

# Química Orgânica I

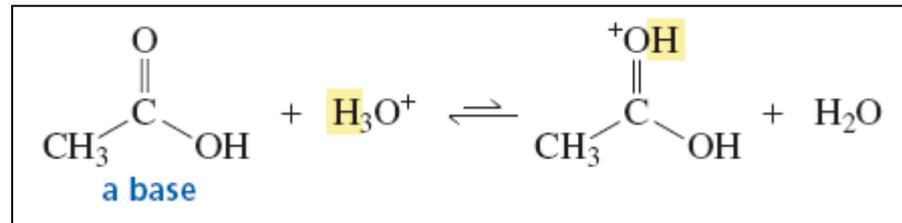
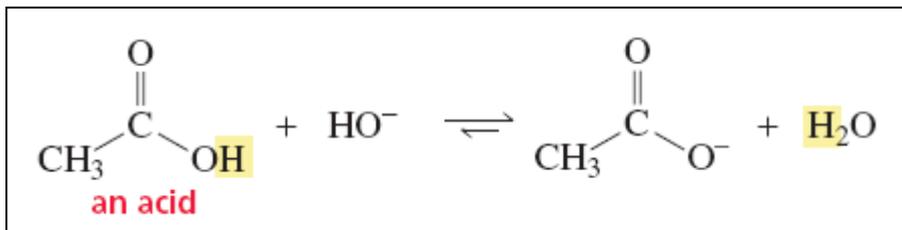


## Acidez e Basicidade de Compostos Orgânicos



# Ácidos e bases: a visão de Brønsted-Lowry

Uma molécula neutra forma uma molécula carregada (negativamente ou positivamente).  
Uma molécula carregada forma uma molécula neutra.



## ❖ Força de Ácidos e Bases

**Acidez:** tendência que uma substância tem em doar um  $\text{H}^+$

**Basicidade:** tendência que uma substância tem em aceitar um  $\text{H}^+$

❖ Quanto mais forte o ácido mais fraca é a base conjugada e vice-versa

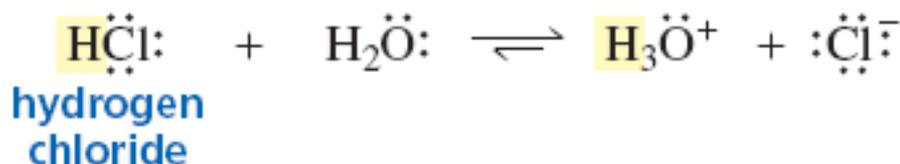
Ácido forte – Base conjugada fraca

Ácido fraco – Base conjugada forte

# Ácidos e bases: a visão de Brønsted-Lowry

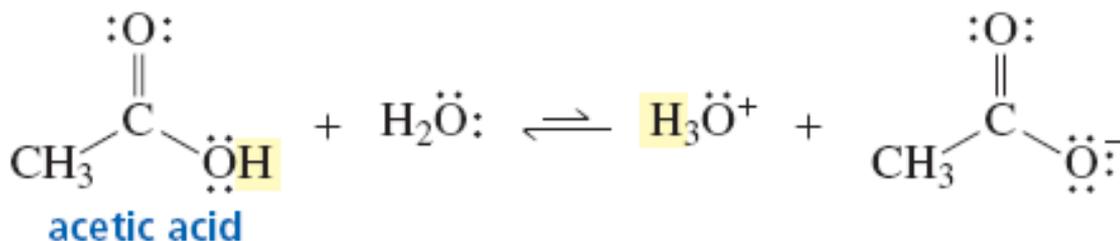
## ❖ Força de Ácidos e Bases: $k_a$ e $pK_a$

- A força de um ácido é medida pelo seu grau de dissociação em água
- **Ácidos fortes:** dissociam-se (quase) totalmente em água



Os produtos são favorecidos no equilíbrio

- **Ácidos fracos:** poucas moléculas dissociam-se em água

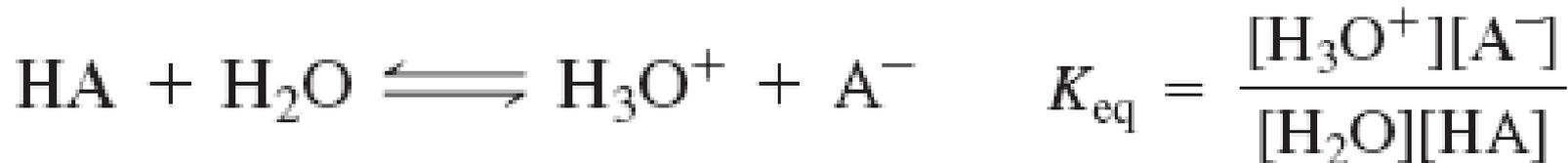


Os reagentes são favorecidos no equilíbrio

# Ácidos e bases: a visão de Brønsted-Lowry

## ❖ Força de Ácidos e Bases: $k_a$ e $pk_a$

- $K_a$  é a constante de equilíbrio da dissociação de um ácido em água – **constante de acidez**.



Para soluções diluídas a  $[\text{H}_2\text{O}]$  é constante (55,5 M), logo  $K_a = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}]$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

**Ex:**      $K_a \text{ HCl} = 10^7$  (forte)  
          $K_a \text{ ác. acético} = 1,74 \times 10^{-5}$  (fraco)

Quanto maior o  $K_a$ , **mais forte é o ácido** (os produtos são mais favorecidos no equilíbrio).

