

Acidez e Basicidade de Compostos Orgânicos

1. Teorias sobre ácidos e bases

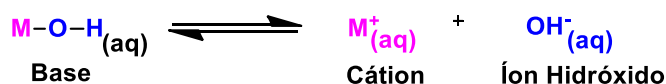
Teoria de Arrhenius (1884)

Substâncias neutras dissolvidas em água formam espécies carregadas ou íons através de dissociação iônica ou ionização em solução.

Ácido \Rightarrow substância que se ioniza para produzir prótons (íons H^+) quando dissolvida em água.



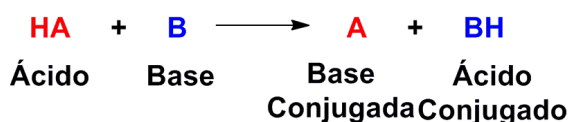
Base \Rightarrow substância que se ioniza para produzir íons hidróxido (íons OH^-) quando dissolvida em água.



Para Arrhenius, os ácidos, quando em solução, aumentam a concentração de íons H^+ e as bases, quando em solução, aumentam a concentração de ânions HO^- .

Teoria de Bronsted-Lowry (1923)

Um **ácido** é uma espécie que tem tendência a perder/doar um próton e uma **base** é uma espécie que tem a tendência a aceitar um próton.

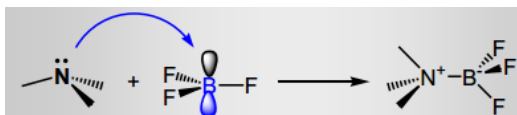


A perda de H^+ pelo ácido gera sua base conjugada. A protonação da base gera seu ácido conjugado. O **par conjugado** difere entre si pela presença ou ausência de um próton em sua estrutura. A reação é uma simples transferência de próton.

Para Bronsted, um ácido não sofre dissociação em água. No entanto, ele transfere um próton para a água. Enquanto a base recebe um H^+ da água.

Teoria de Lewis (1923)

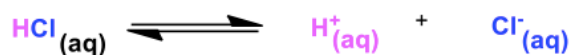
Um **ácido** é uma espécie que recebe elétrons e uma **base** uma espécie que doa elétrons.



A definição de Lewis é mais geral e, leva em conta também ácidos não próticos.

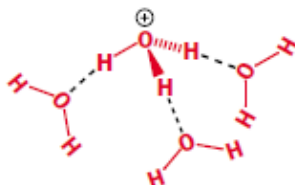
2. H_3O^+ é a verdadeira espécie formada em água em meio ácido

O ácido clorídrico é um ácido forte e, em água, ele está quase completamente dissociado (equilíbrio deslocado para direita).



No entanto, em fase gasosa esta dissociação não é espontânea. Isto ocorre porque se formariam as espécies H^+ e Cl^- como íons isolados.

Por outro lado, em água o que ocorre realmente é a protonação da molécula de água pelo H^+ liberado, formando H_3O^+ . Além disto, em fase líquida ocorre a solvatação dos íons, o que lava a sua estabilização.



3. A água pode se comportar como ácido ou como base

Se um ácido forte é adicionado à água, ela age como base e, é protonada pelo ácido levando a H_3O^+ .

Se uma base forte é adicionada em água, a água age como ácido sendo desprotonada pela base, levando ao íon hidróxido (OH^-).

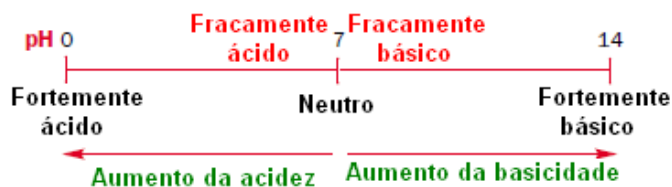
Um composto que pode se comportar como base ou como ácido é chamado de ANFOTÉRICO.

Em um certo grau quase todos os compostos são anfotéricos.

4. O pH depende da concentração do ácido em solução

pH significa potencial hidrogeniônico e mede a quantidade de H_3O^+ no meio. Através do pH podemos mensurar a acidez de uma solução.

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$



O valor do pH varia com a concentração de determinado ácido. Por exemplo, diferentes concentrações de HCl levam a diferentes valores de pH.

Conc. Mol/dm ³	pH
1	0
0.1	1
0.01	2

A água pura a 25 °C tem o **pH = 7,00**. Portanto, a concentração de H_3O^+ em água deve ser $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.

