



Universidade Federal de Ouro Preto

# Ácidos e Bases

## Aula 4

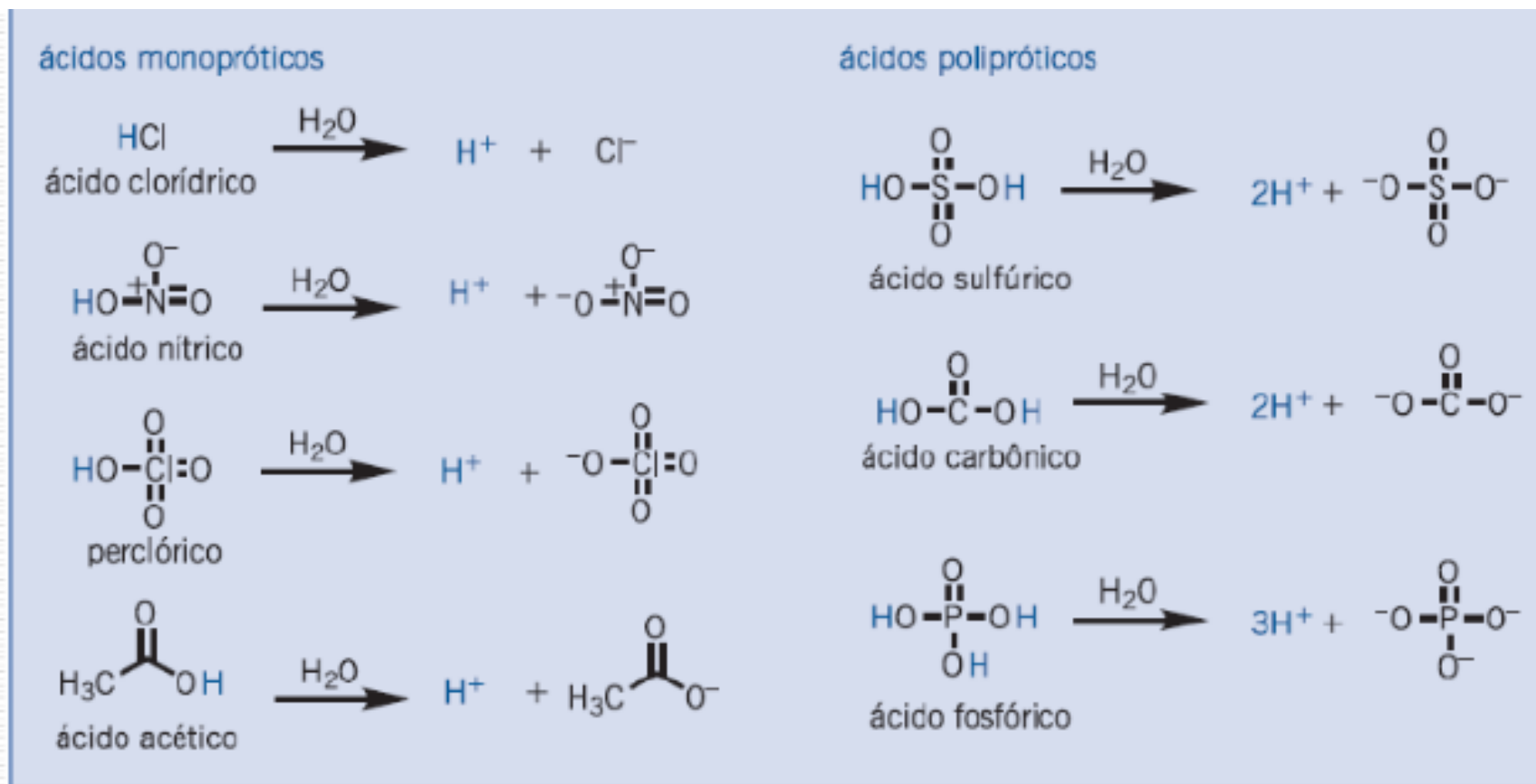
Flaviane Francisco Hilário

# 1 – Teorias ácido-base

## 1.1 – ARRHENIUS (1887)

- Ácido – substância que libera íons  $H^+$  (prótons), quando dissolvida em água.
- Base - substância que libera íons  $-OH$  (hidróxido), quando dissolvida em água.

- Exemplos de ácidos segundo Arrhenius:

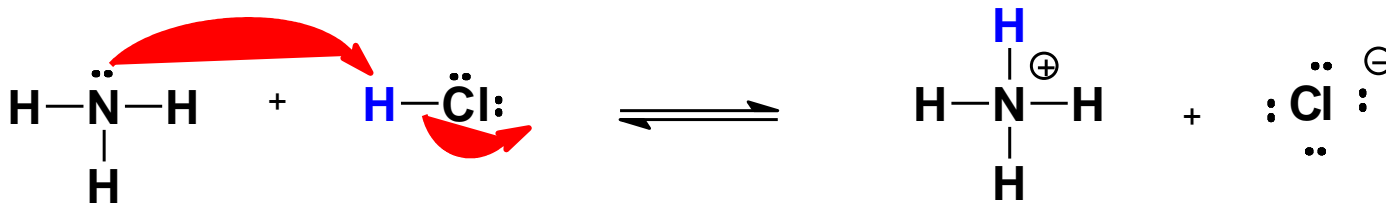


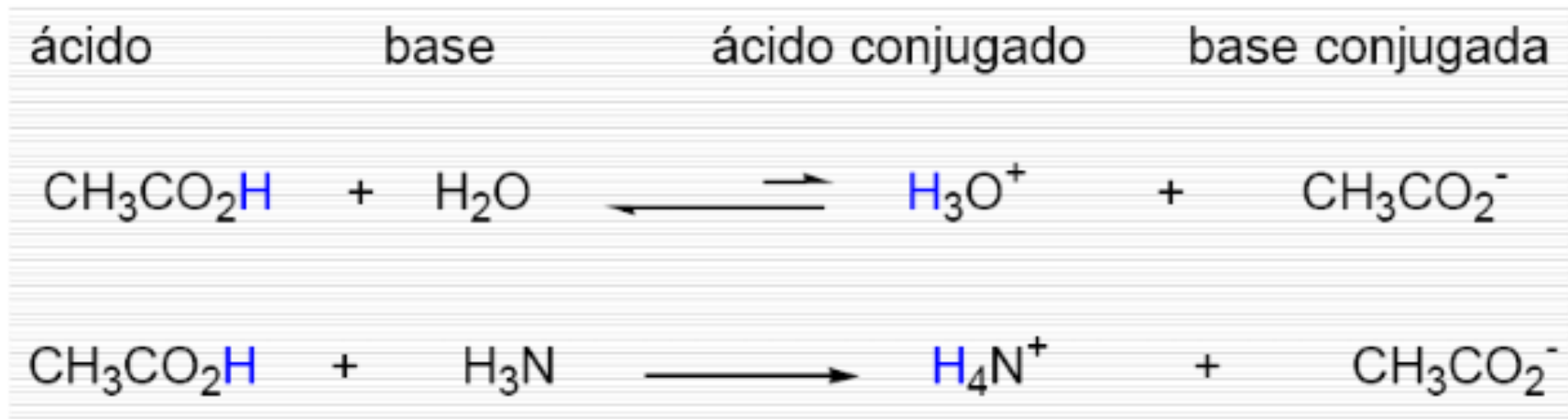
- Limitação:

Ácido	Base	Problema
Doador H <sup>+</sup>	Doador OH <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub> reage com ácido

## 1.2 – BRÖNSTED E LOWRY (1923)

- Ácido – substância capaz de doar um próton ( $\text{H}^+$ ) → gera uma base conjugada.
- Base – substância capaz de receber um próton ( $\text{H}^+$ ) → gera um ácido conjugado.
- Exemplos:





**Ácido conjugado:** molécula ou íon que se forma quando a base recebe um próton.

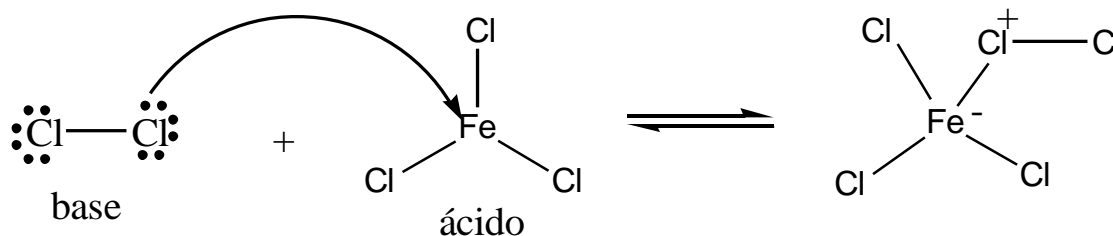
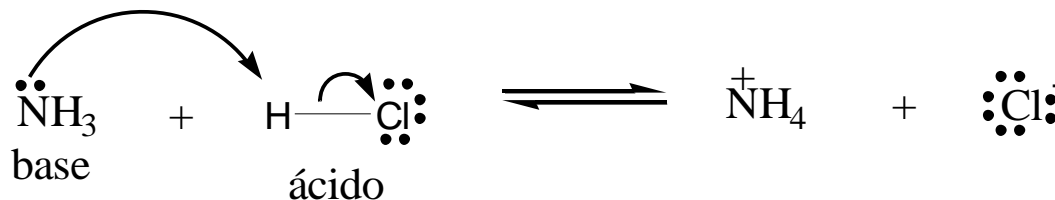
**Base conjugada:** molécula ou íon que se forma quando o ácido perde um próton.

• Limitação:

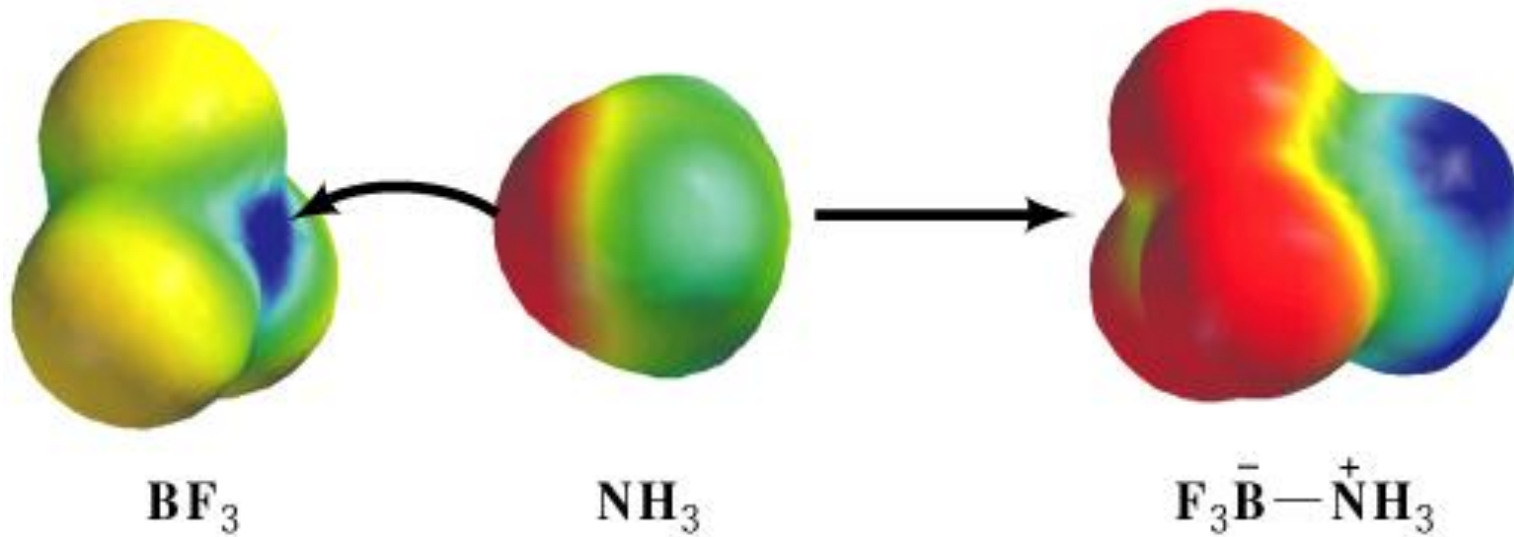
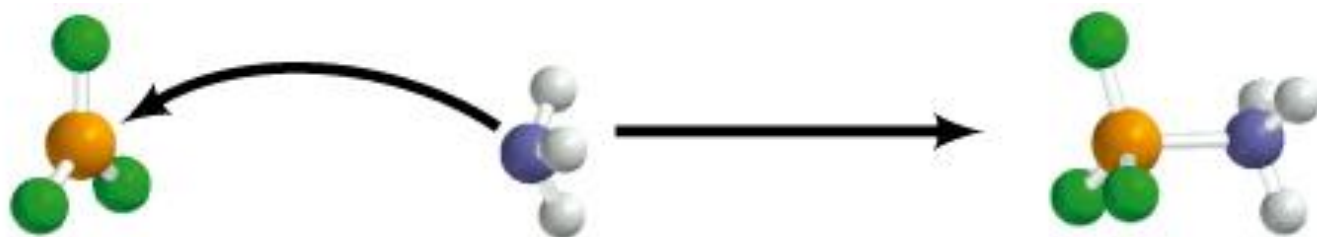
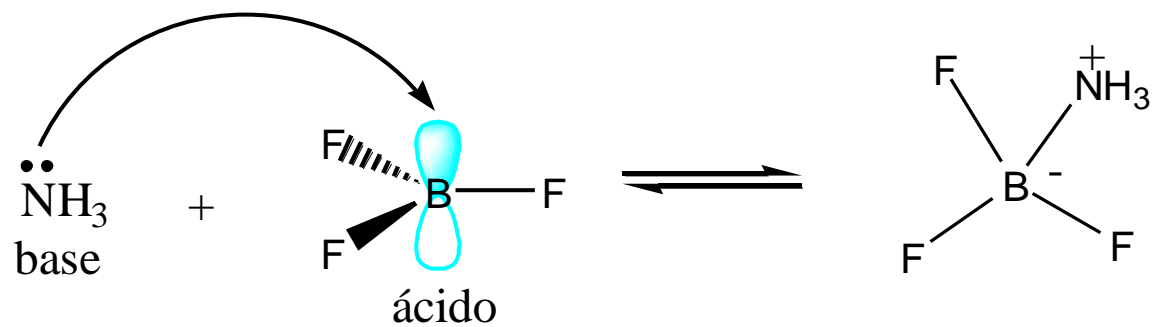
	Ácido	Base	Problema
<b>Arrhenius</b>	Doador $\text{H}^+$	Doador $\text{OH}^-$	$\text{NH}_3$ reage com ácido
<b>Bronsted</b>	Doador $\text{H}^+$	Aceptor $\text{H}^+$	$\text{BF}_3$ reage com $\text{NH}_3$