# Ácidos e bases: a visão de Brønsted-Lowry

## ❖ Força de Ácidos e Bases: $k_a$ e $pk_a$

- A força de um ácido é comumente indicada pelo seu valor de  **$pK_a$**
- Os químicos expressam a ctte de acidez como:

$$pk_a = -\log K_a$$


$pK_a$  = logaritmo decimal negativo de  $K_a$

Quanto menor o  $pk_{a-}$  **mais forte é o ácido** (maior o  $K_a$ )

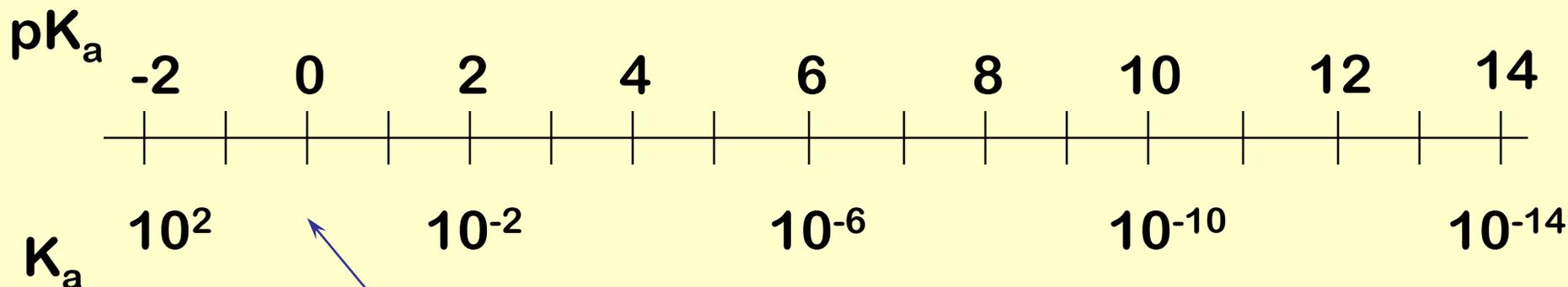
Ex:  $pK_a$  HCl = -7 (forte)  
 $pK_a$  ác. acético = 4,76 (fraco)

# Comparação de Valores $pK_a$ e $K_a$

$$pK_a = -\log K_a$$

Ácidos fortes

Bases fortes



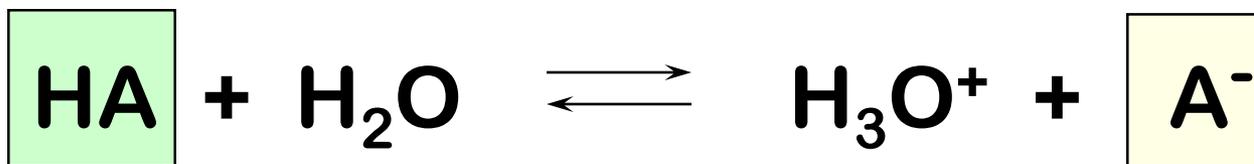
Os menores valores de  $pK_a$   
O ácido é forte

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

# Ácidos e bases: a visão de Brønsted-Lowry

## FATORES QUE AUMENTAM A ACIDEZ

### ESTABILIZAÇÃO DA BASE CONJUGADA



Quando mais for estabilizada a base conjugada ( $\text{A}^-$ ), o equilíbrio se deslocará para a direita e, conseqüentemente aumentará a concentração do ácido ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )

# Ácidos e bases: a visão de Brønsted-Lowry

Iremos estudar os fatores que levam a diminuição da energia (estabilização) da base conjugada.

A estabilização da base conjugada faz com que o ácido seja forte.

## ALGUNS FATORES DE ESTABILIZAÇÃO DA BASE CONJUGADA

Eletronegatividade

Raio atômico do átomo

Efeitos indutivos

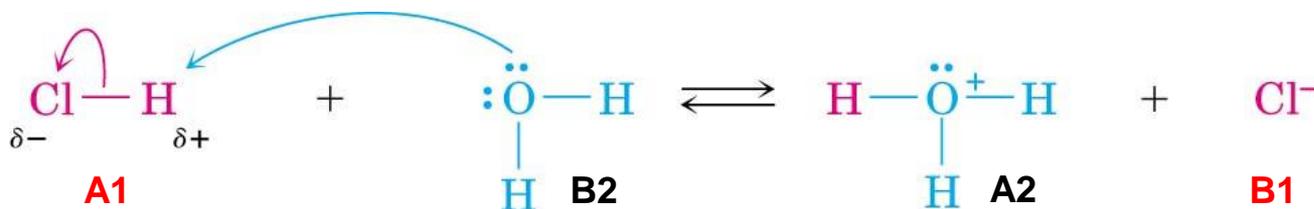
Efeitos de Ressonância

Hibridização

## Estrutura e pKa: como prever a força de um ácido olhando apenas sua estrutura?

### Estabilidade da base conjugada

“A força de um ácido é determinada pela estabilidade de sua base conjugada”



### O que é uma base estável?

Base estável: suporta bem os  $e^-$  que antes eram compartilhados na ligação com H

OU: Base estável: base fraca (não tende a compartilhar seus elétrons)