Em água pura os íons H_3O^+ são originados somente da auto-dissociação ou autoprotólise da água:



Isto significa que se soubermos a concentração do íon hidroxônio, também sabemos a concentração de hidróxido e vice-versa.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

O produto destas duas concentrações é conhecido como constante de ionização da água (K_w):

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2\text{dm}^{-6} \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

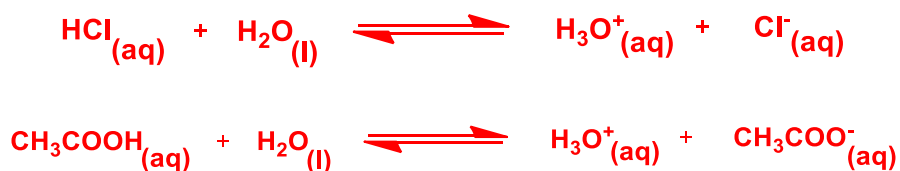
5. O pH da solução também depende do ácido em questão

Uma solução de HCl tem pH menor que uma solução com a mesma concentração de ácido acético.

0,1 M HCl – pH = 1

0,1 M ácido acético – pH = 3,7

Isto ocorre por que o HCl é ácido mais forte e produz mais H_3O^+ .



Podemos dizer que HCl é ácido mais forte ou, que é mais ácido que o ácido acético.

6. Medida da força de um ácido → pKa

Para medirmos a força de um ácido relativamente à água e descobirmos o quão efetiva é a doação de próton, devemos olhar para a constante de equilíbrio da reação.



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

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

$$\text{pKa} = -\log K_{\text{a}}$$

Por causa do sinal negativo nesta definição, quanto menor o pKa, maior a constante de equilíbrio (Ka) e, mais forte é o ácido.

Para sabermos se um ácido perde um próton em solução, deve-se saber qual o pka do ácido e o pH da solução. Esta relação é dada pela eq. de Henderson-Hasselbalch. A equação nos mostra quando um composto existe em solução, na sua forma ácida ou básica em determinado pH.

Equação de Henderson-Hasselbalch

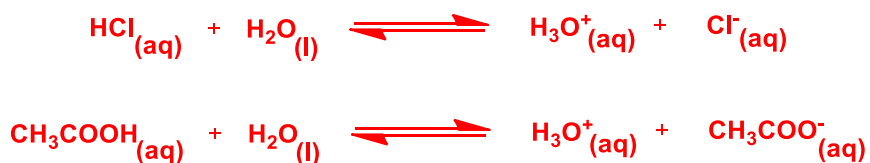
$$\text{pKa} = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

- **pH = pKa:** Composto metade dissociado → [HA] = [A⁻]
- **pH > pKa:** Existe na forma A⁻ em água. Solubilidade de ácidos neutros em água aumenta.
- **pH < pKa:** Existe na forma HA. Solubilidade da base neutra aumenta.

7. pKa de um ácido depende de sua base conjugada

O HCl é um ácido muito mais forte que ácido acético (pka -7 e 4.76, respectivamente). Isto quer dizer que em solução o Ka para HCl é 10^7 mol dm^{-3} enquanto para o ácido acético é somente $10^{-4.76} \text{ mol dm}^{-3}$. A razão para o HCl estar completamente dissociado enquanto o ácido acético está parcialmente dissociado tem a ver com a base conjugada formada.

Em ambos os equilíbrios a água age como base aceitando o próton do ácido. Se pensarmos no equilíbrio na direção oposta, vemos que o íon Cl^- não é base suficientemente forte para abstrair o próton do íon hidroxônio. Já o íon acetato, é facilmente protonado levando ao ácido acético neutro. Isto significa que o íon acetato é base mais forte que o íon cloreto.



Quanto mais forte o ácido, mais fraca sua base conjugada e vice-versa. Para ácidos fortes a dissociação leva a uma espécie estável (base fraca) e por isto ela ocorre facilmente.

8. A escolha do solvente limita os valores de pKa

A base mais forte em solução aquosa é OH^- e o ácido mais forte é H_3O^+ (pKa $\text{H}_2\text{O} = 15.7$ e pKa $\text{H}_3\text{O}^+ = -1.74$).

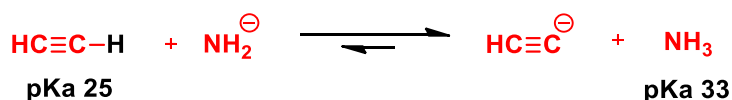
A adição de bases mais fortes que OH^- , só levam a mais OH^- e, a adição de ácidos mais fortes que H_3O^+ , levam a mais H_3O^+

Este efeito chama-se Efeito de nivelamento do solvente.

Isto significa que se quisermos remover um próton de algum composto com alto pka, por exemplo, entre 25-30, isto é impossível em água, pois a base mais forte é o hidróxido. Se precisarmos de uma base mais forte temos que escolher outro solvente ou mistura de solventes.

Por exemplo, para desprotonar o etino (acetileno, pKa 25) não é possível com hidróxido (pKa H₂O 15,7). Afinal o equilíbrio desloca-se em favor das espécies mais estáveis (ácido ou base mais fracos).