## 1.3 – LEWIS (1923)

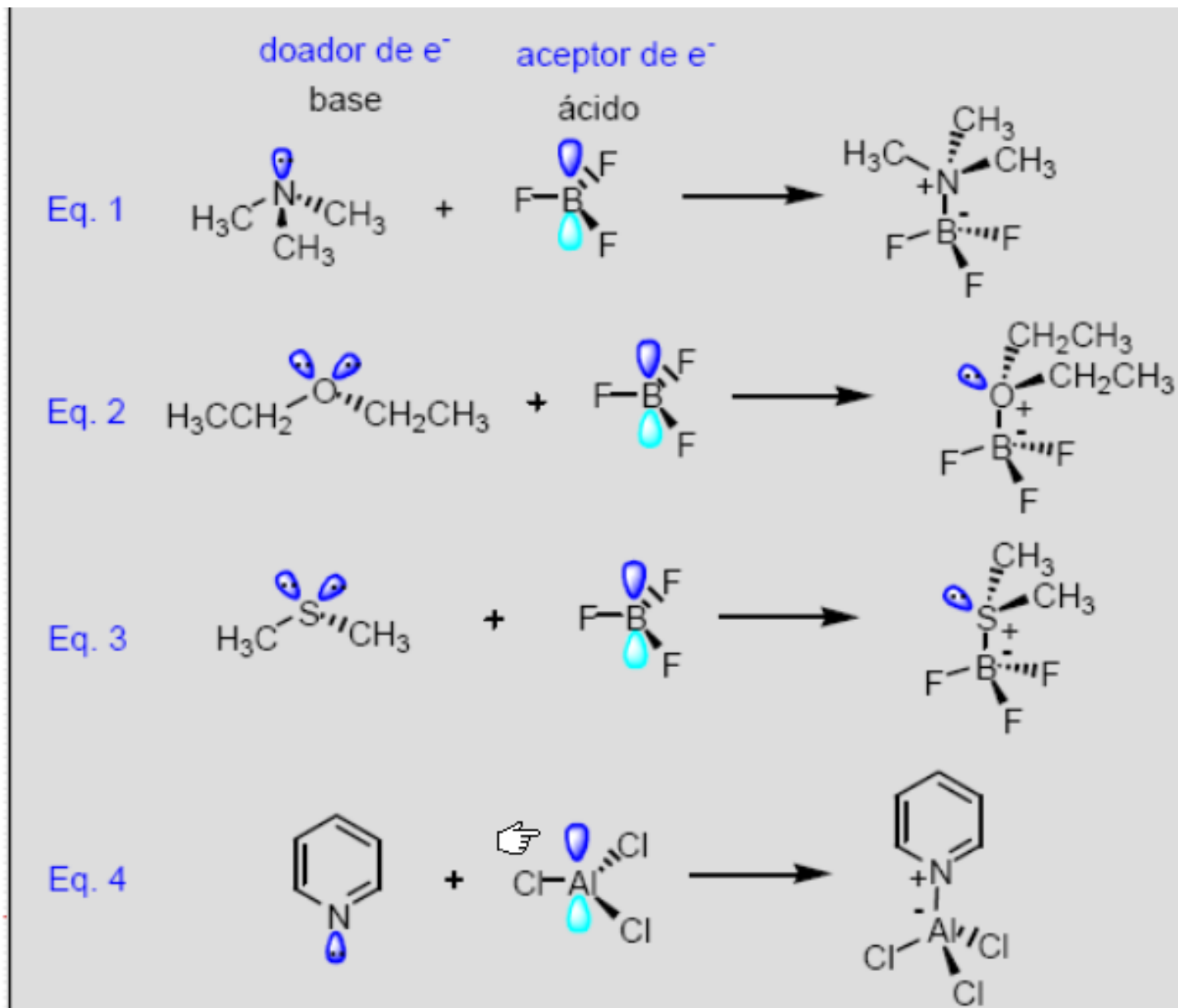
- Ácido: substância capaz de receber um par de elétrons.
- Base: substância capaz de doar um par de elétrons.
- Exemplos:



**Ácidos de Lewis:**  
**AlCl<sub>3</sub>; BF<sub>3</sub>; ZnCl<sub>2</sub>;**  
**FeCl<sub>3</sub>**



# ➤ Ácidos e Bases de LEWIS:

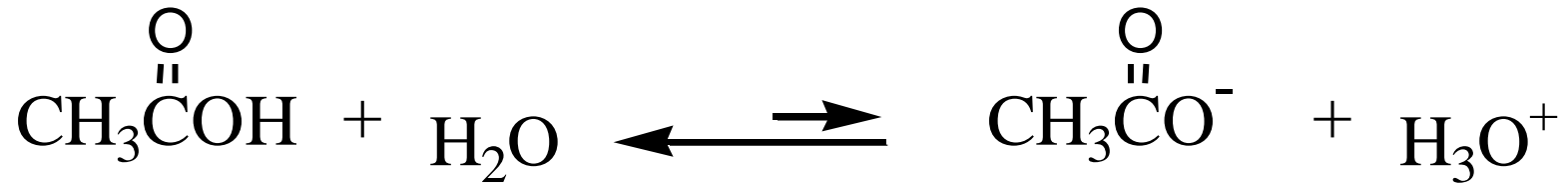




	<b>Ácido</b>	<b>Base</b>	<b>Problema</b>
<b>Arrhenius</b>	Doador H <sup>+</sup>	Doador OH <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub> reage com ácido
<b>Bronsted</b>	Doador H <sup>+</sup>	Aceptor H <sup>+</sup>	BF <sub>3</sub> reage com NH <sub>3</sub>
<b>Lewis</b>	Aceptor par elétrons	Doador par elétrons	OK até hoje

## 2 – A força dos ácidos e das bases: Ka e pKa

- Quando ácido acético se dissolve em água:



- Pode-se descrever a constante de equilíbrio ( $K_{\text{eq}}$ ) da reação acima por meio da seguinte expressão:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

- Em soluções diluídas, a  $[H_2O]$  é praticamente constante.

$$K_{eq} \cdot [H_2O] = K_a$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

$K_a \rightarrow$  Constante de acidez: mede a força de um ácido.

- A constante de acidez ( $K_a$ ) geralmente é expressa pelo negativo do seu logaritmo (**pKa**).

$$pKa = -\log Ka$$

Exemplo:  $pKa$  do ácido acético =  $-\log(1,76 \times 10^{-5}) = -(-4,75) = 4,75$ .

- Há uma relação inversa entre o valor do pKa e a força do ácido (Ka)!

↑ pKa   ↓ Ka   ➡ mais fraco é o ácido

↓ pKa   ↑ Ka   ➡ mais forte é o ácido

Exemplo:



$$pK_a = 4,75 \quad pK_a = 0 \quad pK_a = -7$$

Ácido fraco

• Ácido muito forte

Aumento da força ácida



$$K_a = 1,76 \times 10^{-5} \quad K_a = 1 \quad K_a = 10^7$$

# 3 – Previsão da força das bases

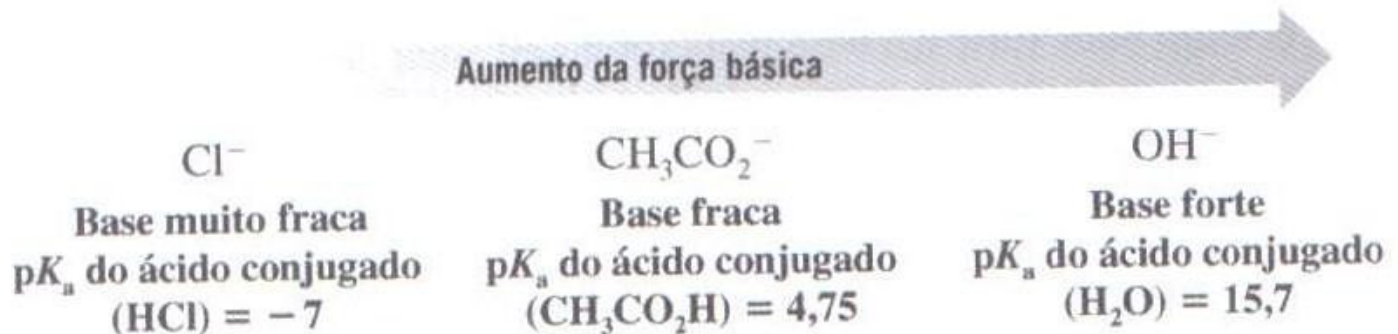
- **A força de uma base está relacionada ao valor do pKa do seu ácido conjugado**, ou seja, quanto maior o pKa do ácido conjugado, mais forte será a base.



↑ pKa   ↓ Ka   ➡   ácido mais fraco, base mais forte  
↓ pKa   ↑ Ka   ➡   ácido mais forte, base mais fraca

**Quanto mais forte for o ácido, mais fraca será a sua base conjugada, e vice-versa!**

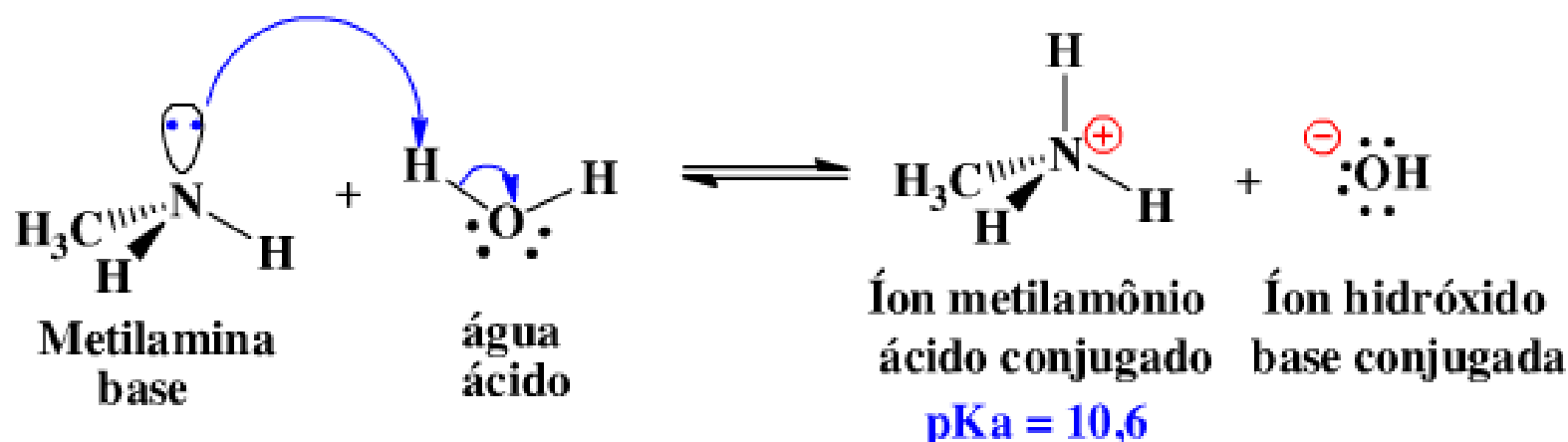
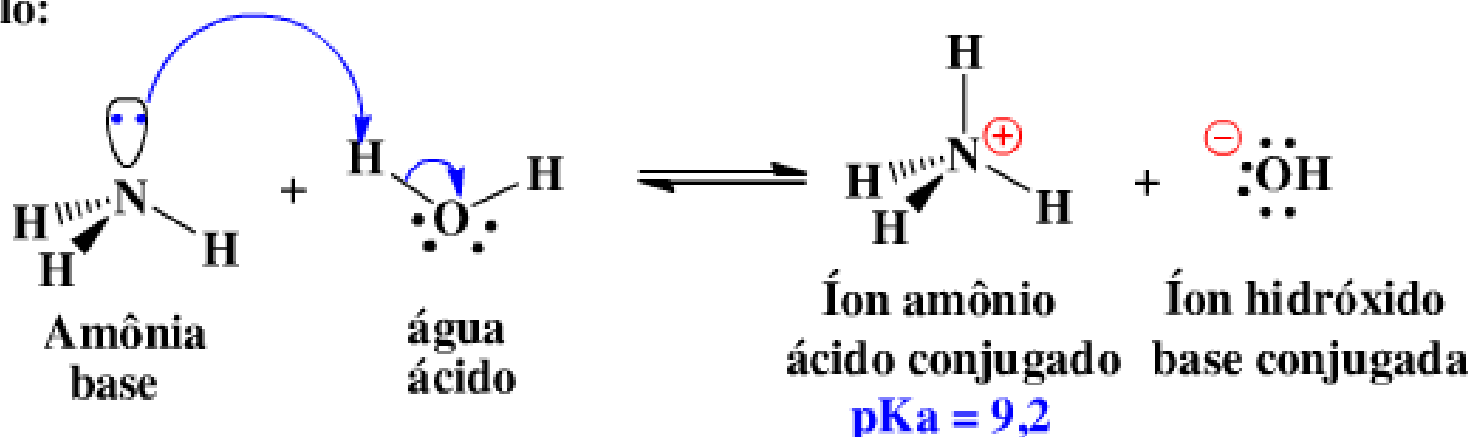
- Exemplo:



- Qual é a base mais forte:  $\text{NH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ?

## Como verificar a força de uma base sem uma escala de $K_b$

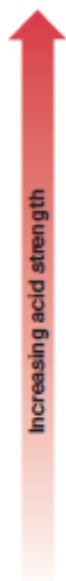
Exemplo:



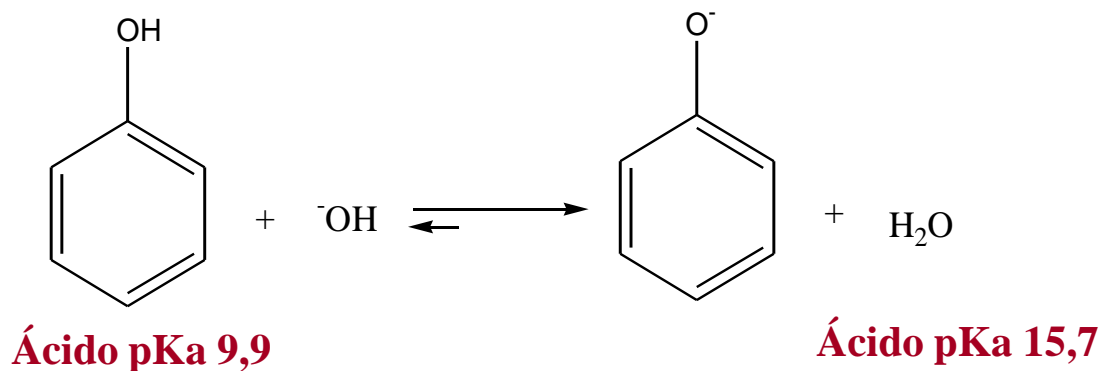
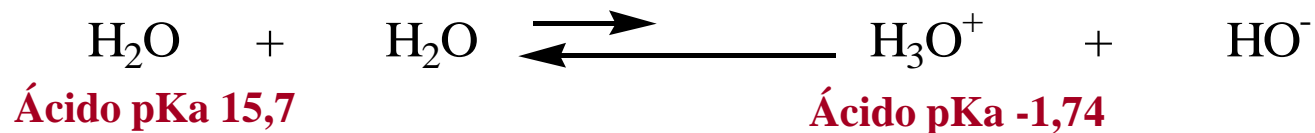
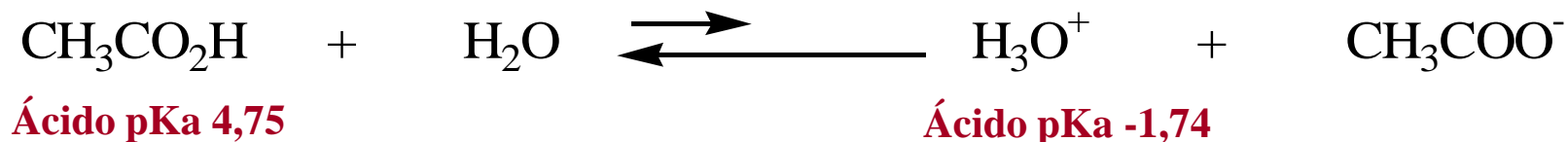
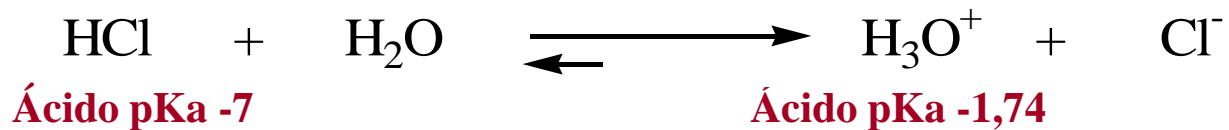
# ➤ Força relativa de alguns ácidos e suas bases conjugadas

TABLE 3.1 Relative Strength of Selected Acids and Their Conjugate Bases

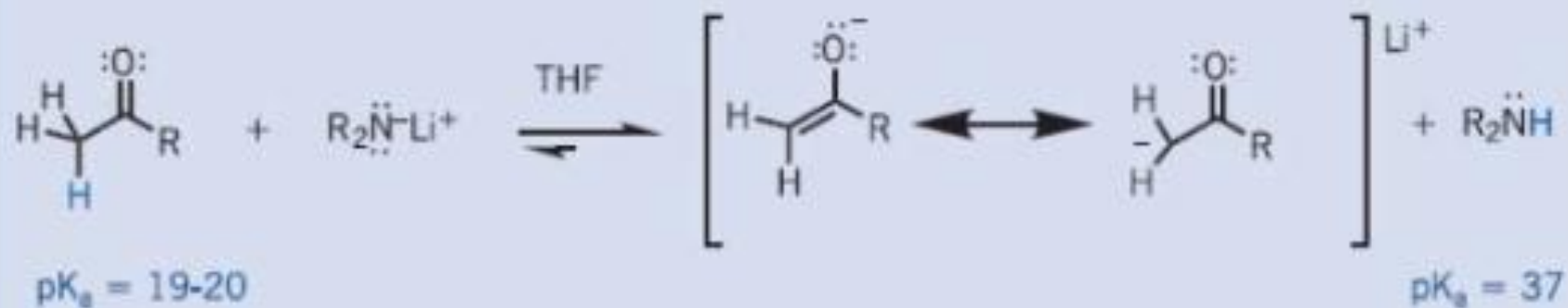
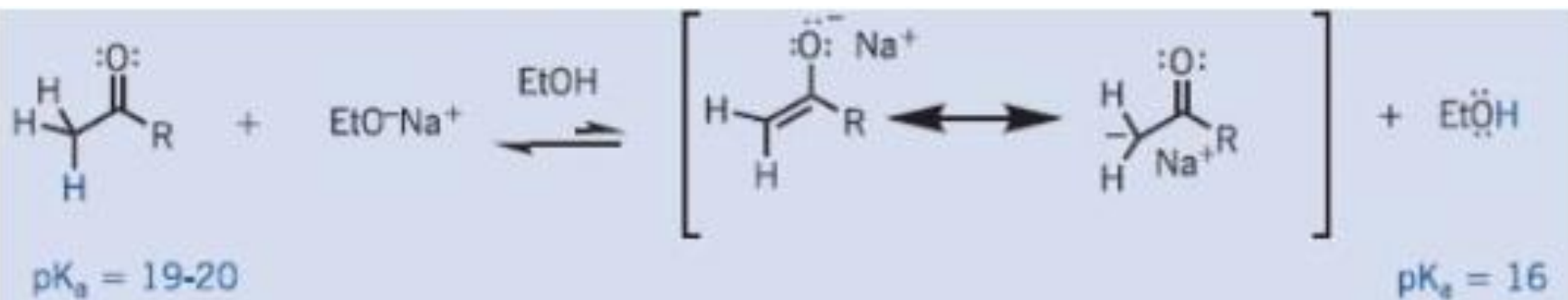
	Acid	Approximate $pK_a$	Conjugate Base	
Strongest acid	$\text{HSbF}_6$	$< -12$	$\text{SbF}_6^-$	Weakest base
	$\text{HI}$	$-10$	$\text{I}^-$	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$-9$	$\text{HSO}_4^-$	
	$\text{HBr}$	$-9$	$\text{Br}^-$	
	$\text{HCl}$	$-7$	$\text{Cl}^-$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$-6.5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$	$-3.8$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OH}^+$	$-2.9$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	
	$\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	$-2.5$	$\text{CH}_3\text{OH}$	
	$\text{H}_3\text{O}^+$	$-1.74$	$\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{HNO}_3$	$-1.4$	$\text{NO}_3^-$	
	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	$0.18$	$\text{CF}_3\text{CO}_2^-$	
	$\text{HF}$	$3.2$	$\text{F}^-$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	$4.21$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$4.63$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$4.75$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	
	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$6.35$	$\text{HCO}_3^-$	
	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$9.0$	$\text{CH}_3\text{COHCOCH}_3$	
	$\text{NH}_4^+$	$9.2$	$\text{NH}_3$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$9.9$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	
	$\text{HCO}_3^-$	$10.2$	$\text{CO}_3^{2-}$	
	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$10.6$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	
	$\text{H}_2\text{O}$	$15.7$	$\text{OH}^-$	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$16$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	
	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	$18$	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$	
	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$19.2$	$^-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	
	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$25$	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	
	$\text{H}_2$	$35$	$\text{H}^-$	
	$\text{NH}_3$	$38$	$\text{NH}_2^-$	
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$44$	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$	
Weakest acid	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$50$	$\text{CH}_3\text{CH}_2^-$	Strongest base



- Prever para que lado está deslocado o equilíbrio com base nos valores de pka.



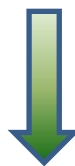




R = H, alkyl, OR, NR<sub>2</sub>

➤ Previsão do resultado da reação ácido-base

“as reações ácido-base sempre favorecem a formação do ácido e da base mais fraca”

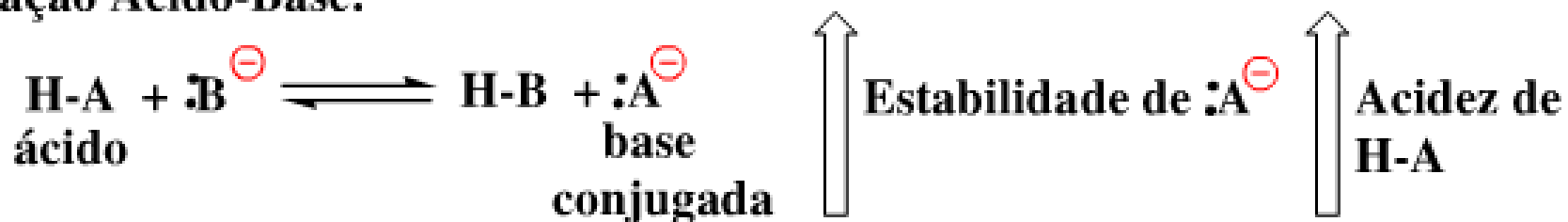


o ácido e a base mais fraca são menos reativos

# 4 – A relação entre a estrutura e acidez

## EFEITO DA ESTRUTURA NA ACIDEZ

Na reação Ácido-Base:



Fatores que afetam a estabilidade de  $\text{A}^{\ominus}$

- Força da ligação H-A;
- Eletronegatividade de A;
- Efeitos de ressonância em  $\text{A}^{\ominus}$ ;
- Efeito indutivo e  $\text{A}^{\ominus}$ .

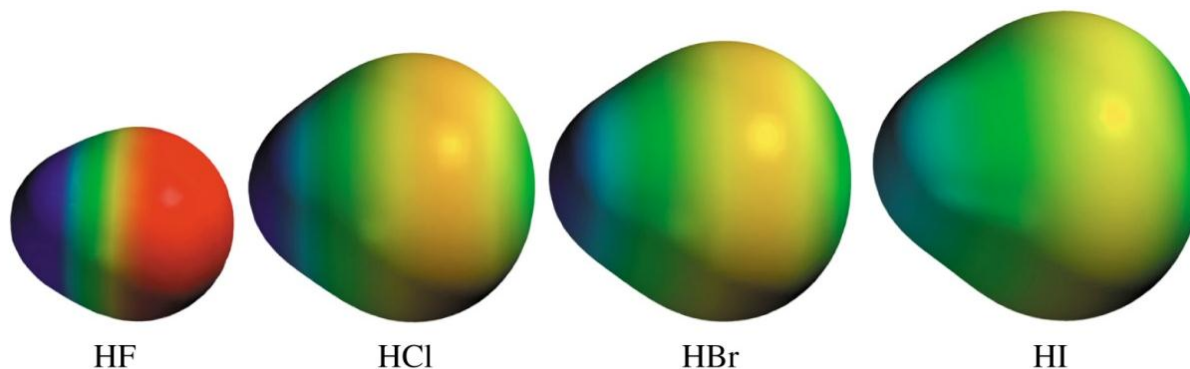
# 4.1 – EFEITO DA ELETRONEGATIVIDADE E DA FORÇA DE LIGAÇÃO

Acidez aumenta em uma determinada linha (período)  
(efeito da eletronegatividade)

	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
hidreto	(H <sub>3</sub> C—H)	(H <sub>2</sub> N—H)	(HO—H)	(F—H)
pK <sub>a</sub>	48	38	15,7	3,2
			<b>S</b>	<b>Cl</b>
			(HS—H)	(Cl—H)
			7,0	-7
			<b>Se</b>	<b>Br</b>
			(HSe—H)	(Br—H)
			3,9	-9
				<b>I</b>
				(I—H)
				-10

Acidez aumenta em uma determinada coluna  
(grupo) (efeito da força da ligação)

➤ Na coluna → efeito da força de ligação.



		Comprimento da ligação (Å)	Força da ligação (Kcal/mol)
H—F		0.917	136
H—Cl		1.2746	103
H—Br		1.4145	87
H—I		1.6090	71

➤ Iodeto é a base mais fraca, pois o I<sup>-</sup> é um ânion de raio grande e dispersa melhor a carga negativa (os elétrons)

➤ No período → efeito da eletronegatividade.

← basicidade

Coluna	4A	5A	6A	7A
Ácido	$\text{H}_3\text{C-H}$	$\text{H}_2\text{N-H}$	$\text{HO-H}$	$\text{H-F}$
Base	$\text{H}_3\text{C}^-$	$\text{H}_2\text{N}^-$	$\text{HO}^-$	$\text{F}^-$
pKa	48	38	15,7	3,2

acidez →

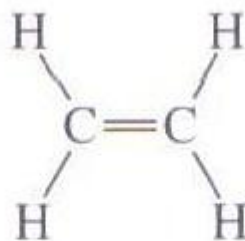
IMPORTANTE: **C**, **N**, **O** → quanto mais eletronegativo for o átomo, maior será a facilidade em doar o próton → base conjugada mais estável.

## 4.2 – EFEITO DA HIBRIDIZAÇÃO

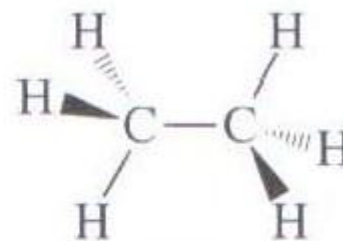
Hibridização  
do átomo de C:



Etino  
 $\text{p}K_a = 25$



Eteno  
 $\text{p}K_a = 44$

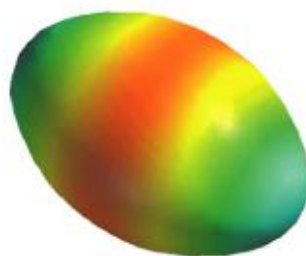


Etano  
 $\text{p}K_a = 50$

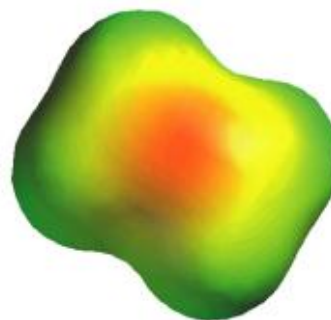
Caráter s: 50%

33,3%

25%



Ethyne

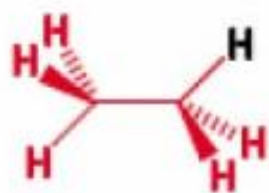


Ethene



Ethane

➤ Ter maior caráter s significa que os elétrons do ânion serão, em média, mais baixos em energia e o ânion será mais estável.



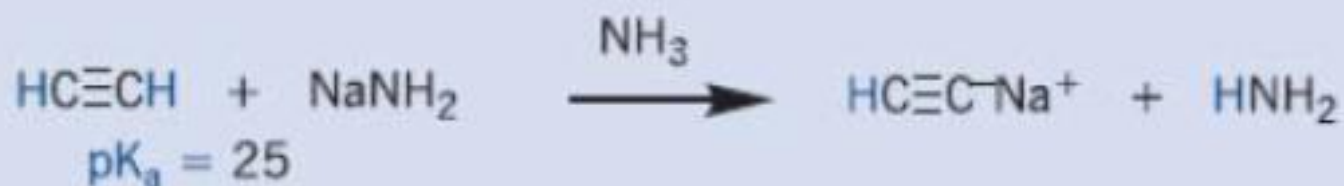
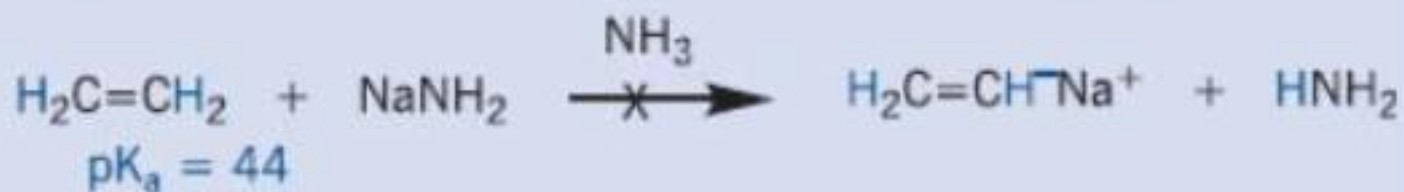
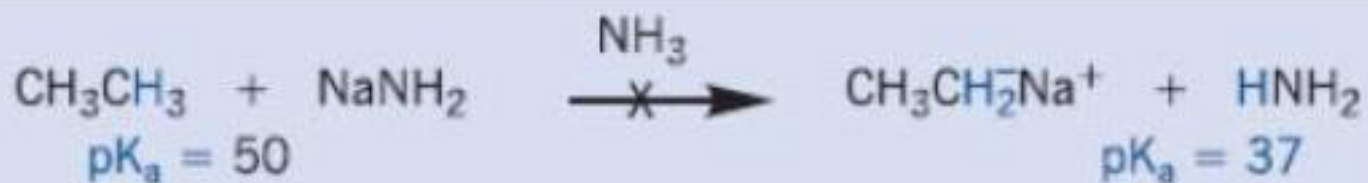
$pK_a$  ca. 50



$pK_a$  ca. 44

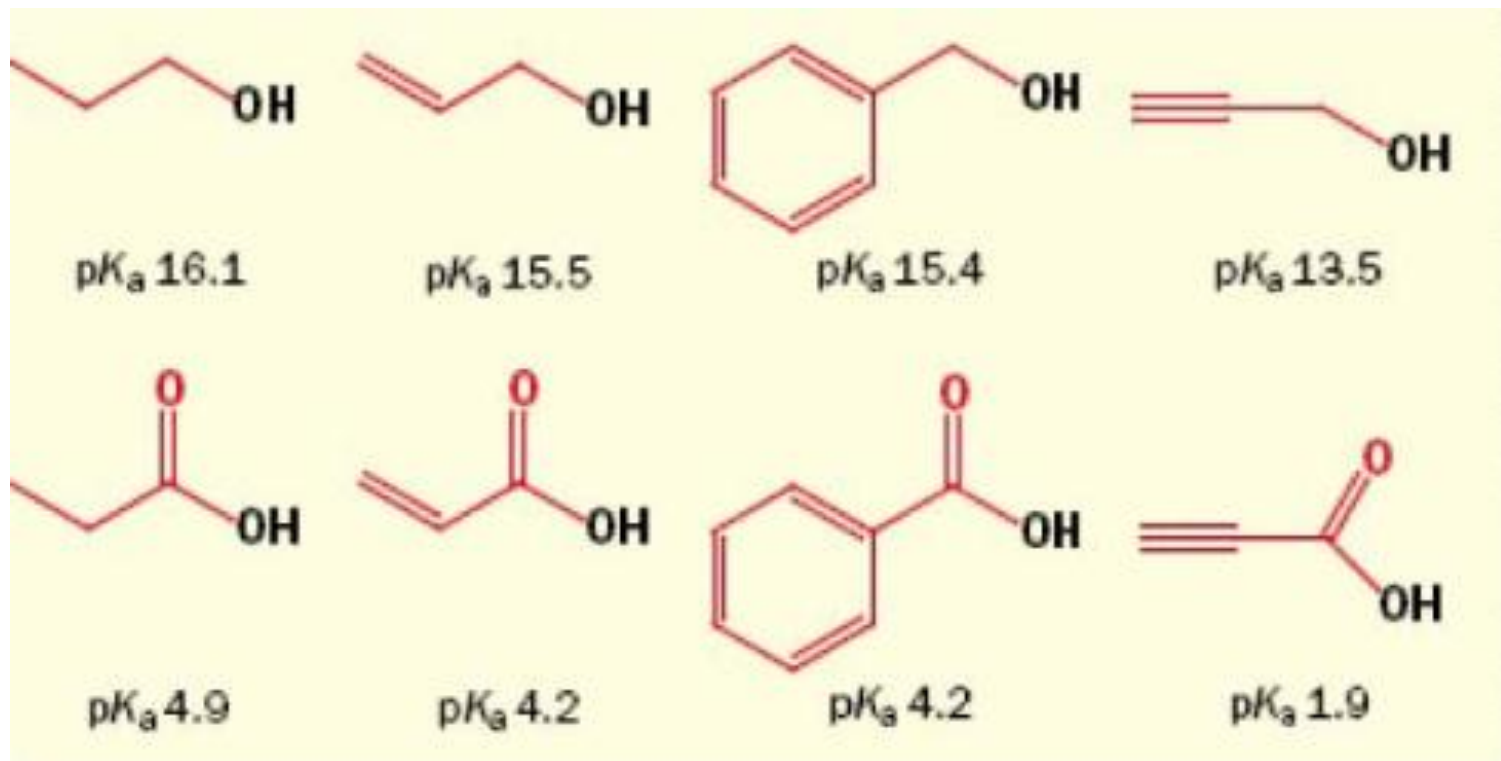


$pK_a$  ca. 26

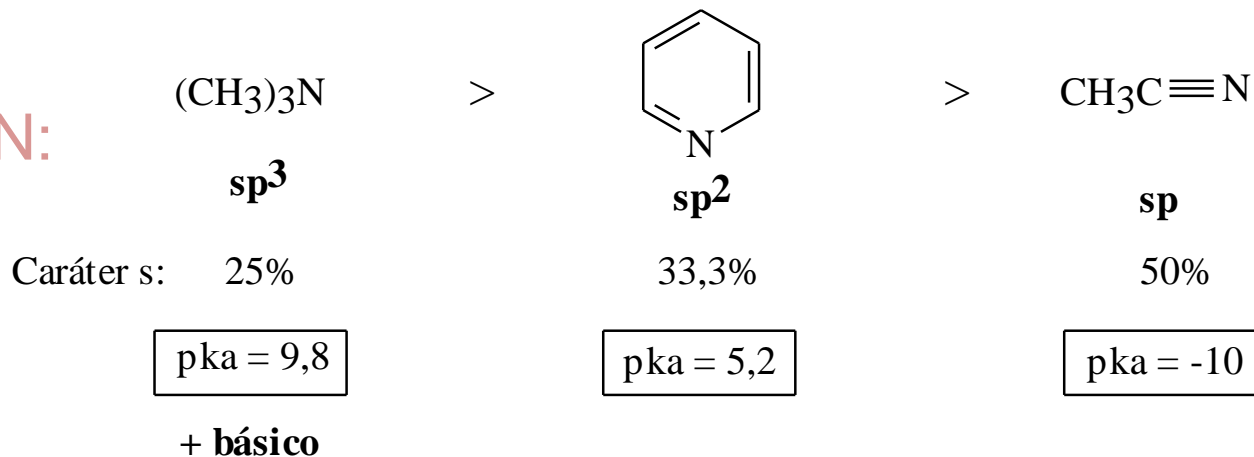




➤ A hibridização do átomo de carbono nos grupos vizinhos também é importante.

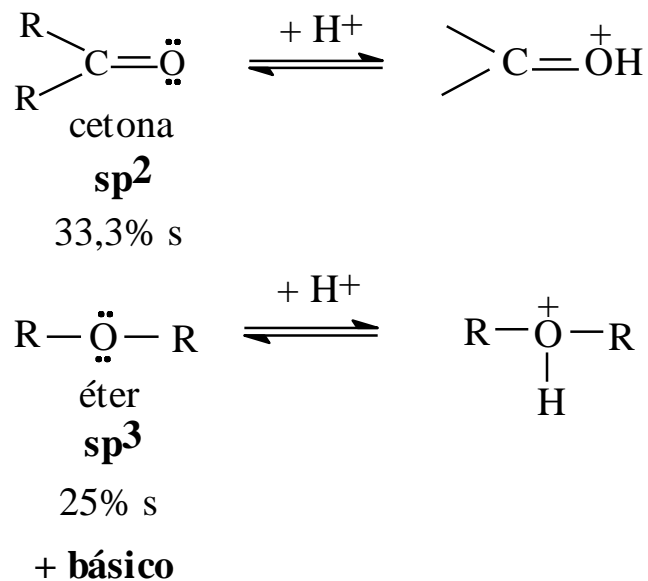


## Hibridização do átomo de N:



Quanto menor o caráter s mais básico !!!

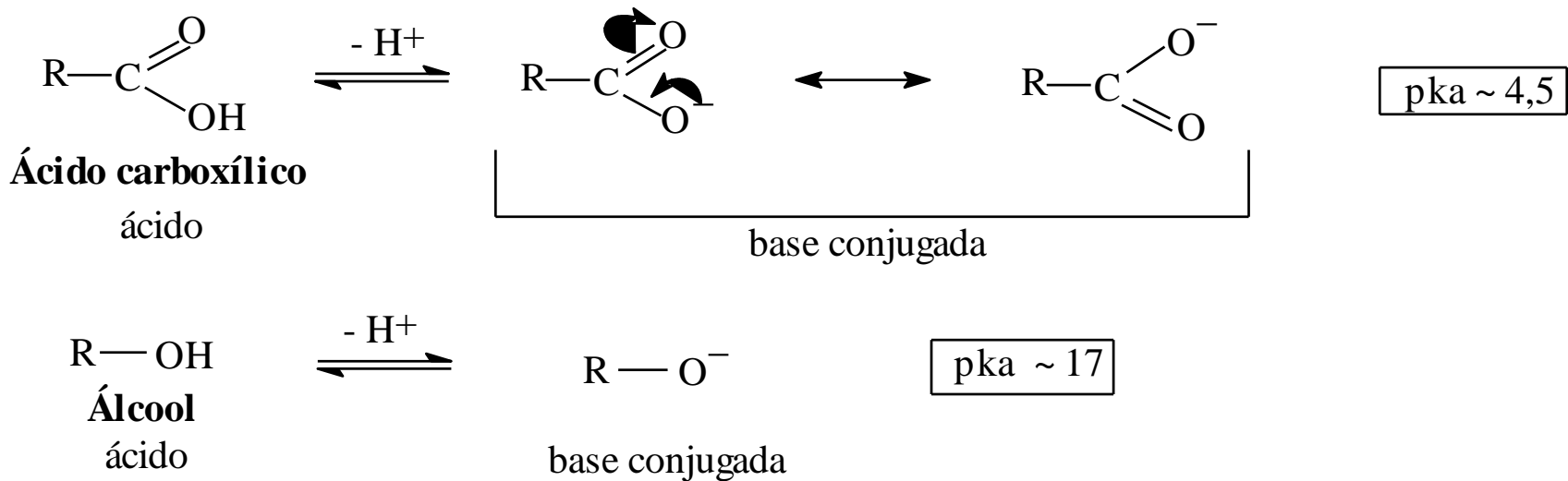
## Hibridização do átomo de O:

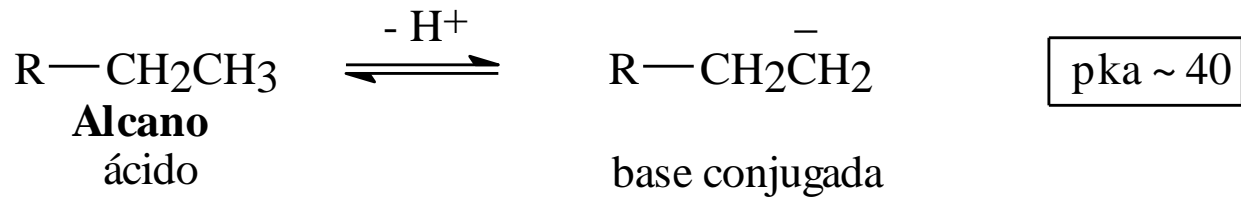
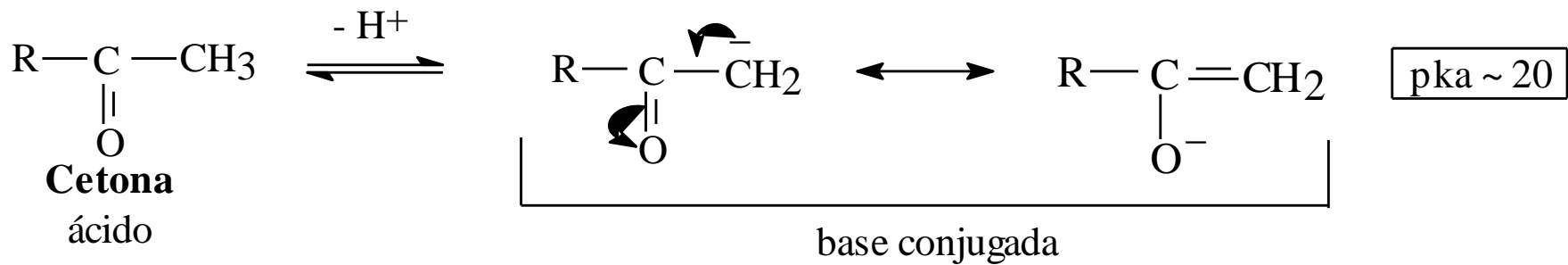


Quanto menor o caráter s mais básico !!!

## 4.3 – EFEITO DA RESSONÂNCIA

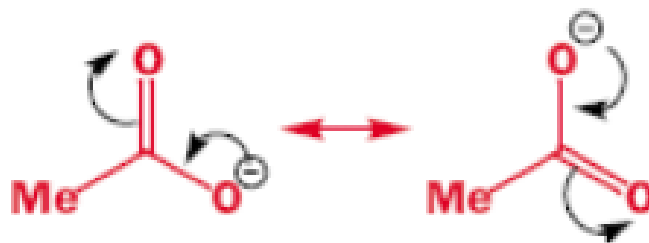
- Estabiliza a base conjugada tornando-a uma base fraca.
- **Normalmente**, quanto maior o número de estruturas de ressonância mais estável é o composto.



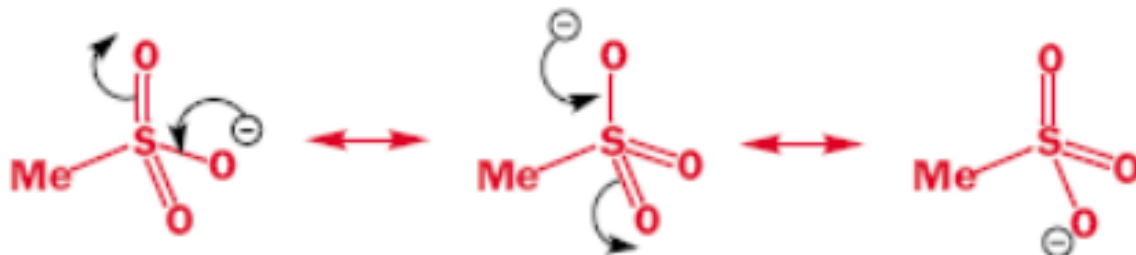




Carga localizada em um oxigênio

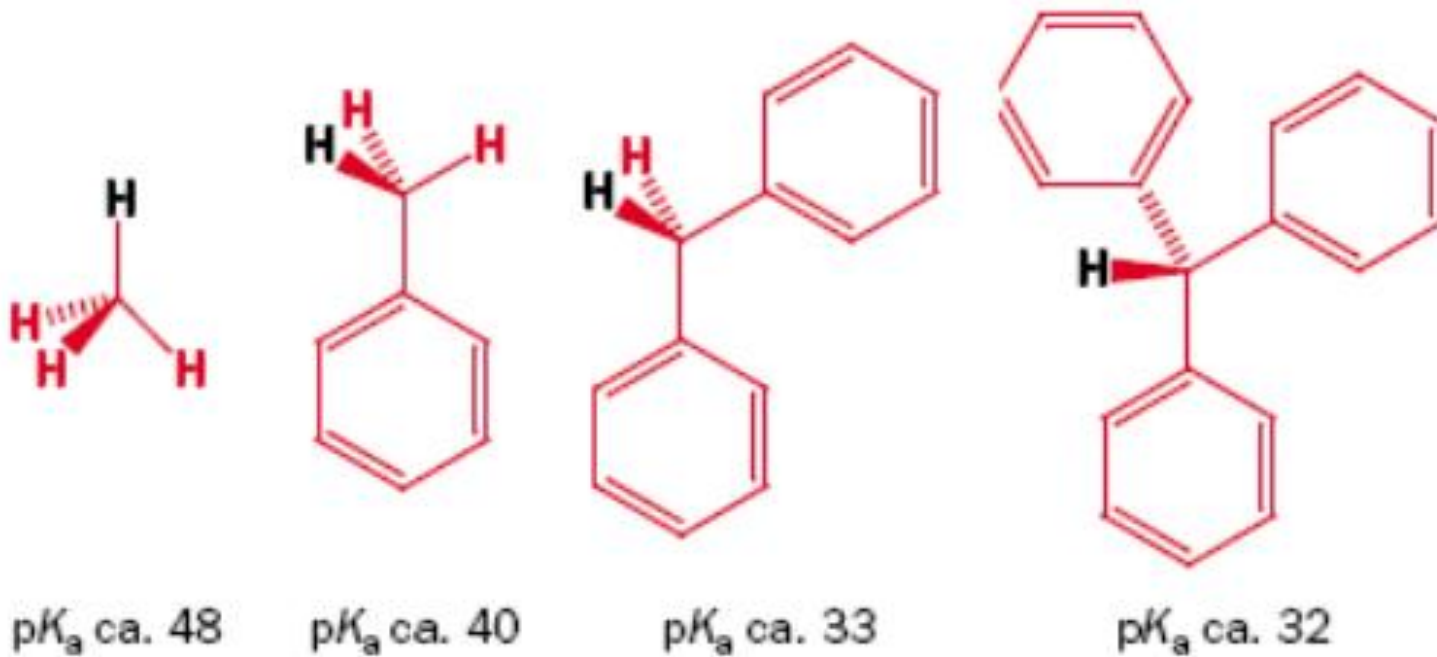


Carga deslocalizada sobre dois oxigênios



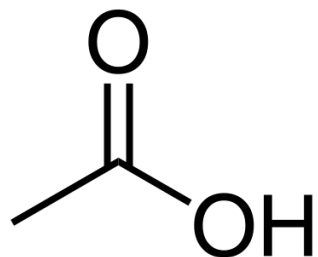
Carga deslocalizada sobre três oxigênios

- Hidrogênio ácido ligado a carbono conjugado

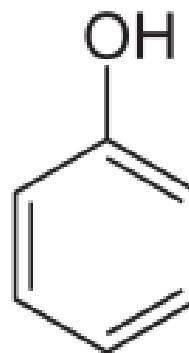


## EXERCÍCIO

Quem será o ácido mais forte? Por que?



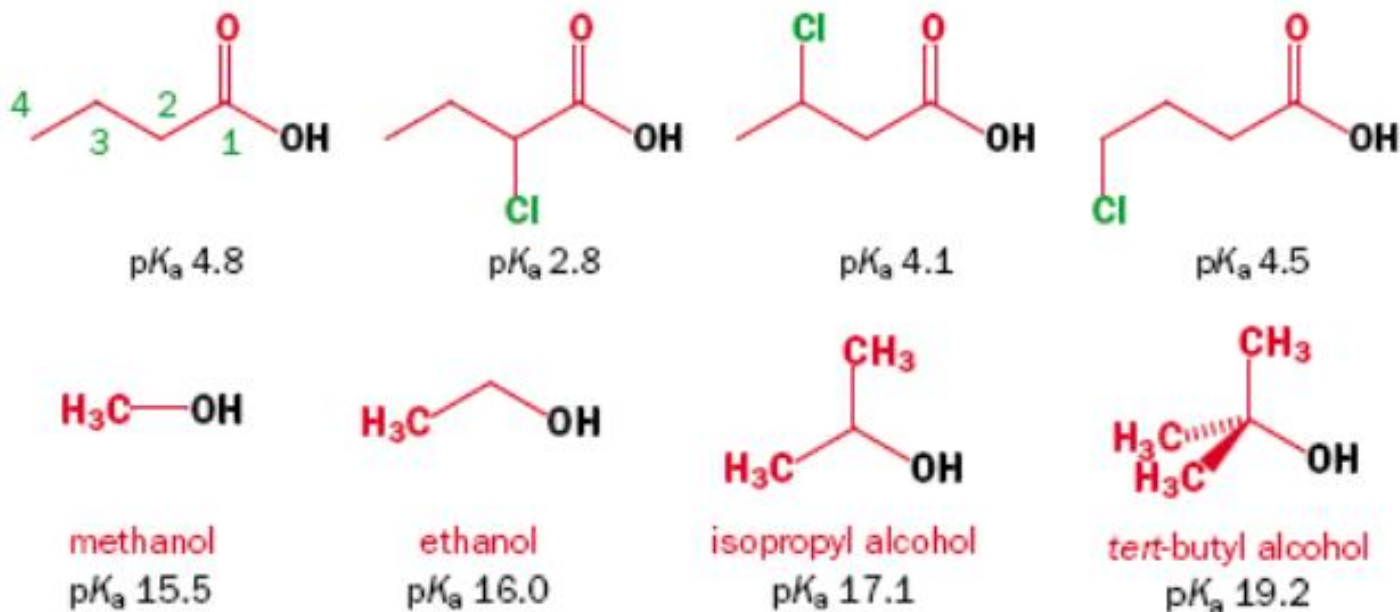
Ácido  
acético



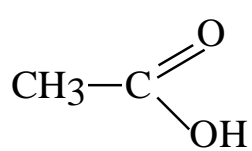
Fenol

## 4.4 – EFEITO INDUTIVO

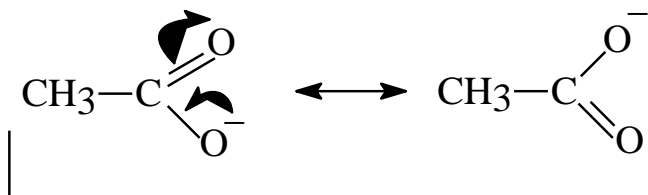
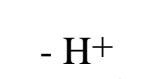
- Capacidade de um átomo (ou grupo) de **atrair ou doar elétrons** através de ligações sigma.
- O efeito indutivo **retirador ou doador de elétrons** diminui progressivamente à medida que a distância do substituinte aumenta.





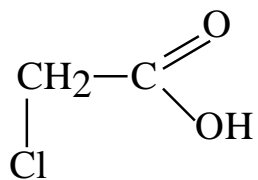
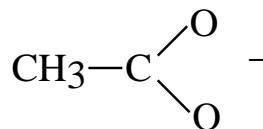


ácido acético  
ácido



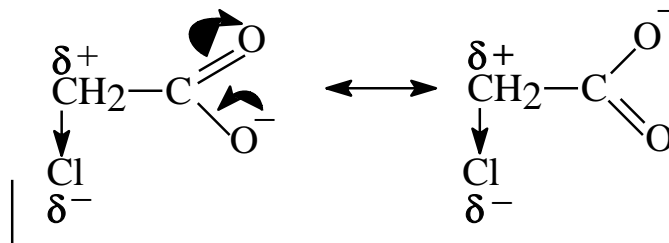
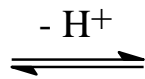
base conjugada

pka = 4,8



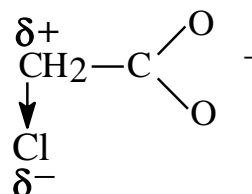
ácido cloroacético  
ácido

+ácido

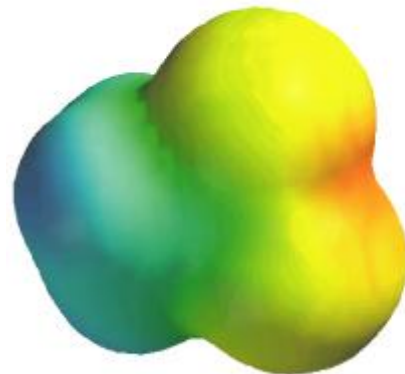
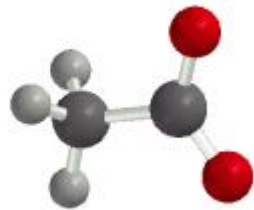
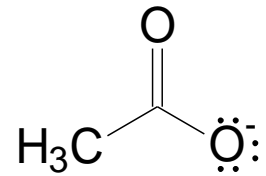


base conjugada

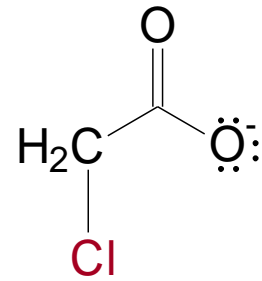
pka = 2,8



acetato

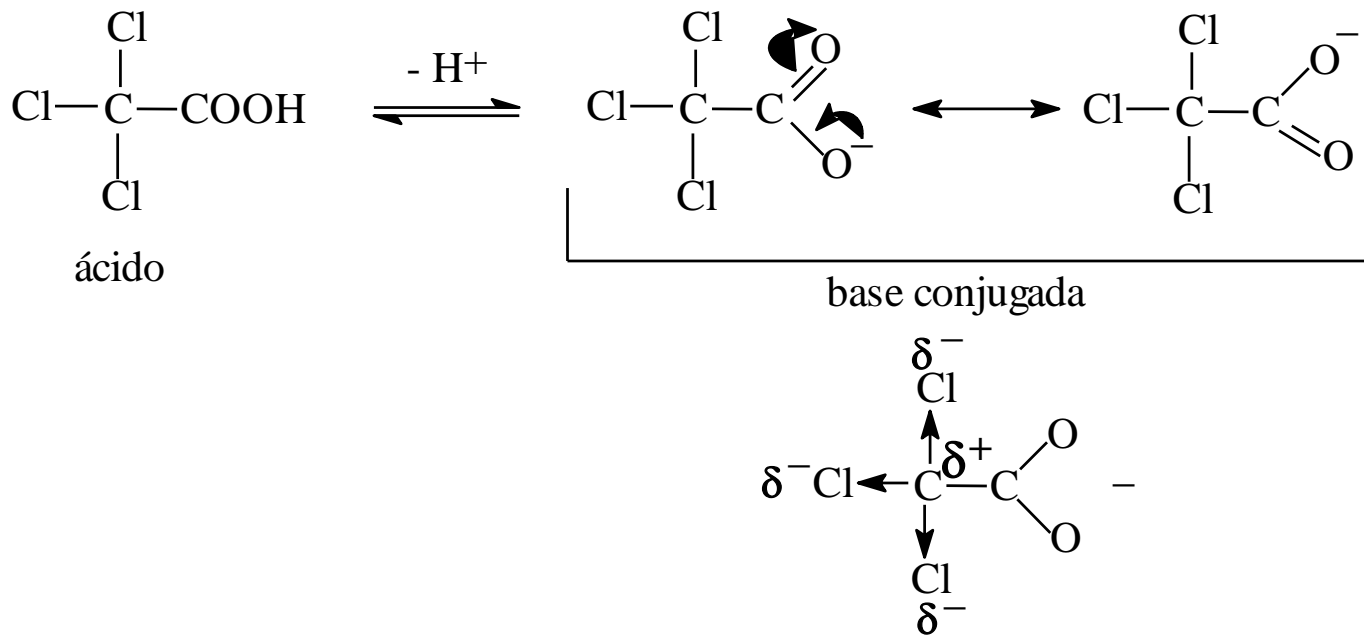


cloroacetato



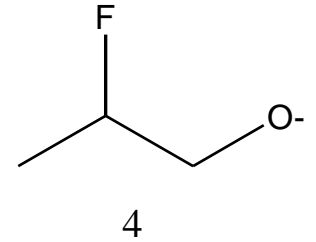
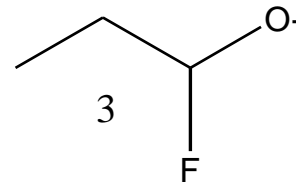
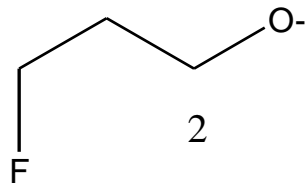
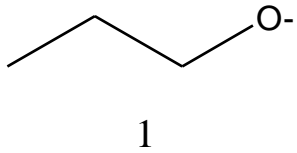
acidez ↓	CH <sub>3</sub> COOH	4,8	- ácido
	ClCH <sub>2</sub> COOH	2,8	
	Cl <sub>2</sub> CHCOOH	1,3	
	Cl <sub>3</sub> CCOOH	0,9	+ ácido

O efeito indutivo é um efeito cumulativo, ou seja, quanto maior o número de átomos de cloro maior a acidez

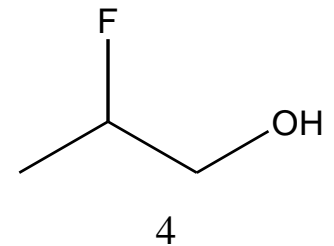
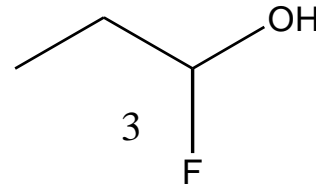
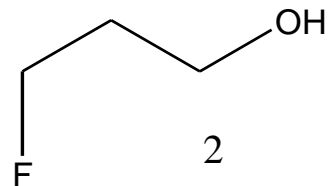
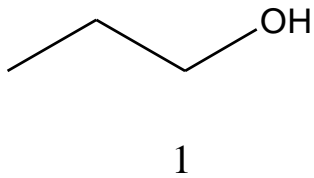


# EXERCÍCIO

Qual é a base mais fraca?

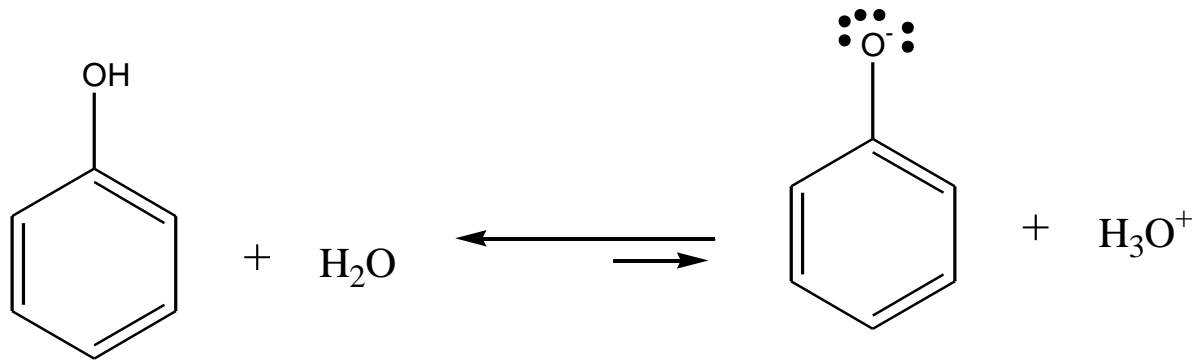


Qual é o ácido mais forte?



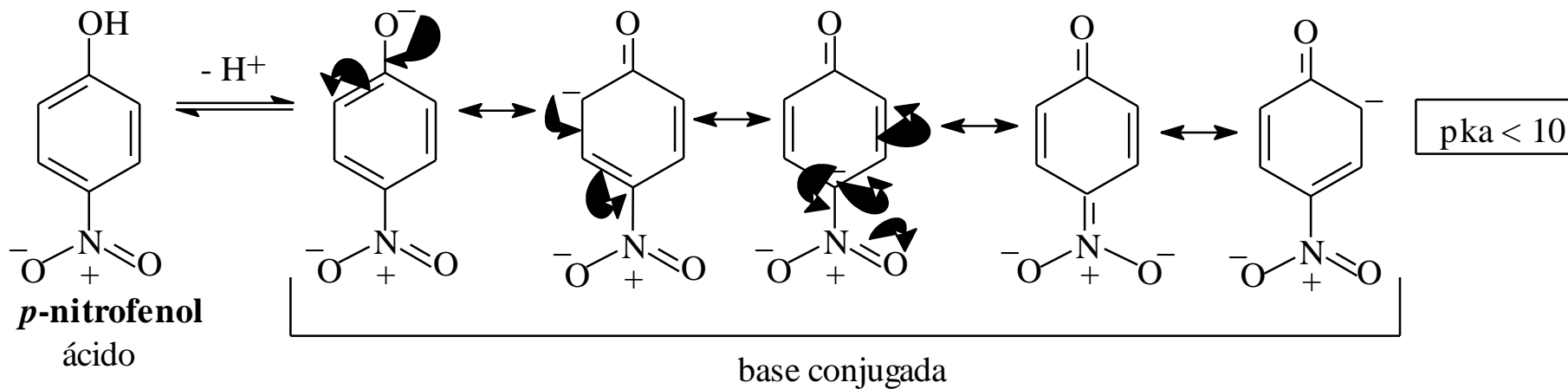
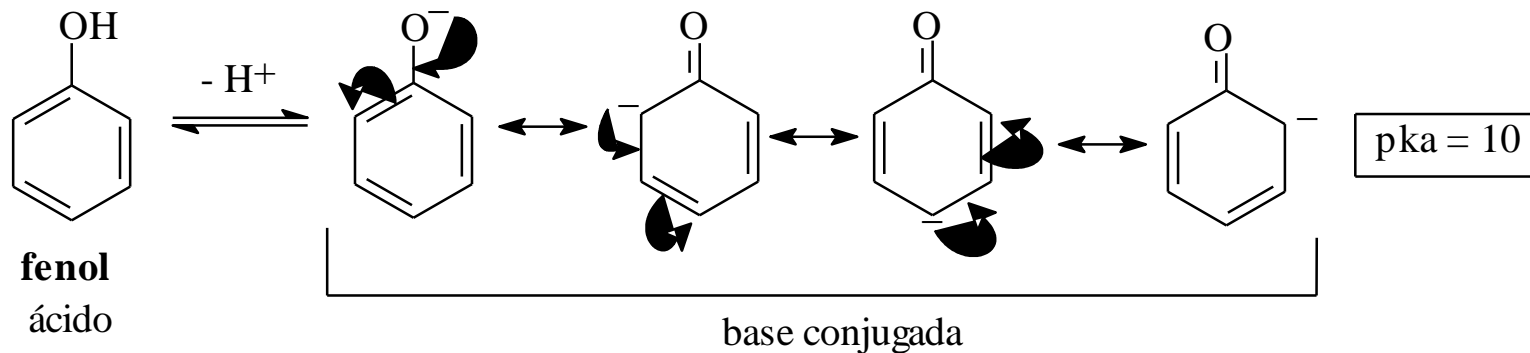
## 5 - Acidez de fenóis

- São ácidos fracos, pouco dissociados em água.

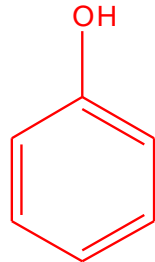


- Reagem rapidamente com bases fortes como, por exemplo, NaOH.

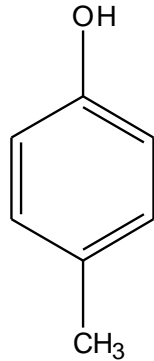
## ➤ Estabilidade da base conjugada (íon fenóxido)



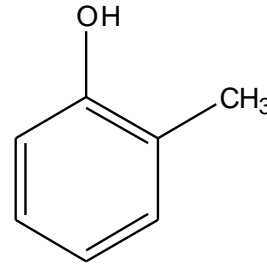
## ➤ Substituinte x pKa



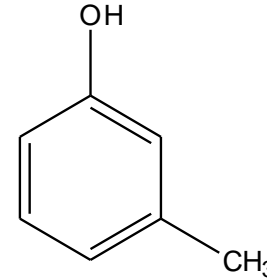
pKa 9,89



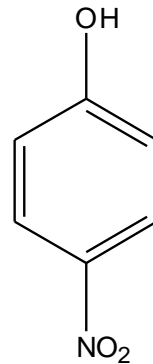
pKa 10,29



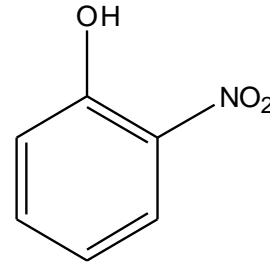
pKa 10,29



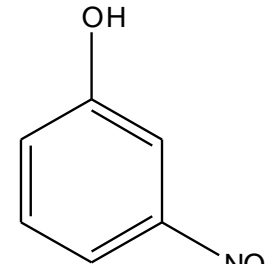
pKa 10,09



pKa 7,15



pKa 7,22



pKa 8,39

- Substituintes retiradores de elétrons ➡ fenol mais ácido.
- Substituintes doadores de elétrons ➡ fenol menos ácido.

## 6 - Basicidade de aminas

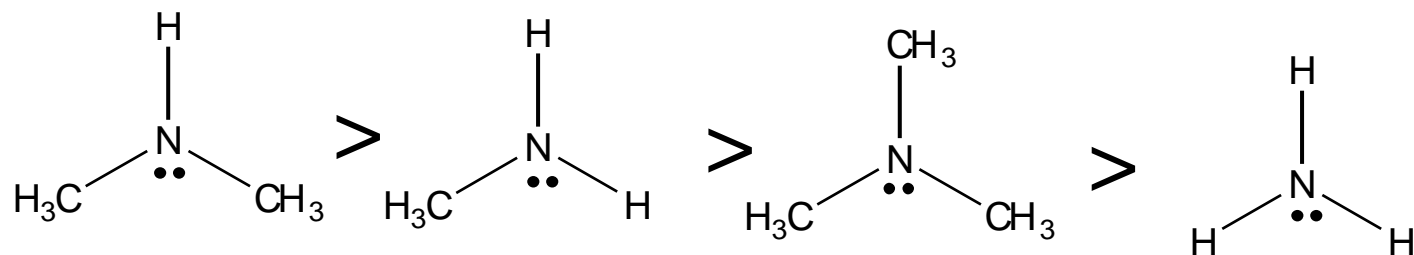
- As aminas são bases (fracas).
- São bases mais fortes do que amônia devido ao efeito indutivo doador de elétrons do grupo R.



Composto	$NH_3$	$CH_3NH_2$	$CH_3CH_2NH_2$
pKa $H^+$	9,26	10,64	10,75

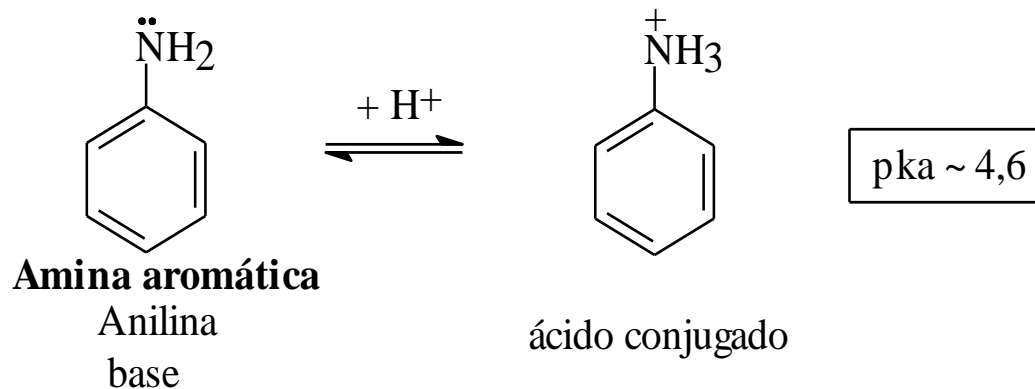
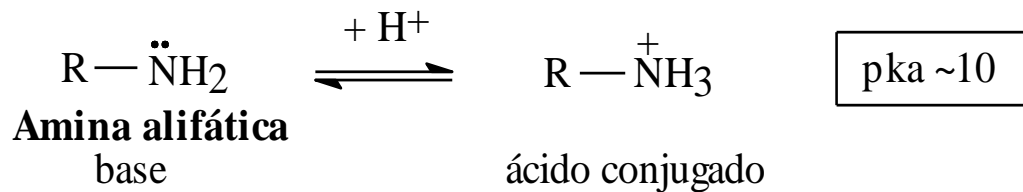


- A basicidade (em meio aquoso) aumenta com o aumento dos substituintes, porém, a amina terciária é menos básica.

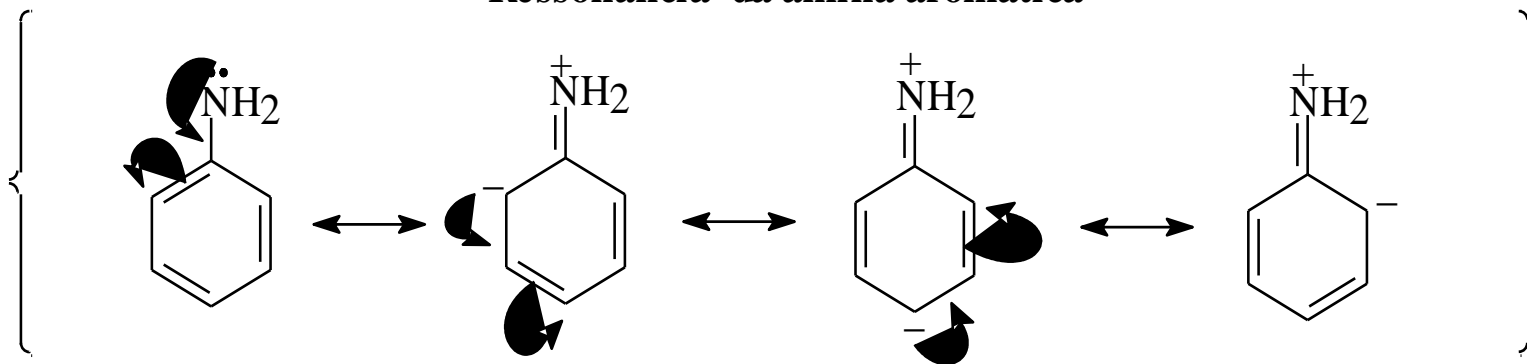


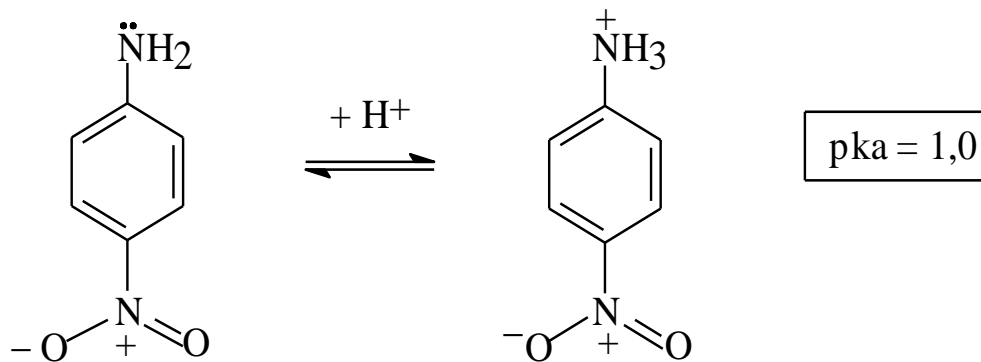
- A amina terciária apresenta maior **IMPEDIMENTO ESTÉRICO** dificultando a doação do par de elétrons.

## ➤ Basicidade de aminas alifáticas x aromáticas



### Ressonância da amina aromática

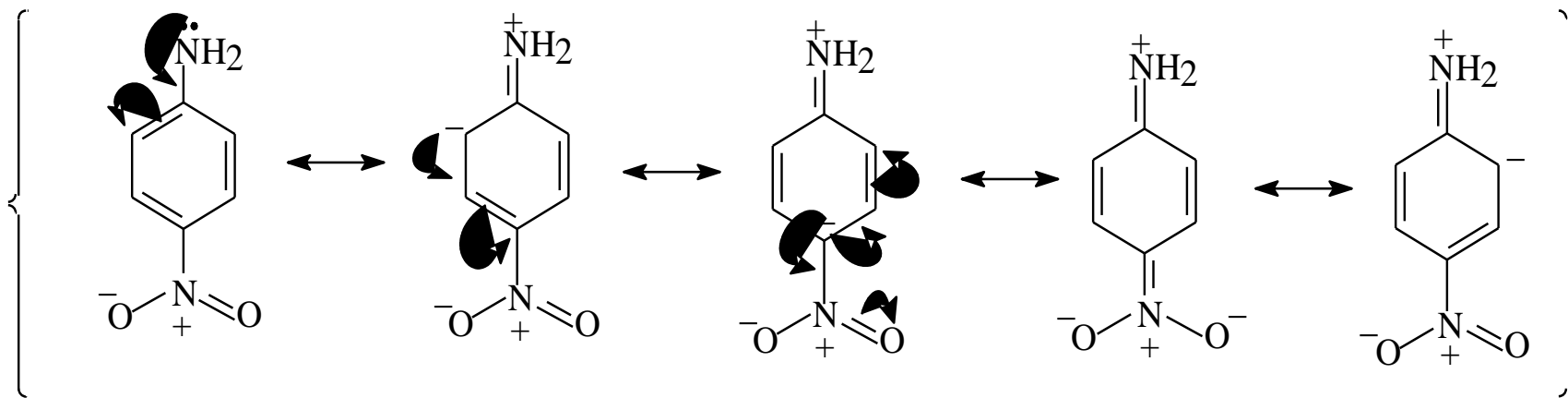




**Amina aromática**  
*p*-nitro-anilina  
 base

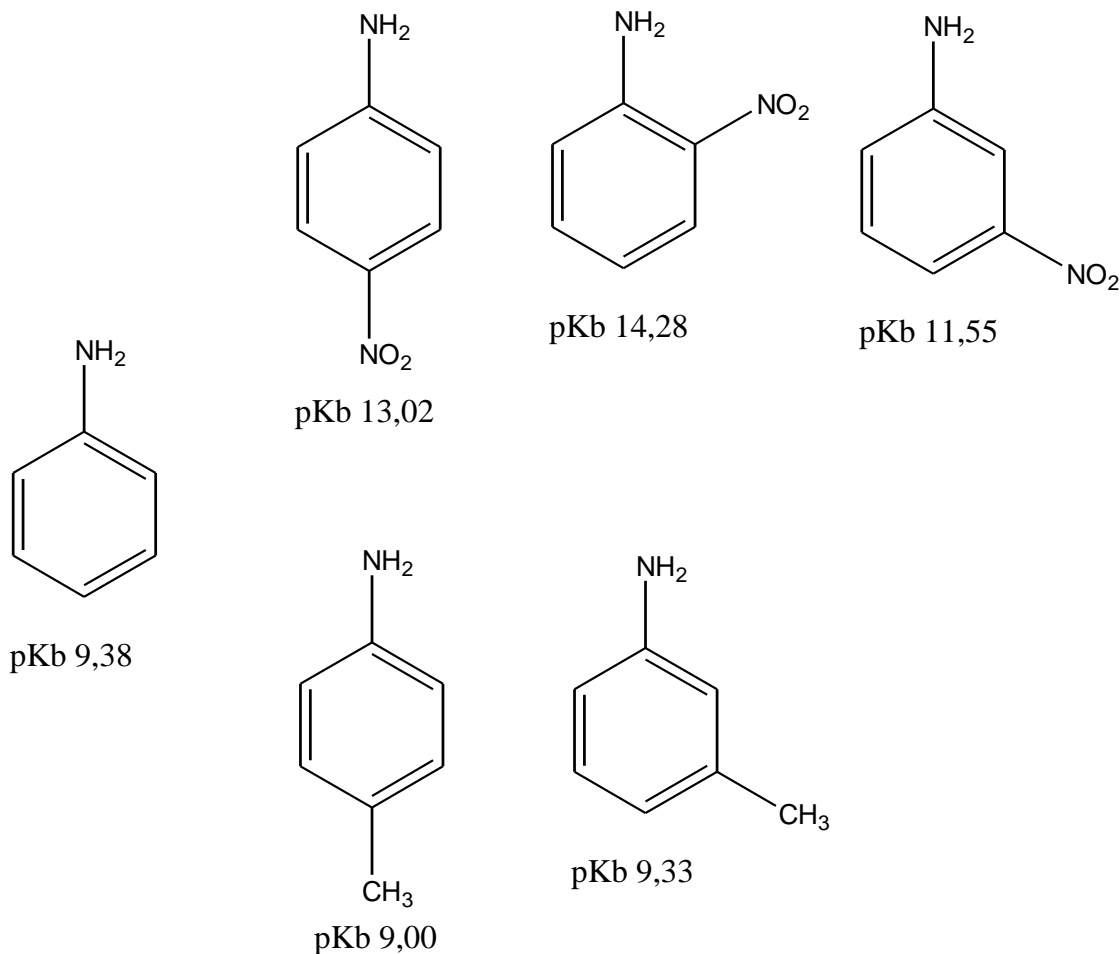
ácido conjugado

**Ressonância envolvendo o grupo nitro**



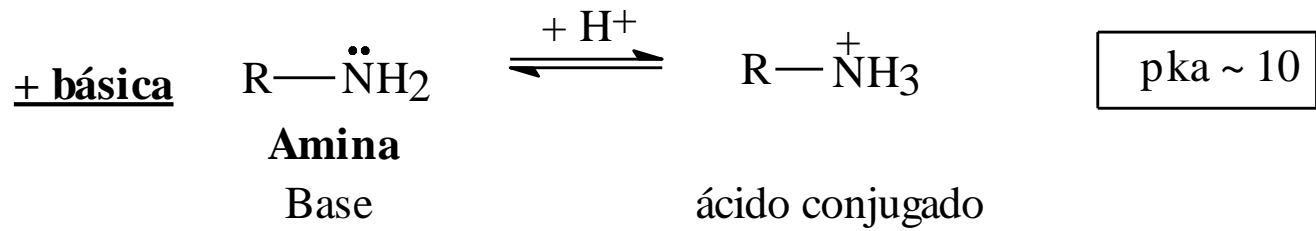
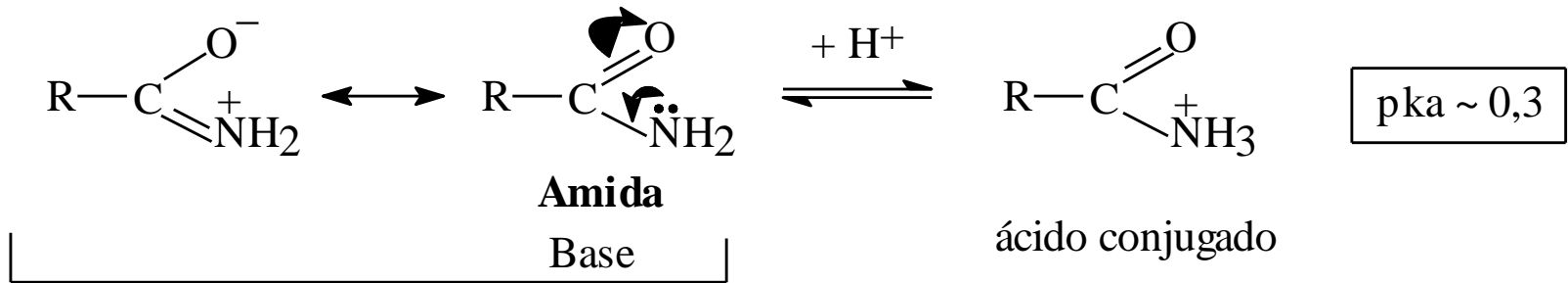
➤ **ATENÇÃO:** Grupos retiradores de elétrons por ressonância (como o NO<sub>2</sub>) diminuem a basicidade.

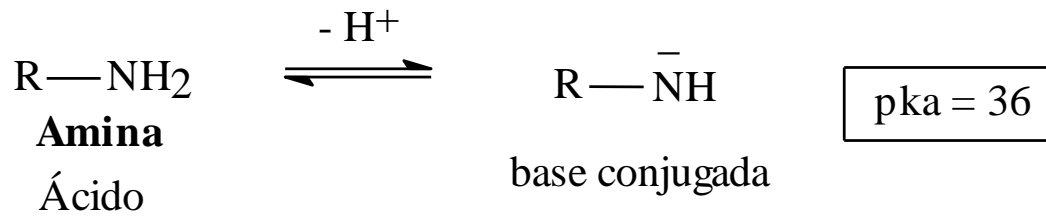
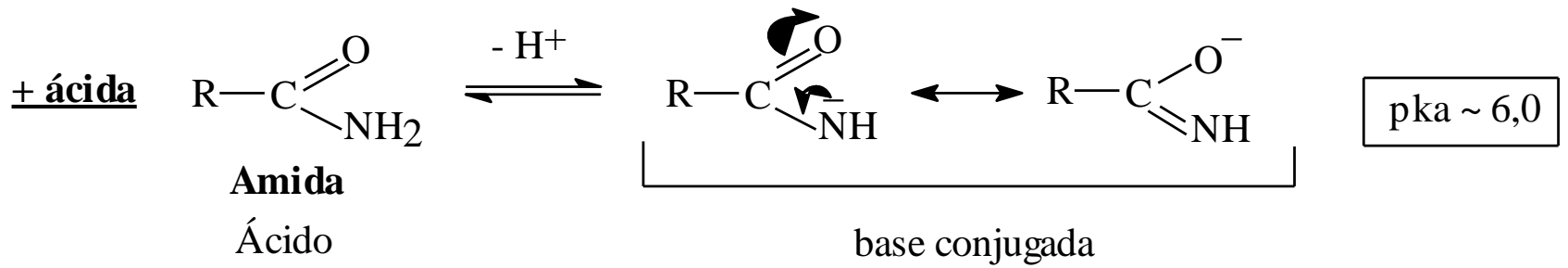
## ➤ Substituinte x pKa

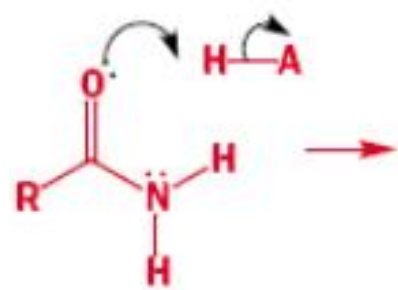


- Substituintes retiradores de elétrons ➡ anilina menos básica.
- Substituintes doadores de elétrons ➡ anilina mais básica.

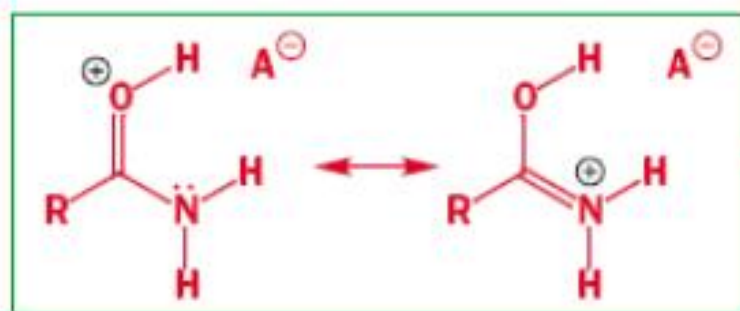
## ➤ Basicidade de aminas x amidas



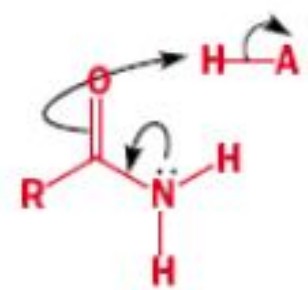




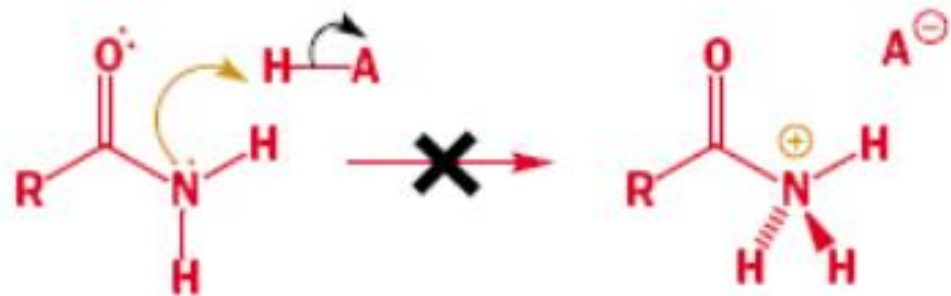
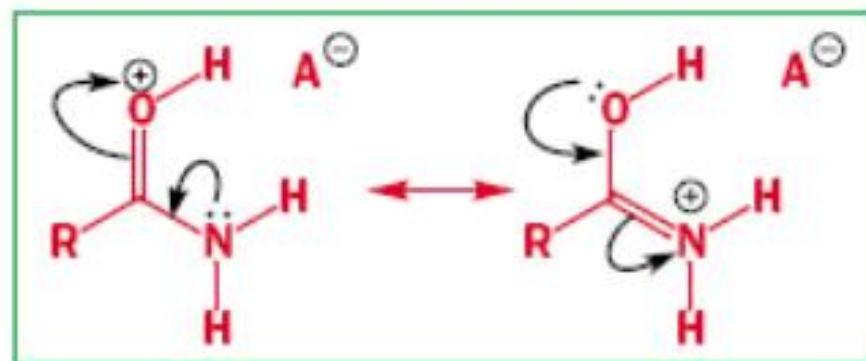
protonation occurs on the oxygen atom



these structures are just two different ways to draw the same delocalized cation



these arrows emphasise the contribution of the nitrogen's lone pair.



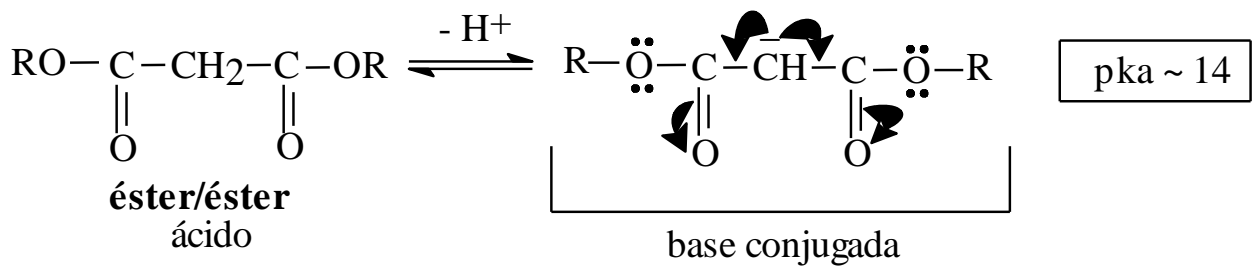
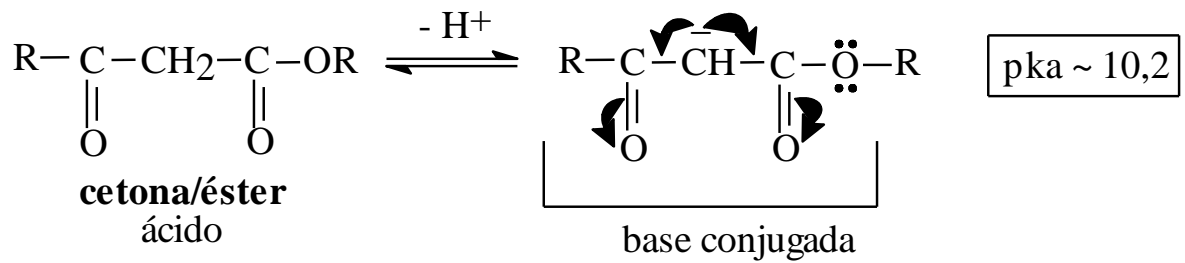
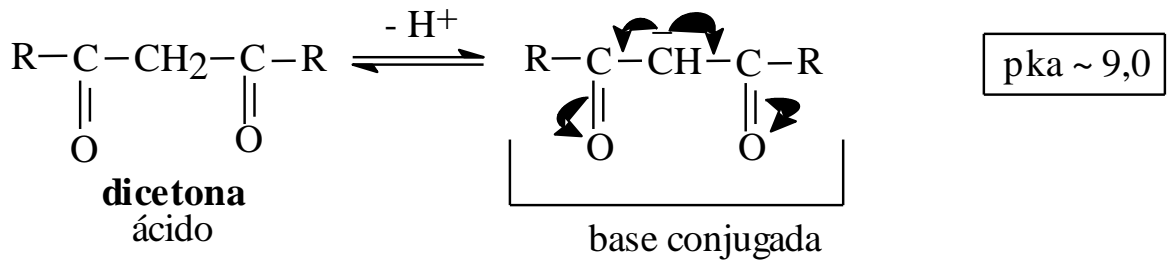
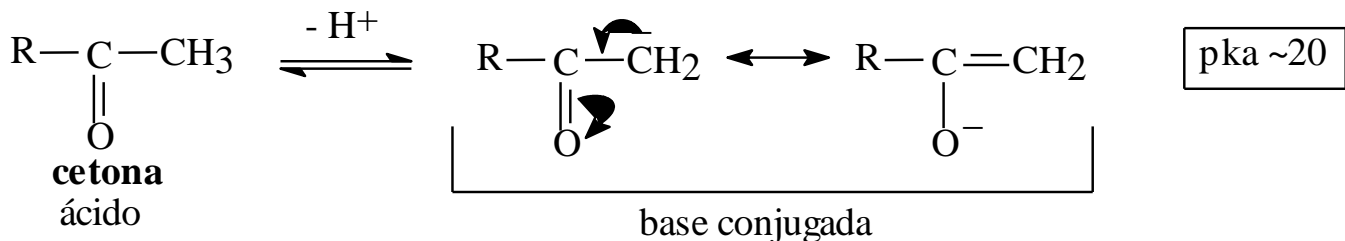
no protonation occurs on the nitrogen atom

## **Fatores que diminuem a densidade eletrônica do nitrogênio**

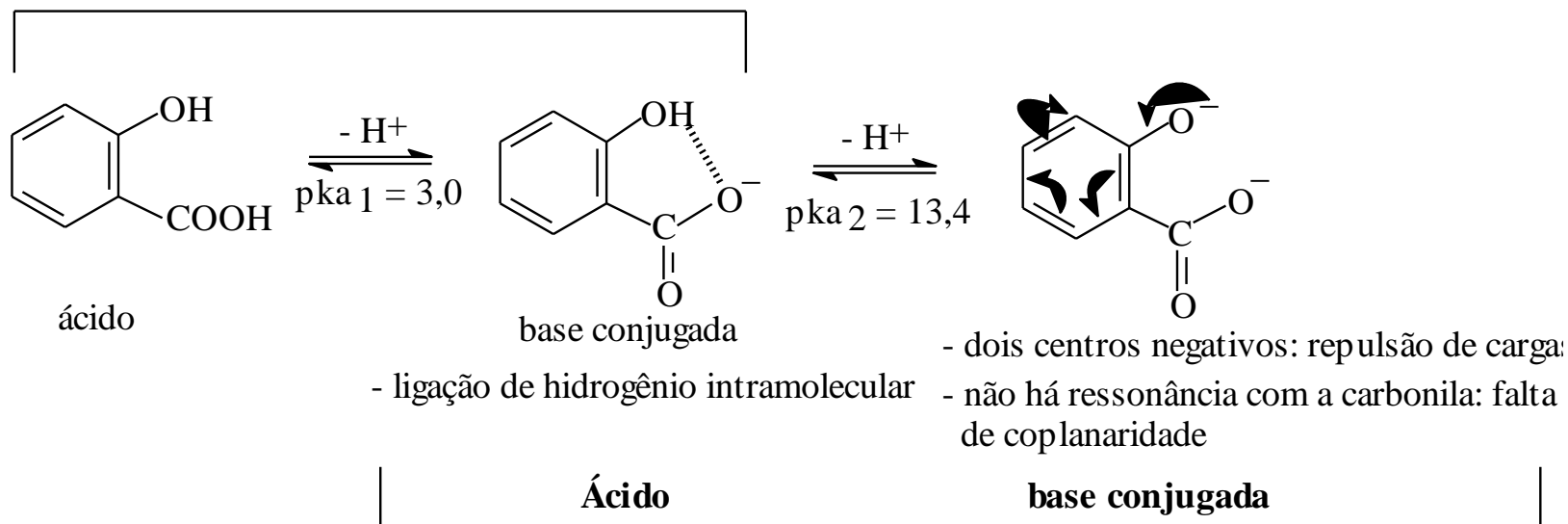
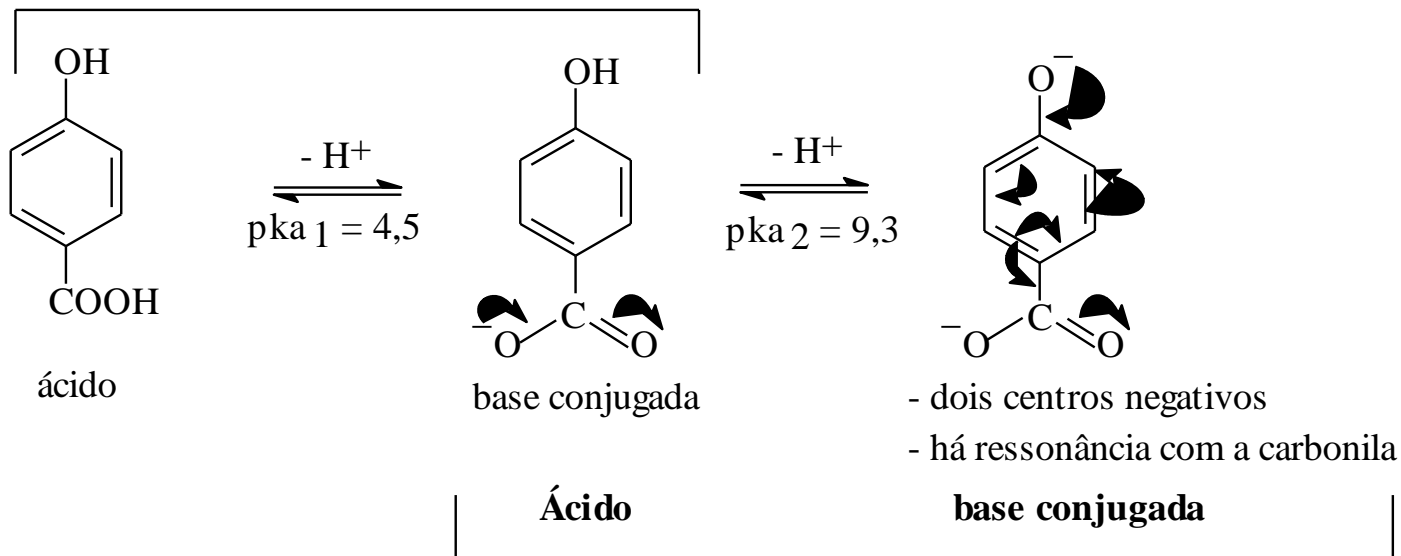
- O átomo de nitrogênio está ligado a um grupo atrator de elétrons;
- O par de elétrons está num orbital com hibridação  $sp$  ou  $sp^2$ ;
- O par de elétrons está conjugado com um grupo atrator de elétrons;
- O par de elétrons está envolvido na manutenção da aromaticidade da molécula.

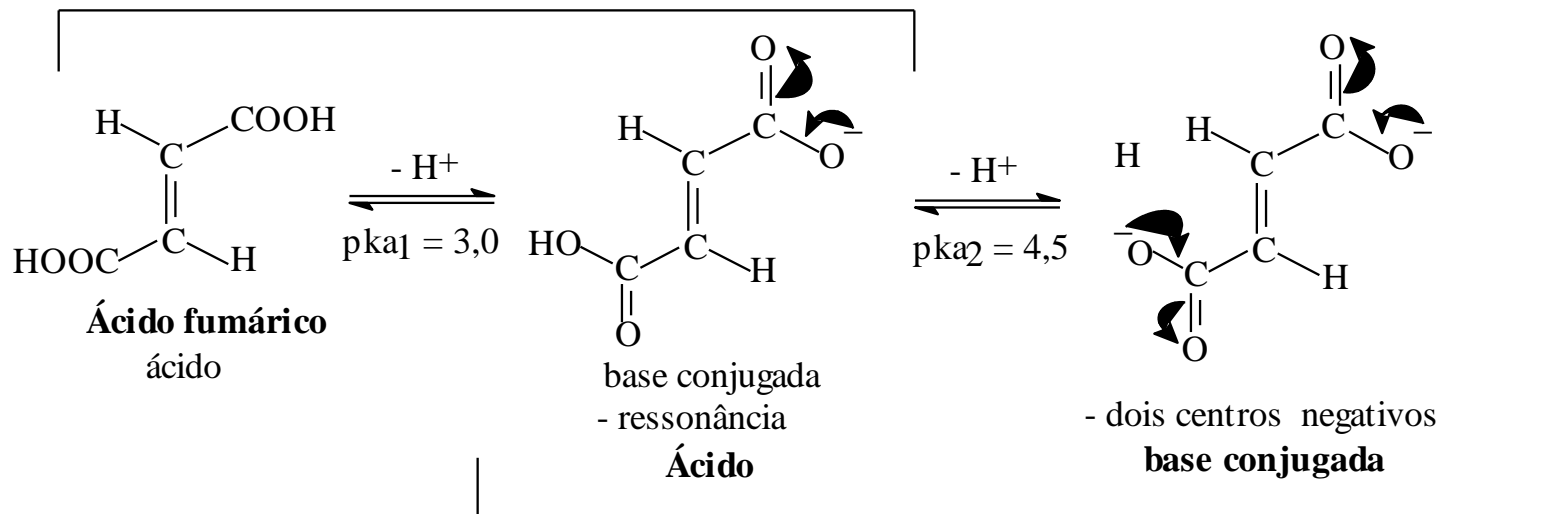
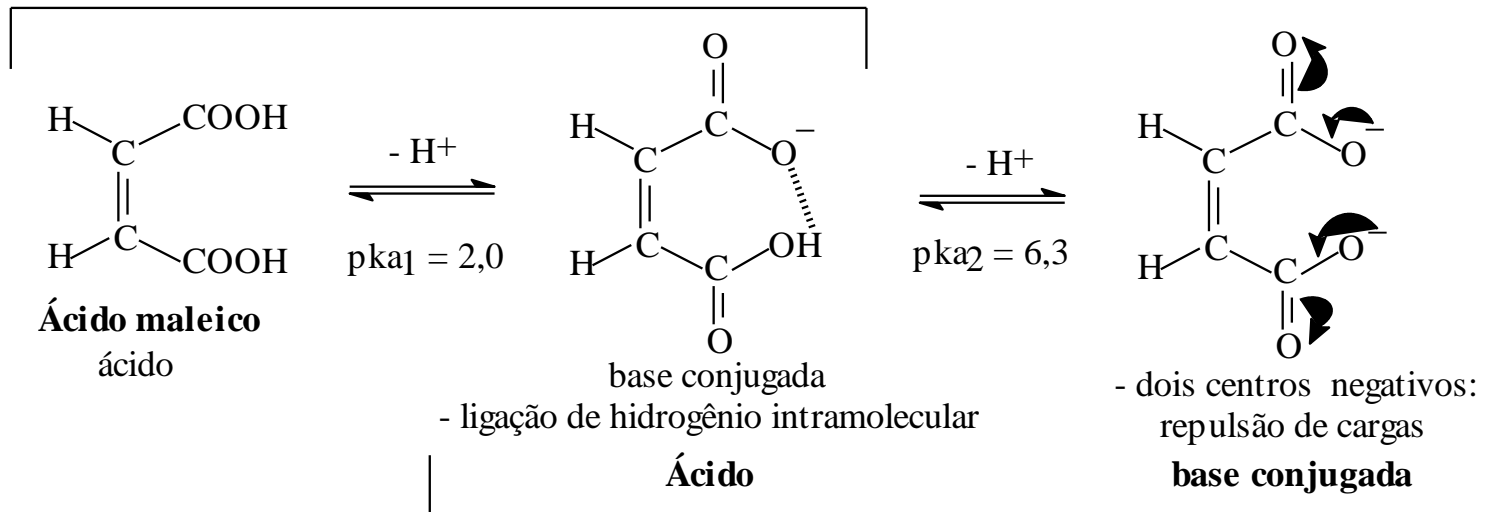


# 7 - Compostos com mais de uma carbonila ( $\beta$ -dicarbonílicos)



# 8 - Ligação de hidrogênio

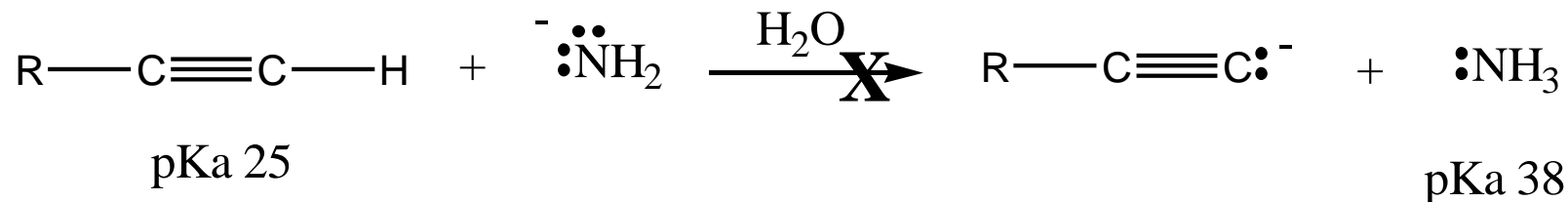




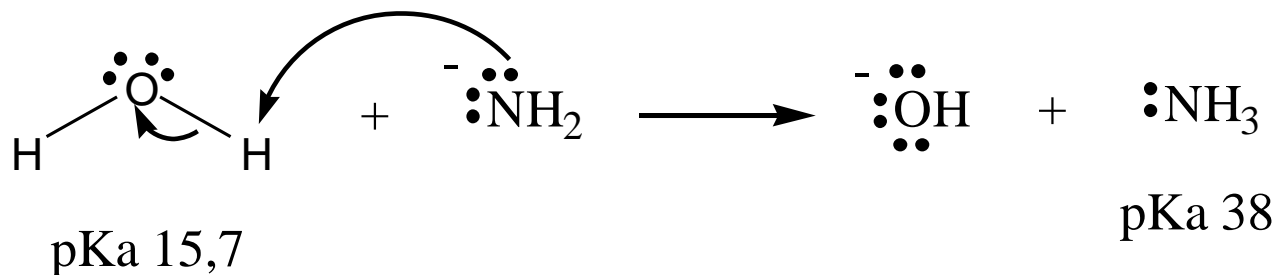
A acidez é determinada pelo **pka 1**, logo o ácido maleico é o ácido mais forte.

# 9 - Ácidos e bases em soluções não aquosas

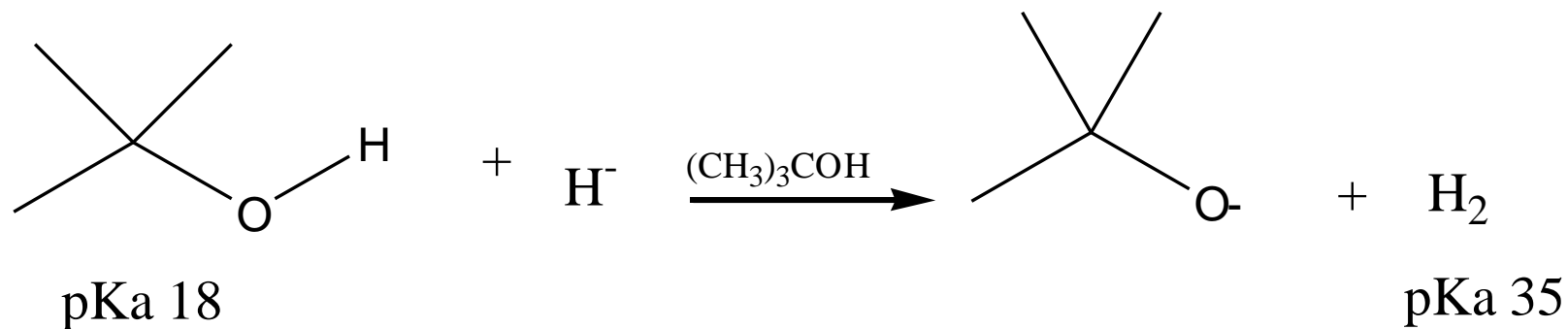
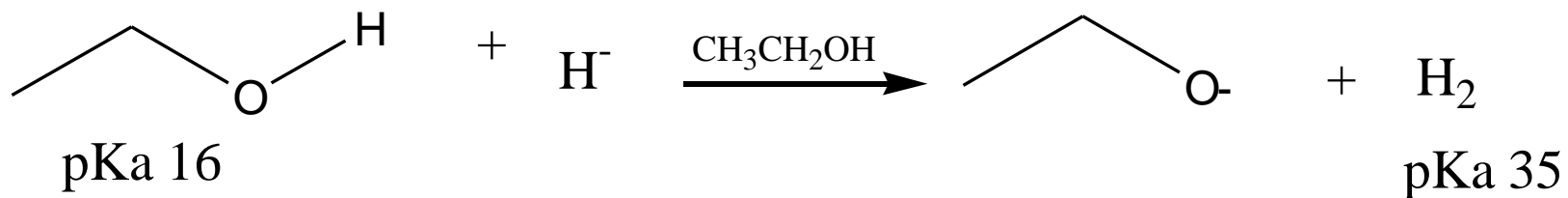
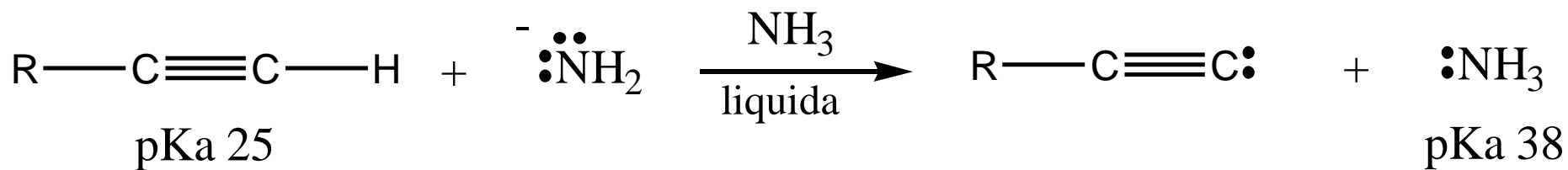
- Por que a reação abaixo não ocorre?



- A primeira reação que ocorrerá será com o ácido mais forte presente no meio, no caso a água (efeito nivelador do solvente).



- Quando se deseja obter uma base mais forte que a hidroxila, deve-se usar como solvente hexano, éter etílico, amônia líquida, álcool etc.



# 10 – Bibliografia

- SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**, vol. 1, 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- BRUICE, P. **Química Orgânica**, vol.1, 4 ed. São Paulo, Pearson, 2006.