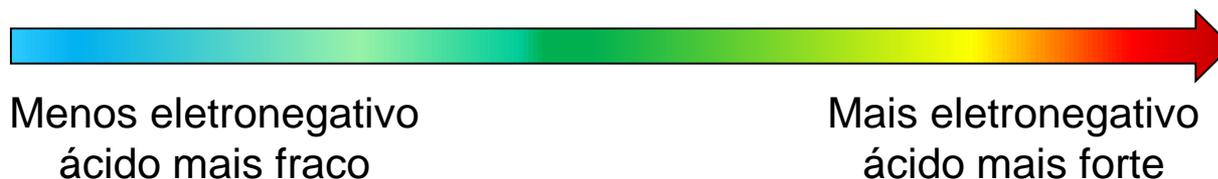
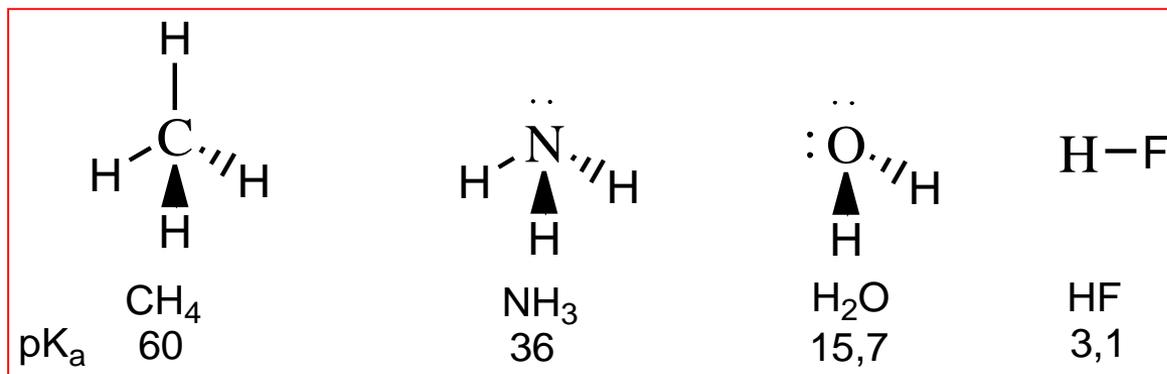
**Quanto mais fraca (estável) a base, mais forte será seu ácido conjugado**

**Ácido forte tem base conjugada estável (fraca)**

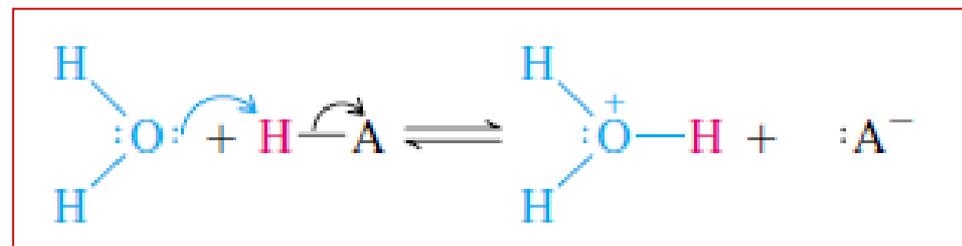
**Ácido fraco tem base conjugada instável (forte)**

# Ácidos e bases: a visão de Brønsted-Lowry

## 1. Eletronegatividade



À medida que o átomo (A) ao qual o H está ligado torna-se mais eletronegativo, a polarização  $\delta^+H-A\delta^-$  torna-se mais pronunciada e o H é mais facilmente transferido como H<sup>+</sup>.



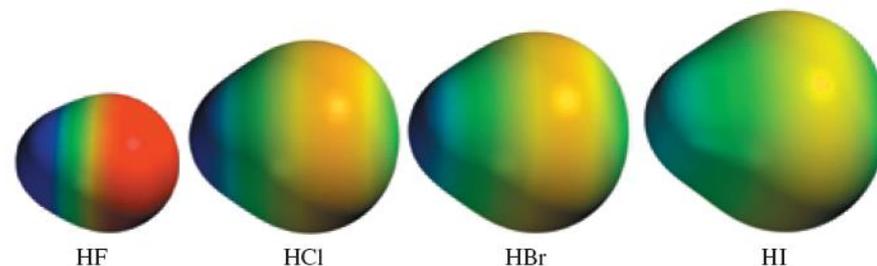
# Estrutura e pKa

**Fatores que afetam a estabilidade de uma base: com relação ao átomo ligado diretamente ao H ácido**

2. **TAMANHO DO ÁTOMO**: comparando átomos de tamanhos bem diferentes: quanto maior o átomo, mais fraco (estável) como base (suporta melhor os elétrons)

Tamanhos dos átomos:  $F < Cl < Br < I$

tamanho maior



Estabilidade como bases:  $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$

mais estável/fraco

Força dos ácidos:  $HF < HCl < HBr < HI$

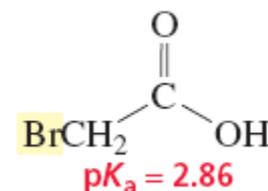
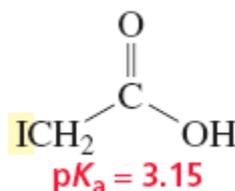
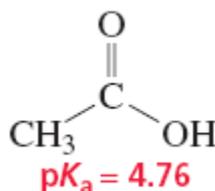
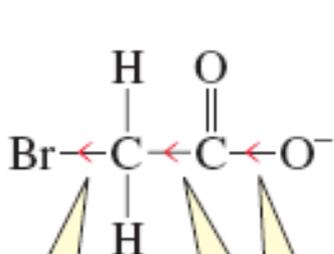
mais forte

## Estrutura e pKa

3. **EFEITO INDUTIVO:** é o efeito de atrair elétrons através de uma ligação sigma ( $\sigma$ ). Átomos eletronegativos/eletropositivos ligados na cadeia carbônica da base retiram/doam elétrons por efeito indutivo.

- O substituinte induz uma polarização nas ligações entre ele e algum local remoto.

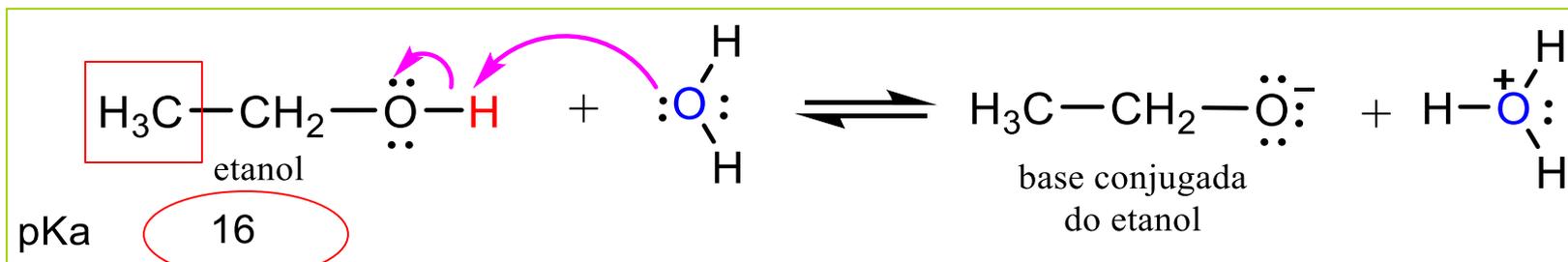
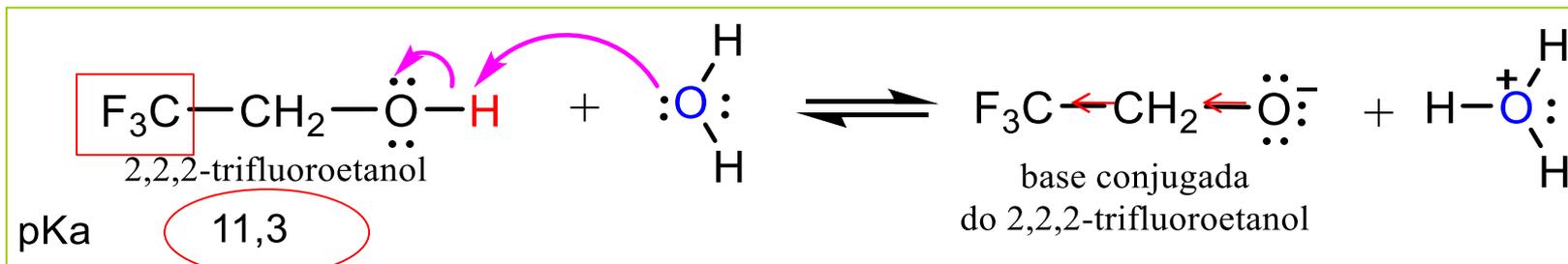
O efeito indutivo explica as diferenças de acidez:



O ácido bromoacético é o mais forte pois sua base conjugada é a mais estável. Isto porque o bromo eletronegativo atrai elétrons por efeito indutivo.

# Estrutura e pKa

## ▪ Efeito Indutivo:

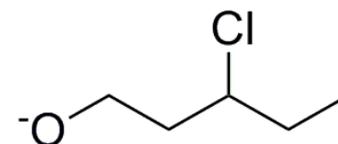
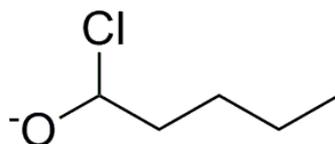
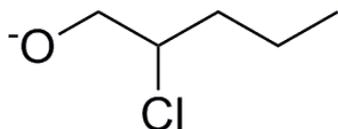
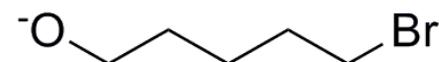
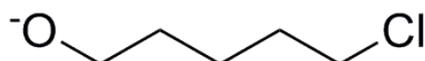
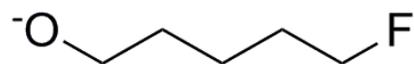


A base conjugada do 2,2,2-trifluoroetanol (ânion  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ) é estabilizada por seus três átomos de flúor, que atraem os elétrons do oxigênio com carga negativa e dispersam a carga negativa. Em virtude dessa estabilização, o equilíbrio de ionização de  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$  desloca-se mais para a direita do que o equilíbrio de ionização de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

# Estutura e pKa

## ▪ Efeito Indutivo:

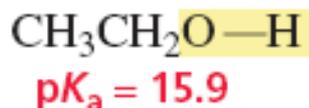
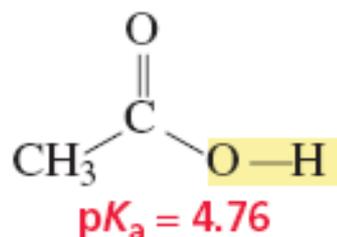
- ✓ Os efeitos indutivos dependem da eletronegatividade do substituinte e da quantidade de ligações entre ele e o local afetado. A medida que aumenta a quantidade de ligações entre as duas unidades, o efeito indutivo diminui.



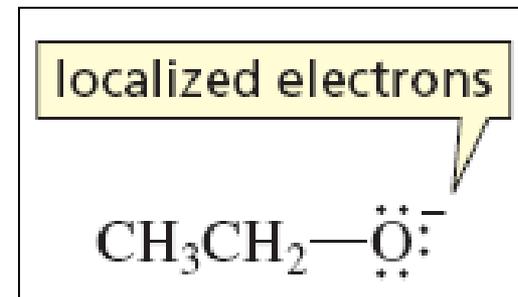
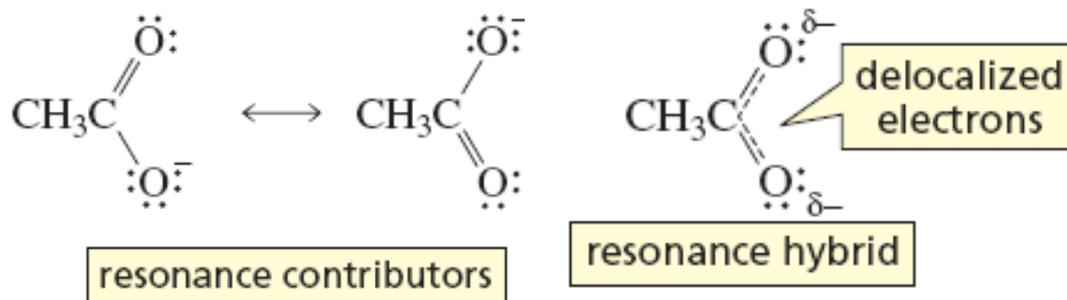
## Estrutura e pKa

4. **RESSONÂNCIA (mesomeria):** a deslocalização dos elétrons de uma base por ressonância, estabiliza (enfraquece) a base.

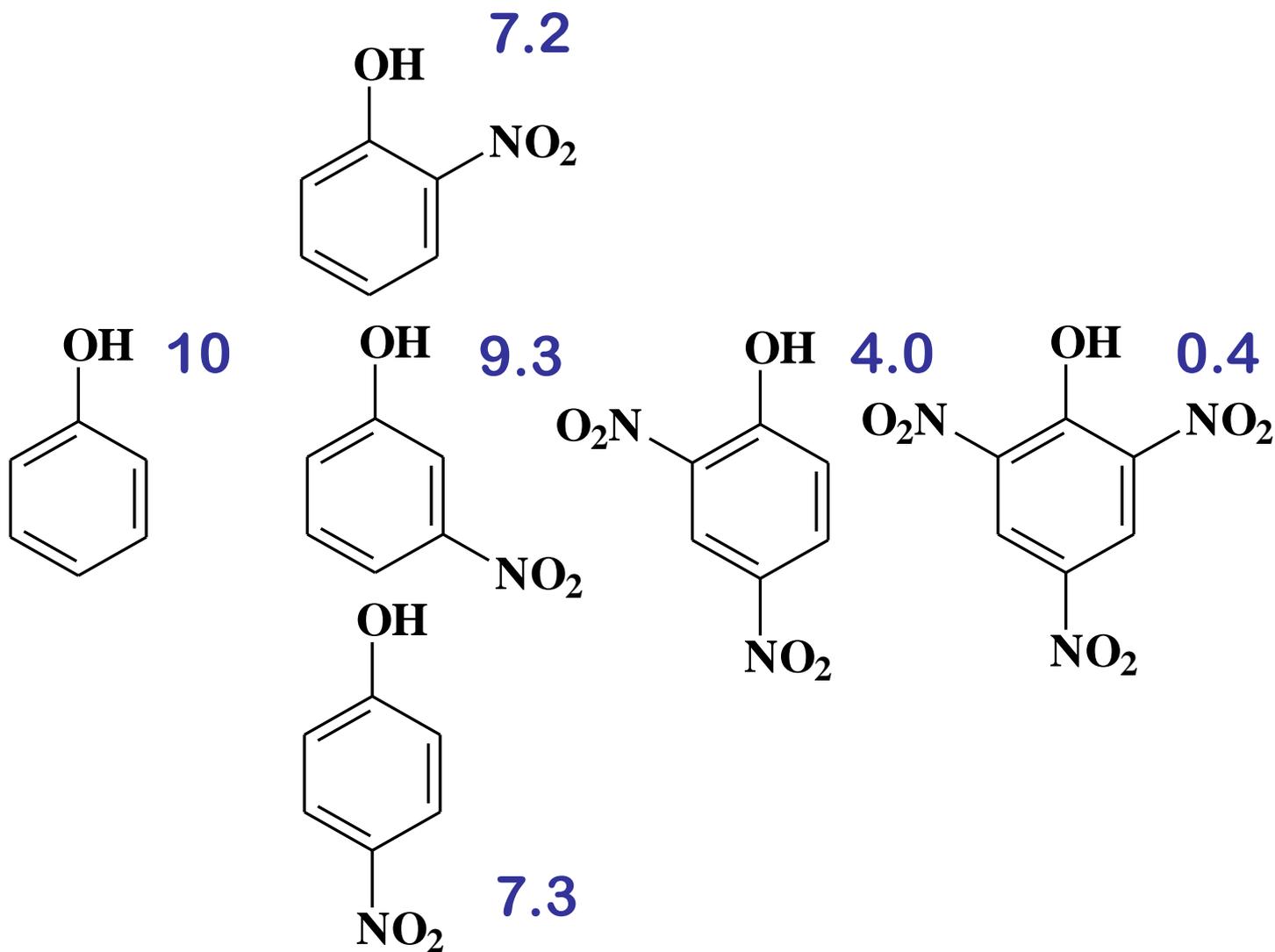
O efeito de ressonância explica as diferenças de acidez:



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.

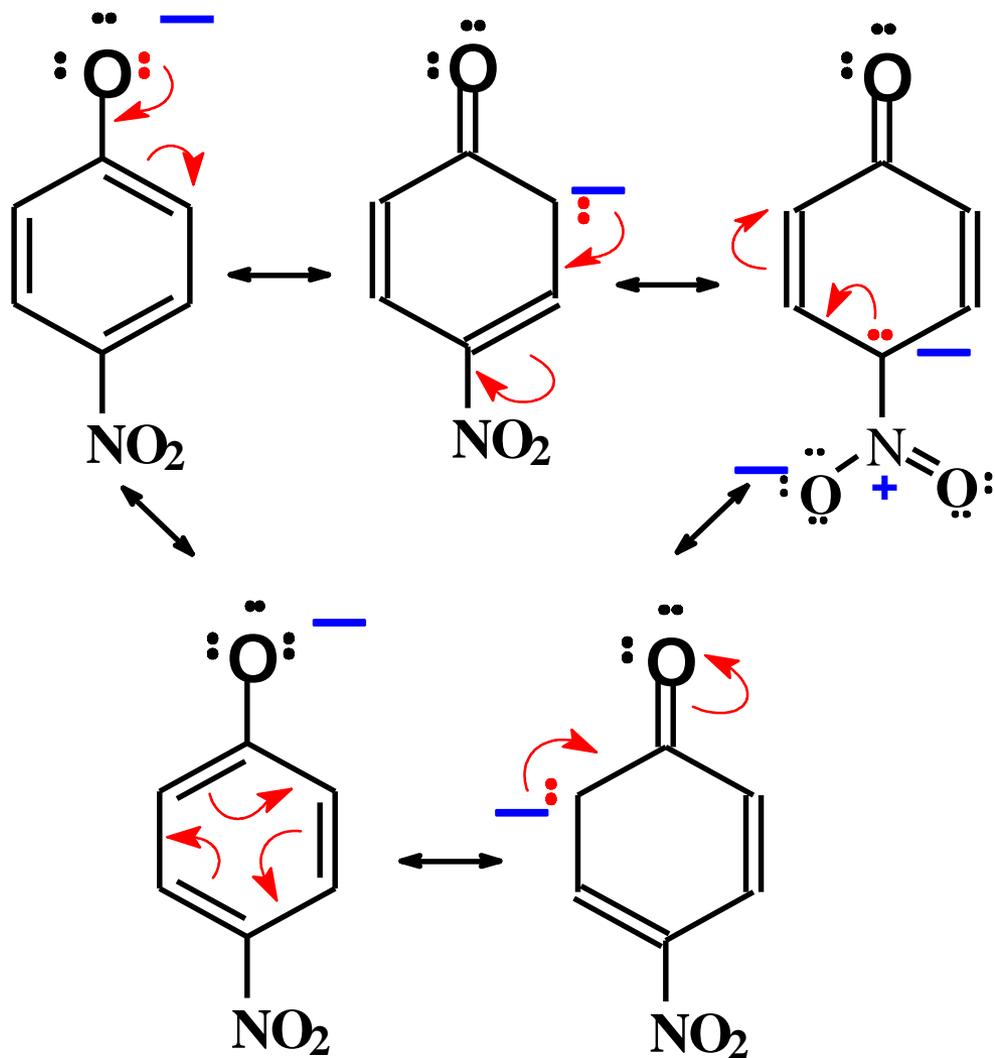


# Valores de pKa de NITROFENÓIS

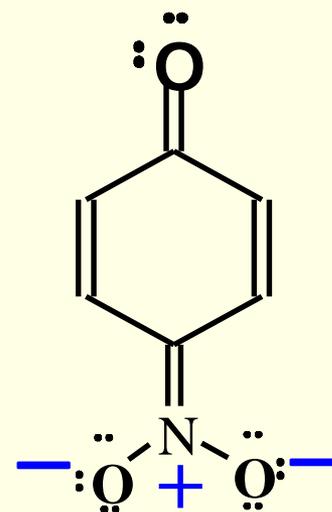


# RESONANCE IN *p*-NITROPHENOL

Quando o grupo nitro está em posição *orto* ou *para*, ele pode participar da ressonância



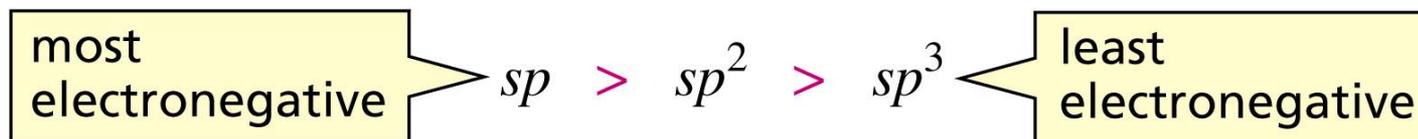
extra  
structure



# Estrutura e pKa

## 5. Efeito da hibridização: Acidez de um Hidrogênio Ligado à Carbono com Diferentes Hibridizações

relative electronegativities of carbon atoms



$$pK_a = 25$$



$$pK_a = 44$$



$$pK_a = 50$$

# Classificação de ácidos e bases por grupos funcionais

Ácidos fracos

Ácidos fortes

40

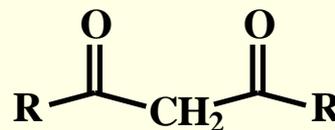
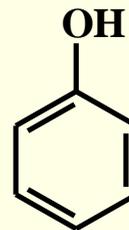
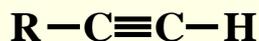
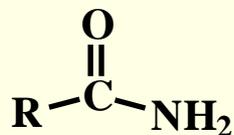
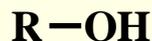
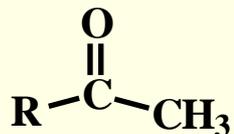
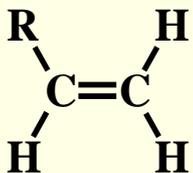
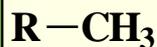
20

10

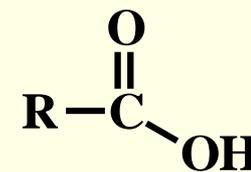
5

0

pKa



di- and tri-nitrophenols



HCl

HBr

HI

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

HClO<sub>4</sub>

HNO<sub>3</sub>

alkanes

alkenes  
amines

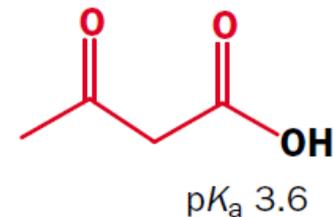
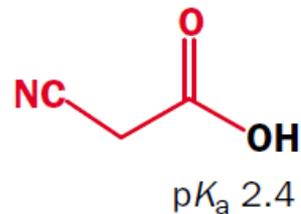
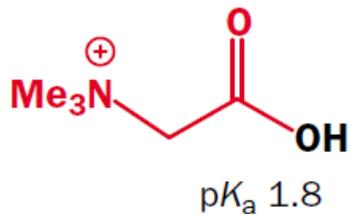
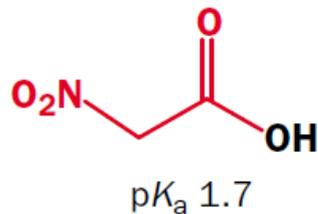
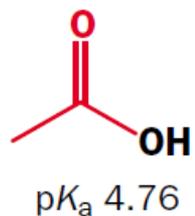
alcohols  
ketones  
amides  
alkynes

phenols  
β-diketones

carboxylic  
acids  
nitrophenols

inorganic  
acids  
oxyacids

Colocar em ordem crescente de acidez:



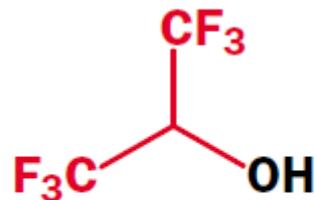
Colocar em ordem crescente de acidez:



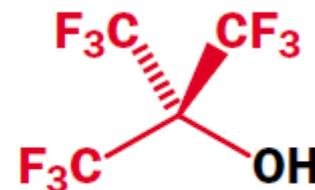
$\text{p}K_{\text{a}}$  15.5



$\text{p}K_{\text{a}}$  12.4

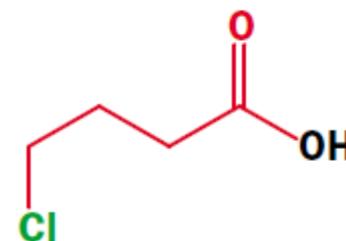
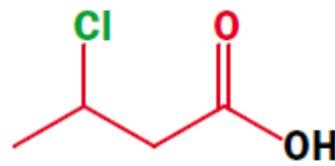
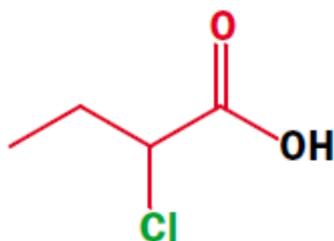
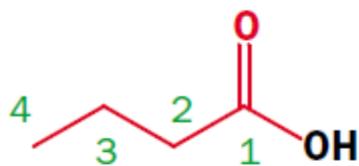


$\text{p}K_{\text{a}}$  9.3



$\text{p}K_{\text{a}}$  5.4

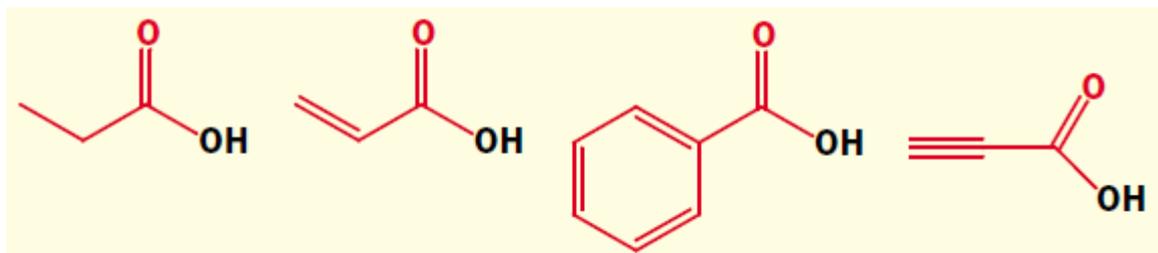
**Colocar em ordem crescente de acidez:**



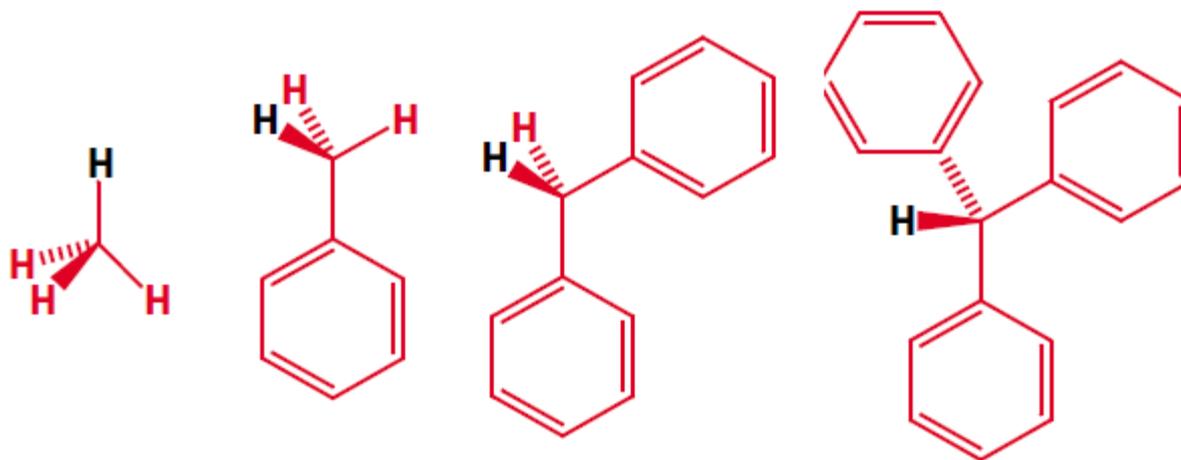
**Colocar em ordem crescente de acidez:**



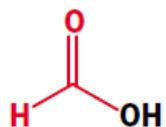
**Colocar em ordem crescente de acidez:**



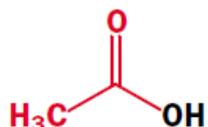
**Colocar em ordem crescente de acidez:**



Colocar em ordem crescente de acidez:



formic (methanoic) acid



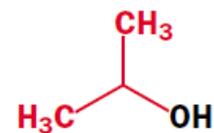
acetic (ethanoic) acid



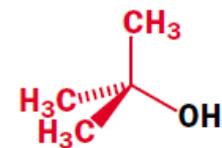
methanol



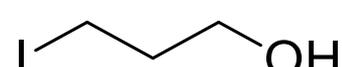
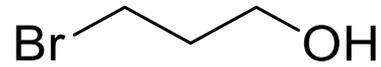
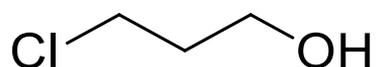
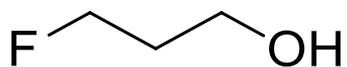
ethanol



isopropyl alcohol

*tert*-butyl alcohol

Colocar em ordem crescente de acidez:



Exercícios:

1. Dê o ácido conjugado de cada substância:

- a)  $\text{NH}_3$                       b)  $\text{Cl}^-$                       c)  $\text{HO}^-$                       d)  $\text{H}_2\text{O}$

2. Dê a base conjugada de cada substância:

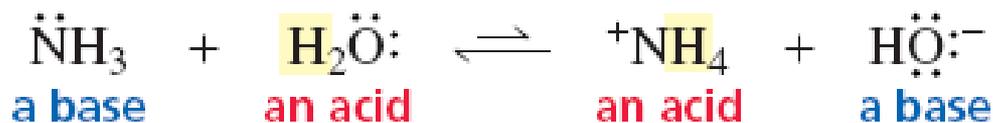
- a)  $\text{NH}_3$                       b)  $\text{HBr}$                       c)  $\text{HNO}_3$                       d)  $\text{H}_2\text{O}$

3. Escreva uma equação mostrando  $\text{CH}_3\text{OH}$  reagindo como ácido com  $\text{NH}_3$  e uma equação mostrando  $\text{CH}_3\text{OH}$  reagindo como base com  $\text{HCl}$ .

4. Qual o ácido mais forte:

- a) um com  $\text{pK}_a$  de 5,2 ou um com  $\text{pK}_a$  de 5,8?  
 b) um com  $\text{K}_a$  de  $3,4 \times 10^{-3}$  ou um com  $\text{K}_a$  de  $2,1 \times 10^{-4}$ ?

5. Para a reação ácido base abaixo, indique se a posição do equilíbrio está indicada corretamente (dados  $\text{pK}_a$  do  $\text{NH}_4^+ = 9,4$ ,  $\text{pK}_a$  da  $\text{H}_2\text{O} \sim 15$ )



6. a) Qual a base mais forte  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ou  $\text{HCOO}^-$ ? Dados:  $\text{pK}_a$  do  $\text{CH}_3\text{COOH} = 4,8$ ;  $\text{pK}_a$  do  $\text{HCOOH} = 3,8$ .

b) Qual a base mais forte  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CH}_3\text{OH}$ ? Dados:  $\text{pK}_a$  de  $\text{H}_3\text{O}^+ = -1,7$ ;  $\text{pK}_a$  do  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+ = 2,5$ .

7. Liste os seguintes compostos em ordem decrescente de acidez:

