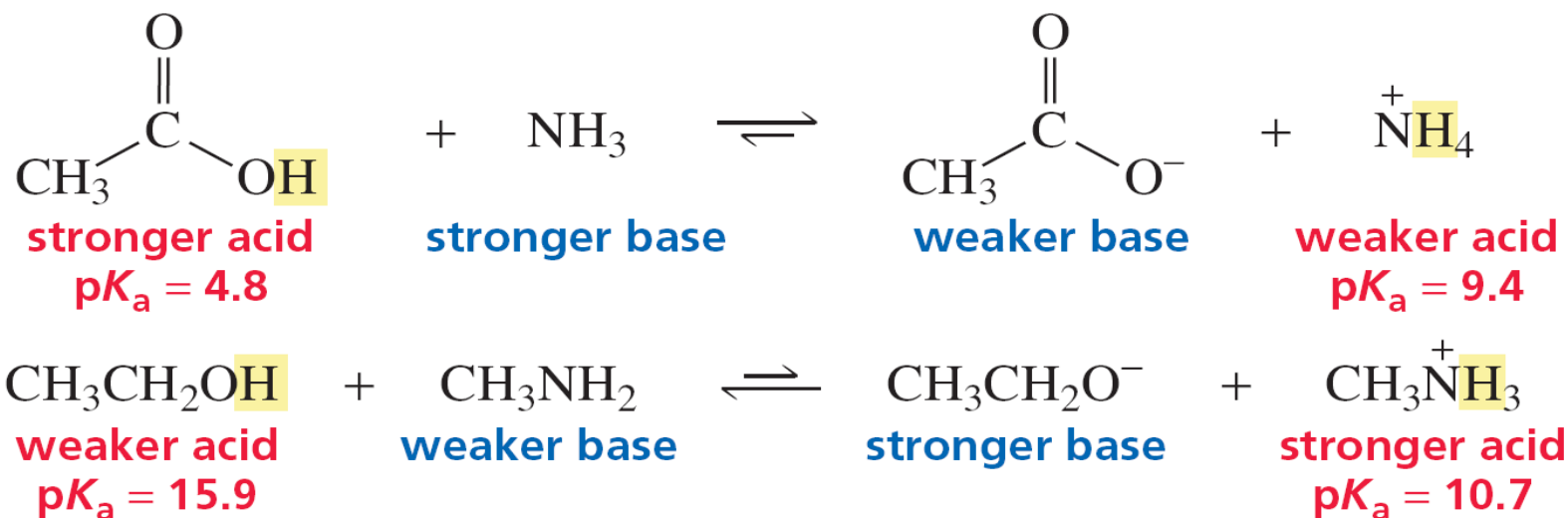


▶ **Bases ou hidróxidos** são substâncias que em solução aquosa sofrem dissociação iônica, liberando como único tipo de ânion os íons OH⁻ (hidroxila):



Ácidos e Bases de Brønsted–Lowry

- Ácidos doam prótons.
- Bases recebem prótons.

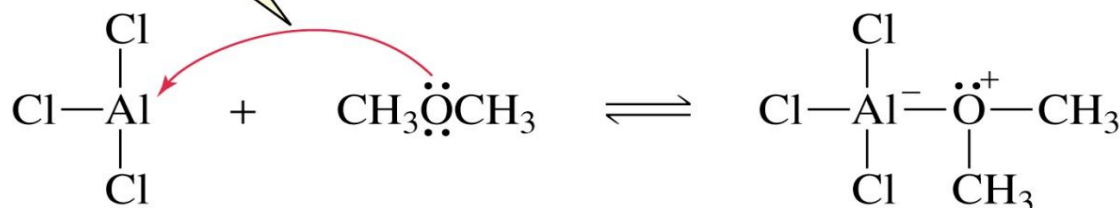


- Fortes reagem para formar conjugados fracos.
- Quanto mais fraca a base, mais forte o ácido conjugado.
- Bases estáveis são bases fracas.

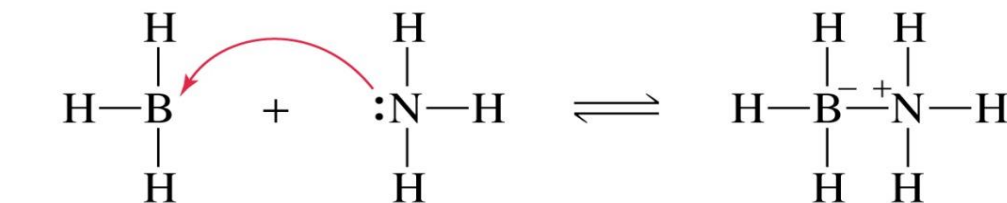
Ácidos e Bases de Lewis

- Ácido de Lewis: substância que aceita um par de elétrons
- Base de Lewis: substância que doa um par de elétrons

the curved arrow indicates where the pair of electrons starts from and where it ends up



aluminum trichloride a Lewis acid + dimethyl ether a Lewis base



borane a Lewis acid + ammonia a Lewis base

Acidez de um Composto

Equilíbrio



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Permanece constante

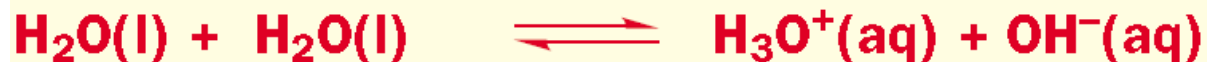
$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{g}}{18\text{g/mol} \times 1\text{L}} = 55,56$$

A concentração da água permanece constante em soluções ácidas diluídas. Uma nova constante é definida como sendo K_a (constante de acidez):

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \quad \therefore \quad K_a = K_{\text{eq}} \times [\text{H}_2\text{O}]$$

Qual o K_a do H_2O ?

Para a água agindo como um ácido, tem-se:



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

$$= \frac{10^{-14}}{55.56} = 1.80 \times 10^{-16}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$pK_a(H_2O) = -\log(1.80 \times 10^{-16}) = 15,74.$$

Calculando o pK_a do H_3O^+



$$[H_2O] = \frac{1000g}{18g/mol \times 1L} = 55,56$$

$$K_a = K_{eq} \times [H_2O] = \frac{[H_2O][H_3O^+]}{[H_2O][H_3O^+]} \times [H_2O] = [H_2O] = 55.56$$

$$pK_a (H_3O)^+ = -\log(55,56) = -1,74$$

Portanto, ácidos com pK_a menor que $-1,74$ protonarão a água completamente.

Relação entre pK_a e pH

A Equação de Henderson–Hasselbalch

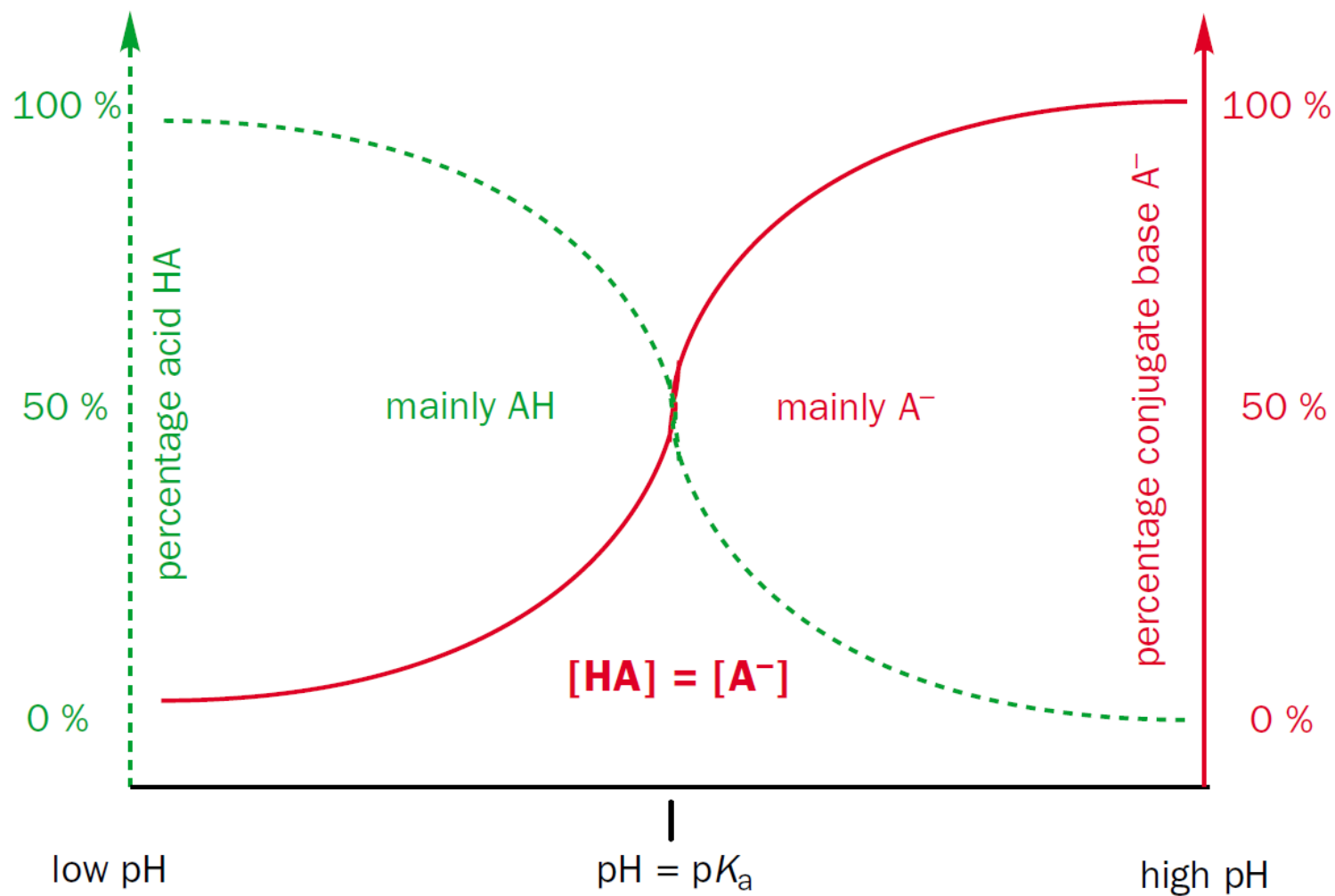
$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

A Equação de Henderson-Hasselbalch relaciona o pK_a e o pH

- Uma substância existe principalmente em sua forma ácida quando $\text{pH} < pK_a$

- Uma substância existe principalmente em sua forma básica quando $\text{pH} > pK_a$

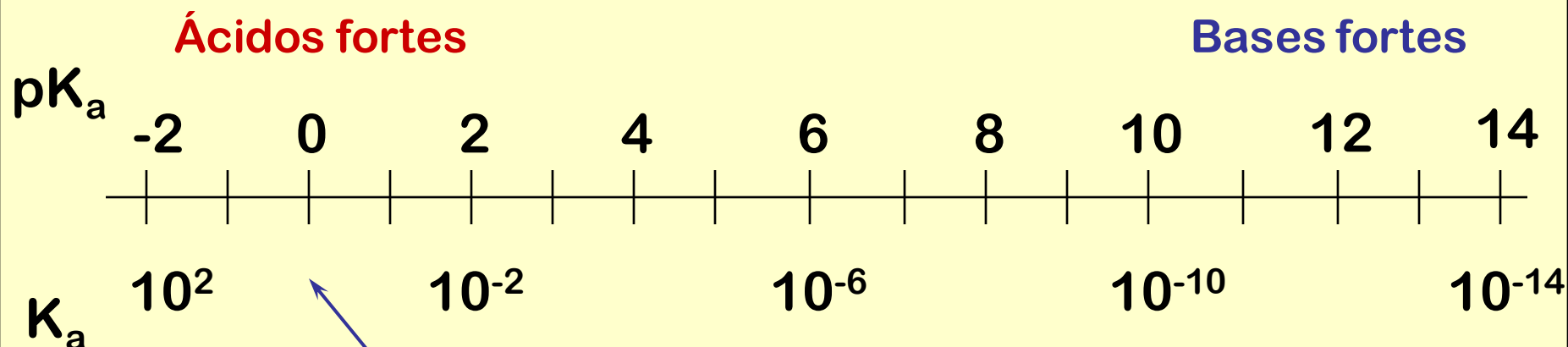
Descrição gráfica de pK_a de ácidos e bases



Comparação de Valores pK_a e K_a

$$pK_a = -\log K_a$$

No ponto de equivalência



Os menores valores de pK_a
O ácido é forte

- O pK_a é usado para descrever a força dos ácidos .
- É um número único, sem expoentes.

Calculando o pKa da H₂O



$$\begin{aligned} K_a &= K_{\text{eq}} \times [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]} \times [\text{H}_2\text{O}] \\ &= \frac{K_{\text{AP}}}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-14}}{55.56} = 1.80 \times 10^{-16} \end{aligned}$$

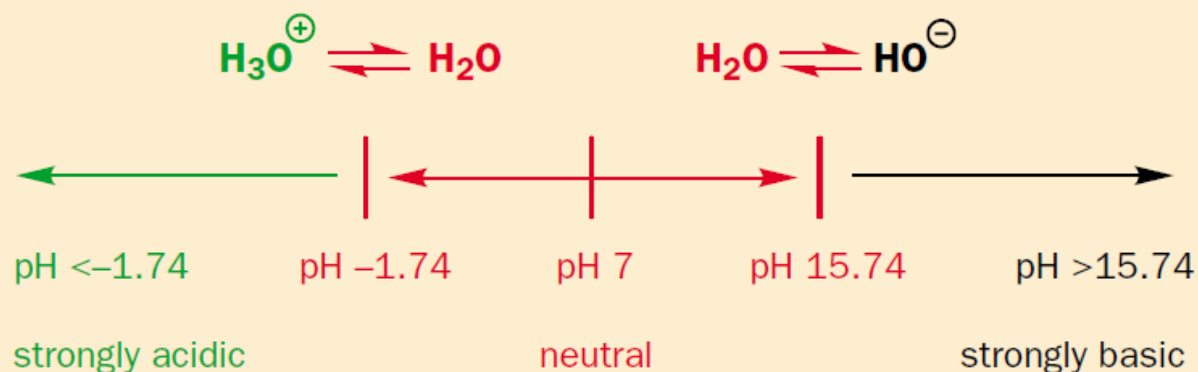
$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}) = -\log(1.80 \times 10^{-16}) = 15.74.$$

Assim, bases B cujos ácidos conjugados HB tiverem um pK_a superior a 15,74 deprotonarão completamente a água.

- The strongest base in aqueous solution is OH^- and the strongest acid in aqueous solution is H_3O^+ . Remember that:
 - Addition of stronger bases than OH^- just gives more OH^- by the deprotonation of water
 - Addition of stronger acids than H_3O^+ just gives more H_3O^+ by protonation of water

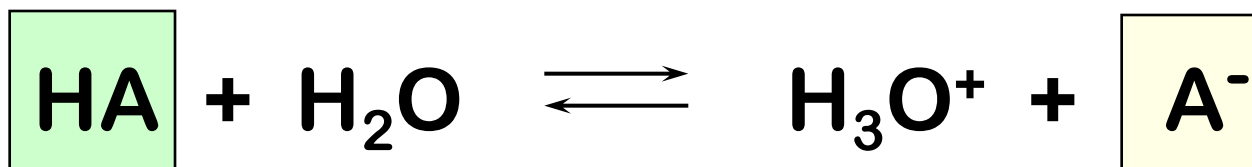
Also remember that:

- The pH of pure water at 25°C is 7.00 (not the $\text{p}K_a$)
- The $\text{p}K_a$ of H_2O is 15.74
- The $\text{p}K_a$ of H_3O^+ is -1.74



FATORES QUE AUMENTAM A ACIDEZ

ESTABILIZAÇÃO DA BASE CONJUGADA



Uma base conjugada (A^-) mais estabilizada deslocará o equilíbrio da equação acima para direita e, conseqüentemente, aumentará a concentração do ácido (H_3O^+).

Estabilização da Base Conjugada

A estabilização da base conjugada faz com que o ácido seja forte. Fatores que influenciam na estabilidade da base conjugada:

Tamanho do átomo

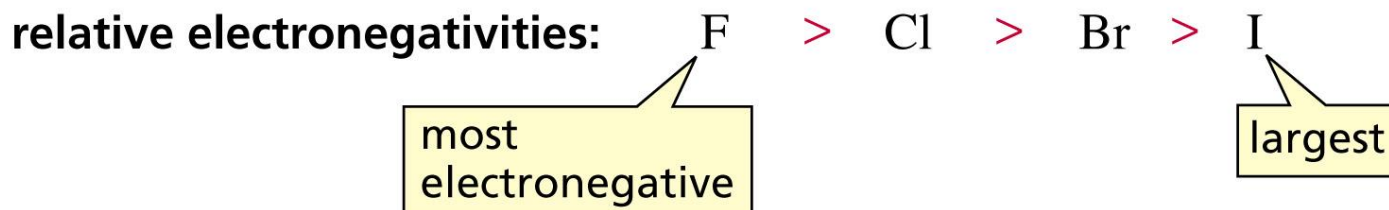
Eletronegatividade

Efeitos indutivos

Ressonância

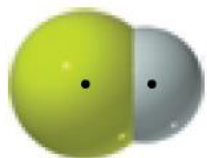
Hibridização

Tamanho do Átomo

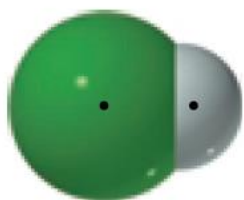


Quando os átomos têm tamanhos muito diferentes, o ácido mais forte é aquele em que o próton liga-se ao maior átomo (variação na mesma família)

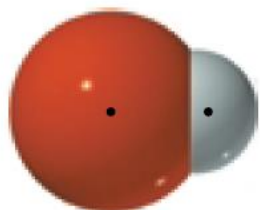
Tamanho do Átomo - Ligação em Haletos de Hidrogênio



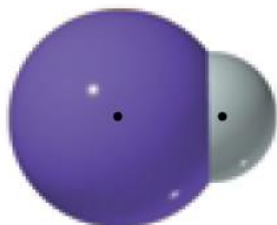
hydrogen fluoride



hydrogen chloride



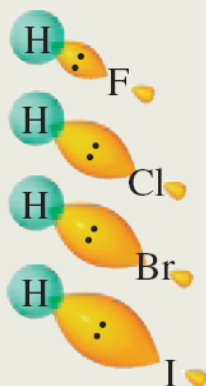
hydrogen bromide



hydrogen iodide

Table 1.6 Hydrogen–Halogen Bond Lengths and Bond Strengths

| Hydrogen halide | Bond length (Å) | Bond strength | |
|-----------------|-----------------|---------------|--------|
| | | kcal/mol | kJ/mol |
| H—F | 0.917 | 136 | 571 |
| H—Cl | 1.2746 | 103 | 432 |
| H—Br | 1.4145 | 87 | 366 |
| H—I | 1.6090 | 71 | 298 |



overlap of an s orbital
with a 2 sp^3 orbital



overlap of an s orbital
with a 3 sp^3 orbital

Tamanho do Átomo

Table 1.9 The pK_a Values of Some Simple Acids

| | | | |
|---|--|---------------------------------------|-----------------------------|
| CH_4 $pK_a = 50$ | NH_3 $pK_a = 36$ | H_2O $pK_a = 15.7$ | HF $pK_a = 3.2$ |
| CH_3OH methanol $pK_a = 15.5$ | CH_3NH_2 methylamine $pK_a = 40$ | H_2S $pK_a = 7.0$ | HCl $pK_a = -7$ |
| | | | HBr $pK_a = -9$ |
| | | | HI $pK_a = -10$ |

Quando os átomos têm aproximadamente o mesmo tamanho, o ácido mais forte terá o seu próton ligado ao átomo mais eletronegativo (variação no mesmo período)

Estabilização da Base Conjugada

A estabilização da base conjugada faz com que o ácido seja forte. Fatores que influenciam na estabilidade da base conjugada:

Tamanho do átomo
Eletronegatividade
Efeitos indutivos
Ressonância
Hibridização

NOÇÕES SOBRE SETAS CURVAS

Seta Curva (Curly Arrows) indicar o movimento dos elétrons quando ligações são feitas, quebradas ou movidas.

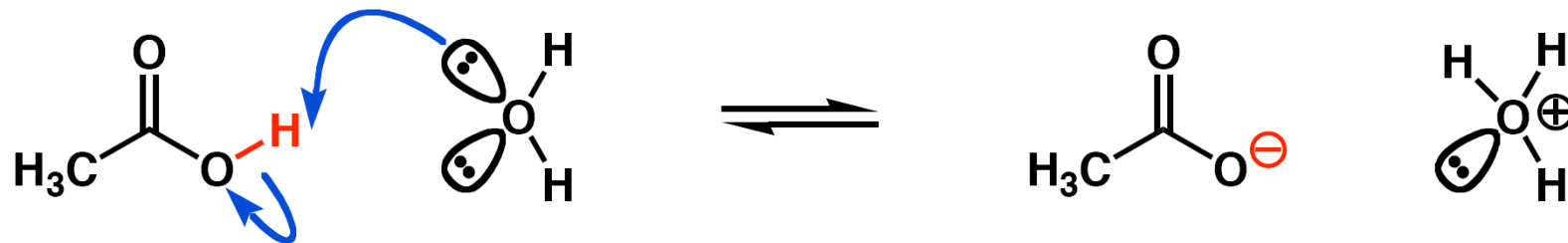
Uma seta curva representa o movimento de um par de elétrons de sua posição original para uma nova posição. A cauda da seta sinaliza de onde o par elétrons veio e a ponta da seta mostra para onde o par elétron está indo.

seta curva representa o movimento momentâneo de um par de elétrons de um orbital preenchido para um vazio.



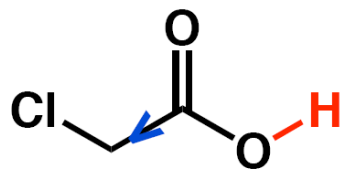
Efeito Indutivo

Dipolos de ligação pode induzir um pequeno dipolo nas ligações vizinhas

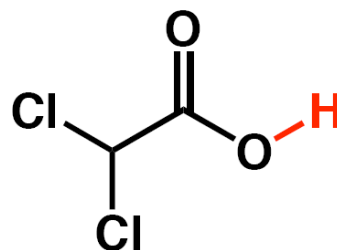


Neste caso o cloro exerce efeito indutivo retirador que como consequência aumenta a força do ácido carboxílico.

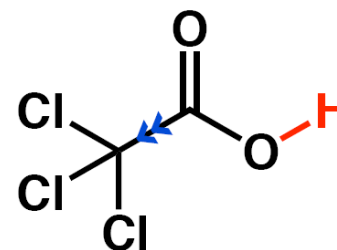
Reduzindo o valor pK_a : facilita remoção H^+



$pK_a = 2.85$



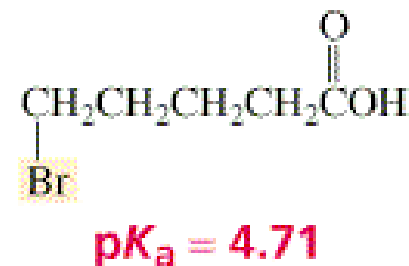
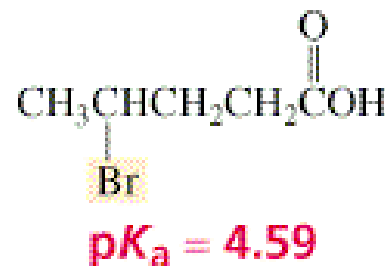
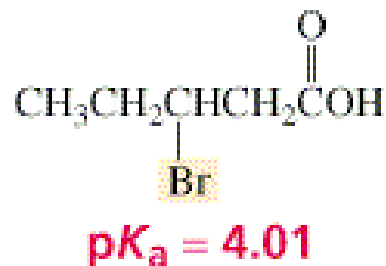
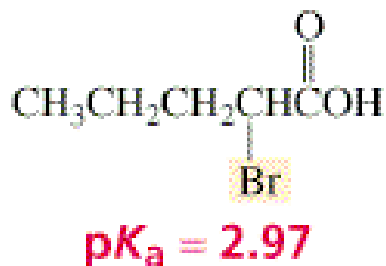
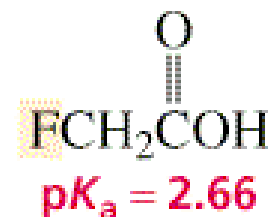
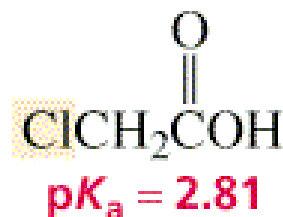
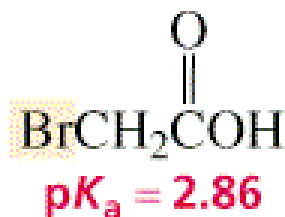
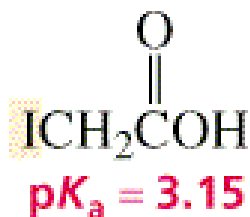
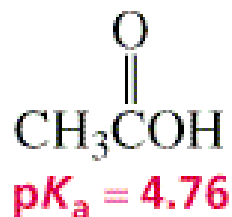
$pK_a = 1.48$



$pK_a = 0.70$

Efeito Indutivo

O efeito indutivo retirador de elétrons aumenta a acidez de um ácido conjugado



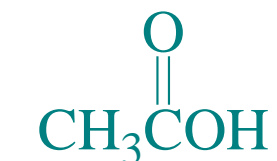
Estabilização da Base Conjugada

A estabilização da base conjugada faz com que o ácido seja forte. Fatores que influenciam na estabilidade da base conjugada:

Tamanho do átomo
Eletronegatividade
Efeitos indutivos
Ressonância
Hibridização

EFEITO DE RESSONÂNCIA

- Ácido acético é mais ácido do que etanol



$$\text{pK}_a = 4.76$$

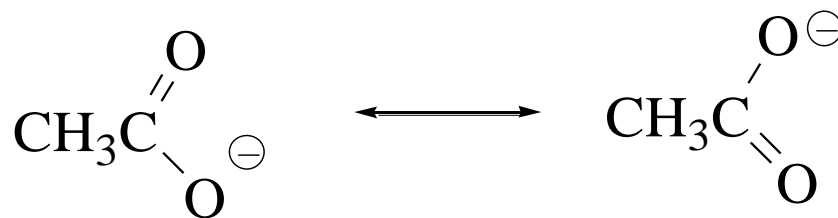
acetic acid



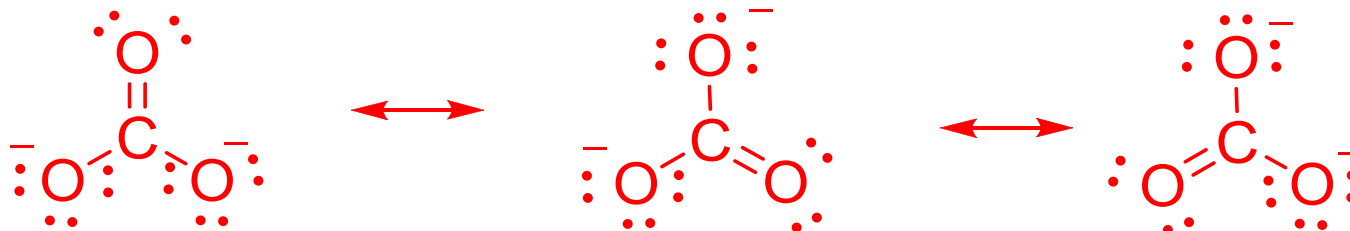
$$\text{pK}_a = 15.9$$

ethanol

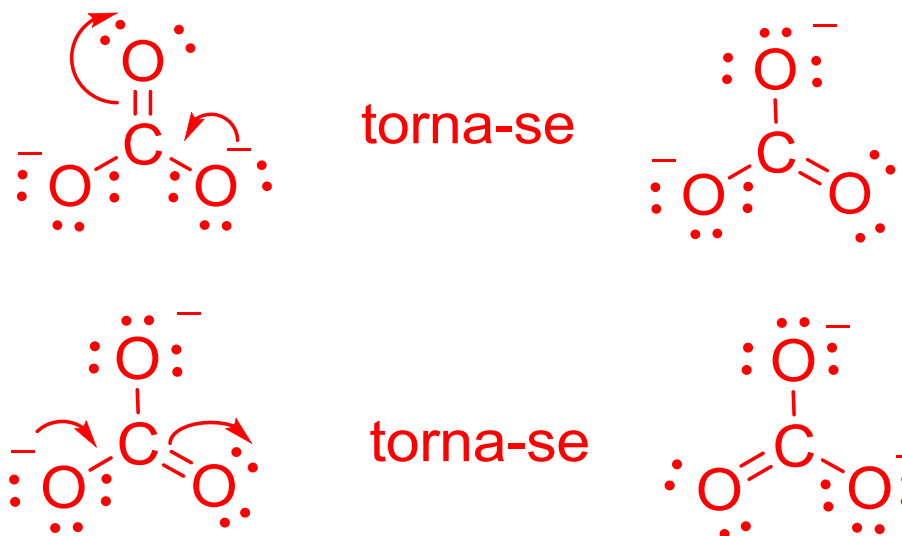
- A deslocalização de elétrons no ácido acético, através de ressonância, estabiliza a base conjugada



Ressonância



3 híbridos de ressonância para o íon carbonato



Exercício: Fazer as formas de ressonância para o íon nitrato (NO_3^-)

Estabilização da Base Conjugada

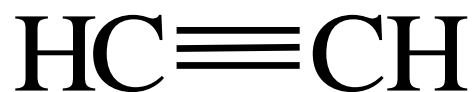
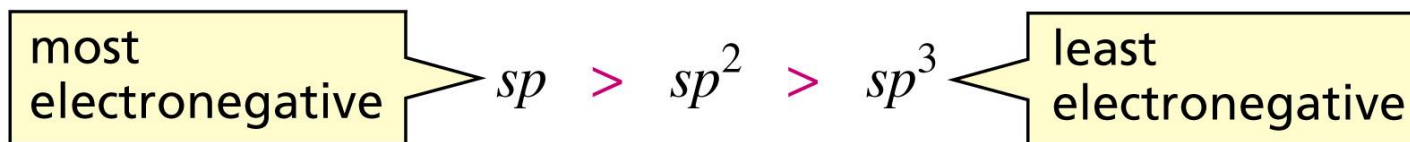
A estabilização da base conjugada faz com que o ácido seja forte. Fatores que influenciam na estabilidade da base conjugada:

Tamanho do átomo
Eletronegatividade
Efeitos indutivos
Ressonância
Hibridização

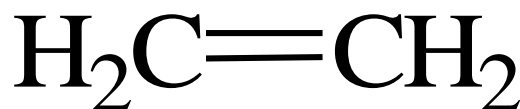
Hibridização

Acidez de um Hidrogênio Ligado a Carbono com Diferentes Hibridizações

relative electronegativities of carbon atoms



$$pK_a = 25$$

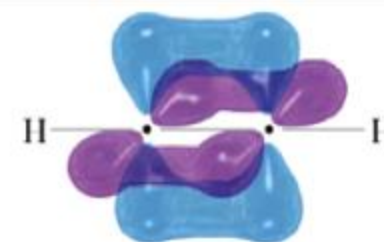


$$pK_a = 44$$



$$pK_a = 50$$

Tabela de Acidez



| Compound | Conjugate Base | Hybridization | s Character | pK _a |
|--|--|------------------------|-------------|-----------------|
| $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \ominus \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ | <i>sp</i> ³ | 25% | 50 |
| $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \ominus \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$ | <i>sp</i> ² | 33% | 44 |
| <i>:NH</i> ₃ | <i>:N</i> H ₂ [−] | (ammonia) | | 35 |
| H—C≡C—H | H—C≡C [−] | <i>sp</i> | 50% | 25 |
| R—OH | R—O [−] | (alcohols) | | 16–18 |



Exercício:

Considerando os compostos abaixo e seus respectivos pK_a s, qual de suas bases conjugadas seria suficiente forte para desprotonar o etino ($pK_a = 25$) de maneira irreversível?

| | | | | |
|----------|------------------------|---------------|----------------------|----------------|
| | CH_3OH | NH_3 | H_2O | <i>t</i> -BuOH |
| $pK_a =$ | 15,5 | 36 | 15,7 | 19,2 |