Para isto acontecer devemos usar um solvente diferente, com pKa 25 ou maior. Para este caso geralmente se utiliza amideto de sódio (NaNH₂) em amônia líquida.



Usando o pKa da amônia (NH₃, pKa 33) e do etileno (pKa 25) podemos prever a constante de equilíbrio da reação ($10^{-25} / 10^{-33} = 10^8$) que está deslocada para direita. Então este é um bom sistema para desprotonar alquinos.

9. Comparando a força dos ácidos

Não precisamos saber todos os valores de pKa, apenas ponderar sobre a força relativa das espécies levando em consideração alguns fatores como:

- **Estabilidade da base conjugada**, olhando para fatores que afetam a estabilidade como: ressonância/deslocalização da carga, eletronegatividade e tamanho do átomo que suporta a carga negativa, hibridização do átomo que contém a carga negativa, efeitos eletrônicos e estéricos e solvatação da espécie formada.

- **Força da ligação H-A** (quanto mais fraca a ligação, mais fácil a saída de H⁺).

A estabilidade da base conjugada é o fator principal. Uma base conjugada estável suporta bem a carga negativa derivada do rompimento da ligação com o H. Quanto mais fraca (estável) a base, mais forte será seu ácido conjugado.

- Ácido forte tem base conjugada estável (fraca).

- Ácido fraco tem base conjugada instável (forte).

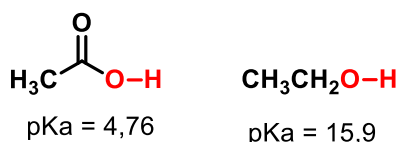
Elementos eletronegativos estabilizam a base conjugada. Por exemplo, o pKa para **CH₄**, **NH₃**, **H₂O** e **HF** é **48**, **33**, **16** e **3**, respectivamente. O Flúor é o elemento mais eletronegativo, portanto seu orbital tem menor energia e estabiliza melhor a carga negativa formada com a saída de H⁺. Com isto tem-se:

Ordem de eletronegatividade: F > O > N > C

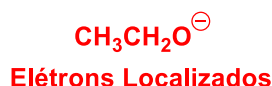
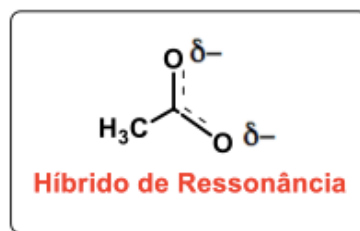
Ordem de estabilidade das bases: F⁻ > HO⁻ > H₂N⁻ > H₃C⁻

Ordem de acidez: HF > H₂O > NH₃ > CH₄

A deslocalização dos elétrons de uma base por ressonância, também estabiliza (enfraquece) a base. O efeito de ressonância explica as diferenças de acidez dos compostos abaixo.

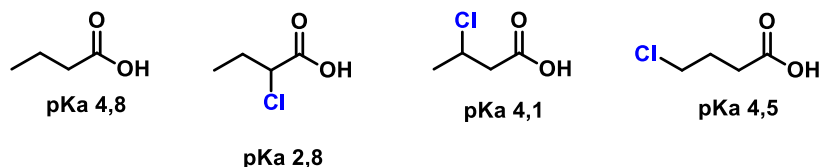


O ácido acético é mais forte, pois sua base conjugada (acetato) é mais estável. O acetato é estabilizado por ressonância e a base conjugada do etanol, não. No etanol os elétrons estão localizados e no acetato estão deslocalizados.



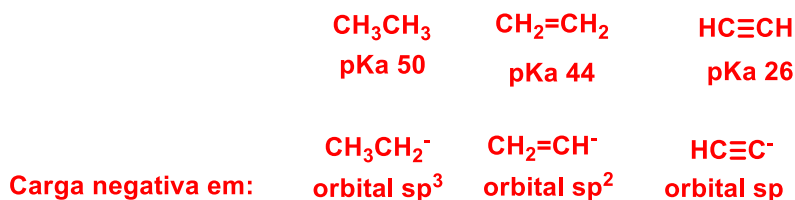
Outro efeito a ser considerado é o Efeito indutivo. Átomos eletronegativos ligados na cadeia carbônica da base retiram elétrons por efeito indutivo. Este substituinte induz uma polarização nas ligações estabilizando a

carga negativa. No entanto, o efeito indutivo estabiliza menos que o efeito de deslocalização. Este efeito diminui com a distância.



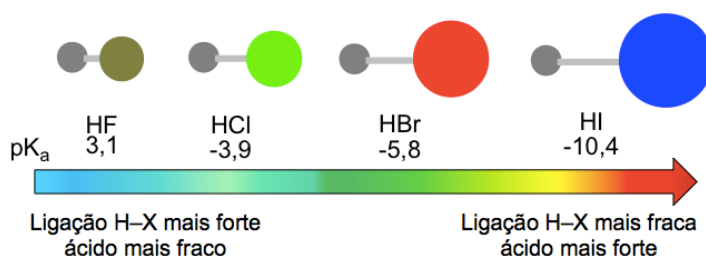
Já, grupos que doam elétrons (seja qual for o tipo de efeito doador) diminuem a acidez. Isto ocorre por que aumentam a densidade de carga negativa na base conjugada, aumentando a força da base (desestabilizando-a).

A hibridização do átomo que suporta a carga negativa na base conjugada também é importante. Quanto maior o caráter s do orbital, mais estável ele é, deixando a base conjugada mais estável. Com isto, o ácido derivado é mais forte.



A força da ligação H-A também é importante para mensurar a força de um ácido. Quanto mais fraca a ligação, mais facilmente H^+ é liberado e mais ácido é o composto.

Por exemplo, se compararmos os ácidos derivados dos halogênios, temos:



Como a eletronegatividade diminui nesta ordem outro efeito deve estar atuando.

O aumento da acidez é devido a força das ligações H-X. O iodo é um átomo grande e seu orbital não tem uma sobreposição tão efetiva com o orbital do hidrogênio, levando a uma ligação fraca. Isto implica que esta ligação é facilmente rompida levando a liberação do próton e formação da base conjugada.

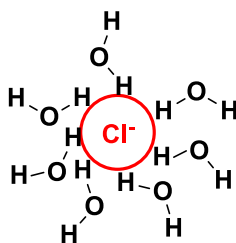
Além disto, para átomos no mesmo grupo da tabela periódica, quanto maior o átomo melhor é a estabilização da carga negativa.

Resumo do efeito do tamanho do átomo e da eletronegatividade:

Influência do Tamanho do átomo e da Eletronegatividade na Acidez

Período	Acidez	→					
	Eletronegatividade	→				Grupo	
		CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	Tamanho	Acidez
		SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	↓	↓
		GeH ₄	AsH ₃	H ₂ Se	HBr		
				H ₂ Te	HI	↓	↓

A solvatação é outro efeito a ser considerado. A solvatação é uma interação fraca. Quando um íon é solvatado este libera energia, ou seja, acarreta a diminuição da energia do íon.

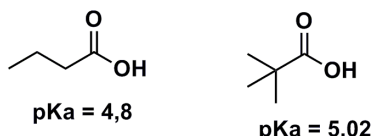


Íon Solvatado

A solvatação é uma interação fraca, mas ajuda na estabilidade. **Bases solvatadas são mais estáveis.**

Solventes polares solvatam espécies carregadas através da atração entre dipolos e carga. Além disto, o impedimento estérico pode dificultar a aproximação do solvente e a consequente solvatação.

Para espécies com efeito eletrônicos similares a solvatação pode ser a diferença. No exemplo abaixo, o segundo composto tem maior impedimento estérico, o que dificulta a solvatação.



Outro ponto a ser observado é a carga da base conjugada. Espécies neutras são mais estáveis. Comparando bases centradas em mesmo átomo:

Base conjugada de H_3O^+ é H_2O

Base conjugada de H_2O é HO^-

Água é mais estável que hidróxido, pois é neutra. Com isto, hidroxônio é mais ácido que água.

10. Basicidade

A comparação dos pKa para os ácidos conjugados neutros quando temos bases aniônicas funciona bem. O problema é quando temos que saber a basicidade de bases neutras como a amônia. Se olharmos o pKa da amônia o valor encontrado é 33, mas este é o valor para desprotonação que leva ao íon NH_2^- . **Se quisermos saber a basicidade da amônia devemos olhar o pKa do seu ácido conjugado, que é o cátion amônio (NH_4^+).** O pka neste caso é 9.4, o que significa que a amônia é base mais fraca que o hidróxido (pKa da água- ácido conjugado do OH^- é 15.7).

Também podemos utilizar pKb para descrever a força de uma base.

$$\text{pKb} = -\log \text{Kb}$$

A escala de pK_b é menos utilizada que a de pK_a. Além disto, devemos ter cuidado ao utilizar estas escalas. **Por exemplo, para evitar mal entendidos para compostos anfotéricos como a amônia, que tem pK_a 33, podemos dizer: que o pK_a do ácido conjugado da amônia é 9,24 ou que o pK_{aH} da amônia é 9.24 (pK_{aH} é somente o pK_a do ácido conjugado de determinada espécie).**

Quanto mais estável é uma base, mais fraca ela é. Os fatores que deixam um ácido mais forte, deixam a base mais fraca. Os fatores que deixam o ácido mais fraco, deixam a base mais forte.

Além dos fatores que foram vistos para acidez, para bases neutras deve-se olhar um fator extra: estabilidade da forma carregada protonada.



11. Bibliografia

Material baseado ou retirado de:

