

Nas soluções aquosas diluídas, a concentração da água é, praticamente, constante (~55,5 M) de modo que podemos reescrever a expressão da constante de equilíbrio em termos de uma nova constante ( $K_a$ ) denominada a constante de acidez (constante do ácido).

$$K_a = K_{eq} [H_2O] = \frac{[H_3O^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]}$$

A 25°C, a constante de acidez do ácido acético é  $1,76 \times 10^{-5}$ .

Podemos escrever expressões semelhantes para qualquer ácido fraco dissolvido em água. Com um ácido geral hipotético (HA), a reação com a água é



e a expressão da constante de acidez é

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

Uma vez que as concentrações dos produtos da reação aparecem no numerador e a concentração do ácido não-dissociado no denominador, um valor grande de  $K_a$  significa que o ácido é um ácido forte e um valor pequeno de  $K_a$  significa que o ácido é um ácido fraco. Se  $K_a$  for maior do que 10, o ácido está, para todos os fins práticos, completamente dissociado em água.

**PROBLEMA 3.4**

O ácido fórmico ( $HCO_2H$ ) tem  $K_a = 1,78 \times 10^{-4}$ . (a) Quais as concentrações molares do íon hidrônio e do íon formiato ( $HCO_2^-$ ) numa solução aquosa 0,1 M de ácido fórmico? (b) Que percentagem do ácido fórmico está ionizado?

**3.5B Acidez e  $pK_a$**

Os químicos exprimem, correntemente, a constante de acidez  $K_a$  através do negativo do logaritmo,  $pK_a$ .

$$pK_a = -\log K_a$$

Esta forma é análoga à da expressão da concentração do íon hidrônio por intermédio do pH.

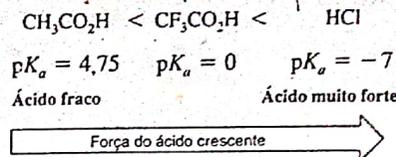
$$pH = -\log[H_3O^+]$$

O  $pK_a$  do ácido acético é 4,75:

$$pK_a = -\log(1,76 \times 10^{-5}) = -(-4,75) = 4,75$$

Observe que há uma relação inversa entre o valor do  $pK_a$  e a força do ácido. Quanto maior for o valor de  $pK_a$ , mais fraco será o ácido. Por exemplo, o ácido acético, com  $pK_a = 4,75$  é um ácido mais fraco que o ácido trifluoracético, com  $pK_a = 0$  ( $K_a = 1$ ).

O ácido clorídrico, com um  $pK_a = -7$  ( $K_a = 10^7$ ) é muito mais forte que o ácido trifluoracético. (Entende-se que um  $pK_a$  positivo é maior que um  $pK_a$  negativo.)

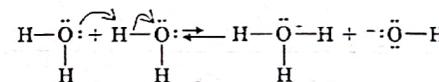


A Tabela 3.1 tem a listagem dos valores dos  $pK_a$  de alguns ácidos em relação à água, tomada como a base. Os valores na região mediana da tabela são os mais exatos, pois podem ser medidos nas soluções aquosas. São necessários métodos especiais para as estimativas dos valores do  $pK_a$  dos ácidos muito fortes, na parte de cima da tabela, e dos ácidos muito fracos, na parte de baixo da tabela. \* Por isto, os valores de  $pK_a$  destes ácidos muito fortes ou muito fracos são aproximados. Todos os ácidos que consideraremos neste livro terão forças entre a do etano (um ácido muito fraco) e a do  $HSbF_6$  (um ácido tão forte que é denominado "superácido"). Ao examinar a tabela, não se esqueça da ampla faixa de acidez que ela engloba.

**PROBLEMA 3.5**

(a) Um ácido (HA) tem  $K_a = 10^{-7}$ . Qual o  $pK_a$ ? (b) Outro ácido (HB) tem  $K_a = 5$ : qual o  $pK_a$ ? (c) Qual é o ácido mais forte?

A água, em si mesma, é um ácido muito fraco e sofre auto-ionização até na ausência de ácidos e de bases.



Na água pura, a 25°C, as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido são iguais a  $10^{-7}$  M. Uma vez que a concentração da água na água pura é 55,5 M, podemos calcular o  $K_a$  da água.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad K_a = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{(55,5)} = 1,8 \times 10^{-16} \quad pK_a = 15,7$$

**PROBLEMA 3.6**

Mostre os cálculos provando que o  $pK_a$  do íon hidrônio ( $H_3O^+$ ) é -1,74, como está na Tabela 3.1.

\* Os ácidos que são mais fortes que o íon hidrônio e as bases mais fortes que o íon hidróxido reagem completamente com a água (ver as Seções 3.1A e 3.8). Por isto, não é possível medir as constantes de acidez destes ácidos em água. Outros solventes e outras técnicas especiais são adotadas na medida. Não temos porém espaço para descrever estes métodos.

**Tabela 3.1** Força relativa de alguns ácidos escolhidos e as respectivas bases conjugadas

	ÁCIDO	pK <sub>a</sub> APROXIMADO	BASE CONJUGADA	
O Ácido mais Forte	HSbF <sub>6</sub>	> -12	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	A Base mais Fraca
	HI	-10	I <sup>-</sup>	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-9	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
	HBr	-9	Br <sup>-</sup>	
	HCl	-7	Cl <sup>-</sup>	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	-6,5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-1,74	H <sub>2</sub> O	
	HNO <sub>3</sub>	-1,4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	0,18	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	HF	3,2	F <sup>-</sup>	
	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	4,75	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9,2	NH <sub>3</sub>	
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	9,9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	
	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	10,6	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	
	H <sub>2</sub> O	15,7	OH <sup>-</sup>	
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	16	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	18	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO <sup>-</sup>	
HC≡CH	25	HC≡C <sup>-</sup>		
H <sub>2</sub>	35	H <sup>-</sup>		
NH <sub>3</sub>	38	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	44	CH <sub>2</sub> =CH <sup>-</sup>		
O Ácido mais Fraco	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	50	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	A Base mais Forte

Força do ácido crescente ↑

Força da base crescente ↓

*HC≡C-H  
por de e<sup>-</sup>  
problema do carbono*

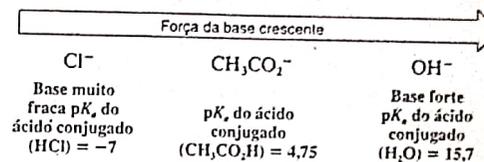
*H<sub>2</sub>O ⇒ ácido fraco  
OH<sup>-</sup> ⇒ base forte*

*Ácido forte ⇒ base conj. etanol (fraca)*

### 3.5C A Previsão da Força das Bases

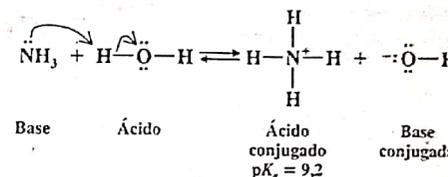
Na discussão que até agora empreendemos, tratamos somente da força dos ácidos. Como corolário natural, concluiremos que ela nos permite estimar as forças das bases. Enunciada simplesmente, esta conclusão é: quanto mais forte o ácido, mais fraca será a sua base conjugada.

Podemos, portanto, relacionar a força de uma base ao pK<sub>a</sub> do seu ácido conjugado. Quanto maior o pK<sub>a</sub> do ácido conjugado mais forte a base. Considere como exemplos o seguinte:

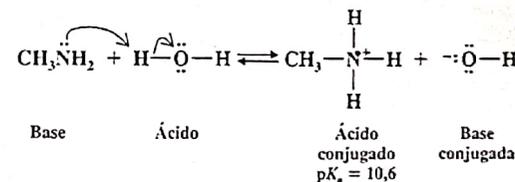


Vemos que o íon hidróxido é a base mais forte destas três bases, pois o seu ácido conjugado, a água, é o ácido mais fraco. (Sabemos que a água é o ácido mais fraco, por ter o pK<sub>a</sub> mais elevado.)

As aminas, como a amônia, são bases fracas. A dissolução da amônia em água leva ao seguinte equilíbrio.



A dissolução da metilamina em água provoca um equilíbrio semelhante.



Podemos relacionar, outra vez, a basicidade destas substâncias à força dos respectivos ácidos conjugados. O ácido conjugado da amônia é o íon amônio, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. O pK<sub>a</sub> do íon amônio é 9,2. O ácido conjugado da metilamina é o íon CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Este íon, chamado o íon metilamônio, tem pK<sub>a</sub> = 10,6. Uma vez que o ácido conjugado da metilamina é um ácido mais fraco que o ácido conjugado da amônia, podemos concluir que a metilamina é base mais forte que a amônia.

#### PROBLEMA 3.7

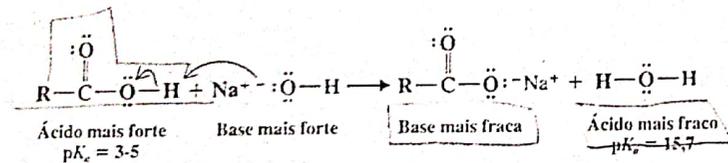
O pK<sub>a</sub> do íon anilínio (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) é igual a 4,6. Decida, com base nesta informação, se a anilina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) é uma base mais forte ou mais fraca que a metilamina.

### 3.6 PREVISÃO DO RESULTADO DE REAÇÕES ÁCIDO-BASE

A Tabela 3.1 apresenta os valores aproximados do  $pK_a$  de uma gama de compostos representativos. Embora não se espere que você guarde de memória todos os valores de  $pK_a$ , da Tabela 3.1, é um bom conselho começar a ter idéia da ordem geral de acidez e de basicidade de alguns ácidos e bases comuns. Os exemplos que aparecem na Tabela 3.1 são representativos das respectivas classes ou grupos funcionais. Por exemplo, o ácido acético tem o  $pK_a = 4,75$  e os ácidos carboxílicos têm, em geral, os valores do  $pK_a$  nas vizinhanças deste valor (no intervalo  $pK_a = 3-5$ ). O álcool etílico aparece como exemplo de álcool, e os álcoois têm, em geral, os valores de  $pK_a$  próximos do valor do álcool etílico (no intervalo  $pK_a = 15-18$ ) e assim sucessivamente. (Existem exceções, como é natural, e as conheceremos à medida que formos avançando.)

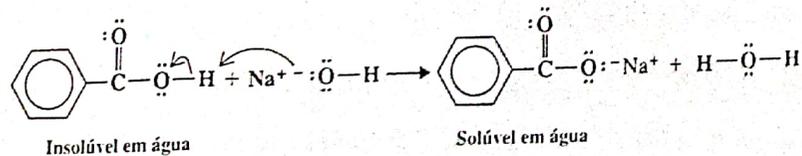
Sabendo a escala relativa de acidez dos ácidos comuns, você poderá prever se uma reação ácido-base ocorrerá ou não conforme for escrita. O princípio geral a aplicar é: as reações ácido-base sempre favorecem a formação do ácido mais fraco e da base mais fraca. A razão deste princípio está no fato de o resultado da reação ácido-base ser determinado pela posição de um equilíbrio. As reações ácido-base, por isso, são reações sob controle do equilíbrio, e estas reações sob controle do equilíbrio sempre favorecem a formação das espécies mais estáveis (que têm a energia potencial mais baixa). Os ácidos mais fracos e as bases mais fracas são mais estáveis (têm energia potencial mais baixa) que os ácidos mais fortes e as bases mais fortes.

Adotando este princípio, podemos prever que um ácido carboxílico ( $RCO_2H$ ) reagirá, da seguinte maneira, com o NaOH aquoso, pois a reação levará à formação do ácido mais fraco ( $H_2O$ ) e da base mais fraca ( $RCO_2^-$ ).

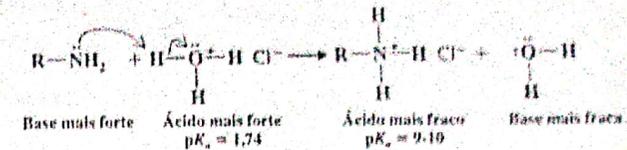


Em virtude da grande diferença entre os valores dos  $pK_a$  dos dois ácidos, a posição do equilíbrio será muito favorável à formação dos produtos. Nestas circunstâncias, representamos comumente a reação com uma seta num só sentido, embora a reação atinja um estado de equilíbrio.

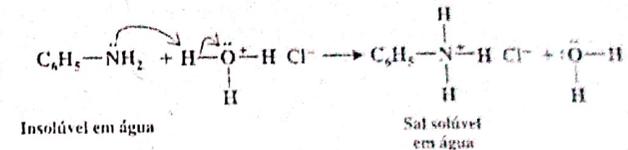
Embora o ácido acético e outros ácidos carboxílicos que têm menos do que cinco átomos de carbono sejam solúveis em água, muitos outros ácidos carboxílicos com pesos moleculares mais elevados não são apreciavelmente solúveis em água. Graças à acidez, porém, os ácidos carboxílicos insolúveis em água dissolvem-se no hidróxido de sódio aquoso: a dissolução ocorre pela reação que leva à formação dos sais de sódio solúveis em água.



Podemos também prever que uma amina irá reagir com o ácido clorídrico aquecido da seguinte maneira:

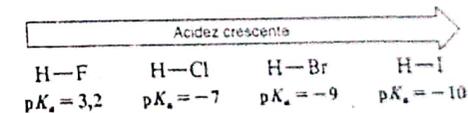


Embora a metilamina e a maioria das aminas de baixo peso molecular sejam muito solúveis em água, as aminas de peso molecular mais elevado, como a anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) são limitadamente solúveis em água. Porém, estas aminas insolúveis em água dissolvem-se facilmente no ácido clorídrico, pois as reações ácido-base as convertem em sais solúveis.



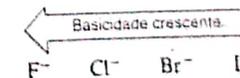
### 3.7 A RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E ACIDEZ

A força de um ácido depende do grau em que um próton pode ser separado do ácido e transferido para uma base. A remoção de um próton envolve o rompimento de uma ligação do próton e envolve a formação da base conjugada, eletricamente mais negativa. Quando se comparam os compostos numa coluna vertical da tabela periódica, a força da ligação com o próton é o efeito dominante. A acidez dos haletos de hidrogênio proporciona bom exemplo:

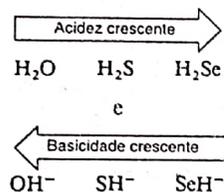


A acidez aumenta à medida que se desce na coluna vertical: O  $H-F$  é o ácido mais fraco e o  $H-I$ , o ácido mais forte. O fator importante é a força da ligação  $H-X$ , pois quanto mais forte a ligação, mais fraco o ácido. A ligação  $H-F$  é de longe a mais forte e a ligação  $H-I$ , a mais fraca.

Uma vez que o  $HI$ , o  $HBr$  e o  $HCl$  são ácidos muito fortes, as respectivas bases conjugadas ( $I^-$ ,  $Br^-$  e  $Cl^-$ ) são todas bases muito fracas. O íon fluoreto é consideravelmente mais básico. De maneira geral, a basicidade dos íons haleto aumenta da seguinte maneira:

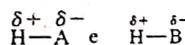


Vemos a mesma tendência de acidez e basicidade em outras colunas verticais da tabela periódica. Consideremos, por exemplo, a coluna encabeçada pelo oxigênio:



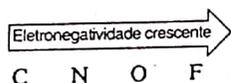
Neste caso, a ligação mais forte é a ligação O—H e a  $H_2O$  é o ácido mais fraco; a ligação mais fraca é a ligação Se—H e o  $H_2Se$ , o ácido mais forte.

Quando se comparam os compostos na mesma fila horizontal da tabela periódica, as ligações têm, aproximadamente, a mesma força e o fator dominante é a eletronegatividade do átomo ligado ao hidrogênio. A eletronegatividade deste átomo afeta a acidez de duas maneiras inter-relacionadas. Afeta a polaridade da ligação com o próton e afeta a estabilidade relativa do ânion (base conjugada) que se forma quando há perda do próton. Comparemos dois ácidos hipotéticos, H—A e H—B.

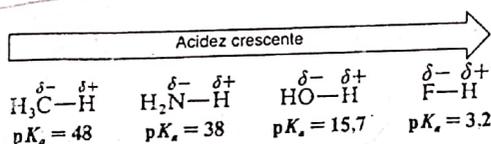


Imaginemos que A seja mais eletronegativo que B. A maior eletronegatividade de A fará o átomo A ficar mais negativo que o átomo B e o hidrogênio (próton) de H—A será mais positivo que o de H—B. O próton de H—A, por isto, será ligado menos fortemente, e será mais facilmente separado e transferido para uma base. A maior eletronegatividade de A significará, também, que o átomo A adquirirá uma carga negativa mais facilmente que B e que o ânion  $A^-$  será mais estável que o ânion  $B^-$ . O ácido H—A, portanto, será o mais forte.

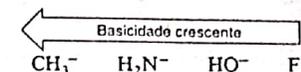
Podemos ver um exemplo deste efeito, se compararmos a acidez dos compostos  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  e  $HF$ . Estes compostos são todos hidretos de elementos da primeira fila, e a eletronegatividade aumenta ao longo da fila da tabela periódica da esquerda para a direita (ver a Tabela 1.2).



Uma vez que o flúor é o mais eletronegativo, a ligação no H—F é a mais polarizada e o próton no H—F o mais positivo. Então o H-F perde o próton com maior facilidade e é o composto mais ácido:



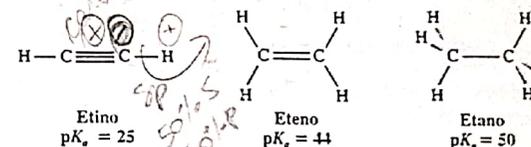
Em virtude de o H—F ser o ácido mais forte, a sua base conjugada, o íon fluoreto ( $F^-$ ) será a base mais fraca. O flúor é o átomo mais eletronegativo e acomoda, com maior facilidade a carga negativa.



O íon metaneto ( $CH_3^-$ ) é o ânion menos estável dos quatro, pois o carbono, o elemento menos eletronegativo, é o menos capaz de aceitar a carga negativa. O íon metaneto, portanto, é a base mais forte. [O íon metaneto, um carbânion, e o íon amideto ( $NH_2^-$ ) são bases extremamente fortes pois são as bases conjugadas de ácidos extremamente fracos. Discutiremos, na Seção 3.13, algumas aplicações dessas poderosas bases.]

### 3.7A O Efeito da Hibridização

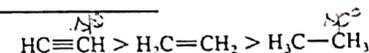
Os prótons do etino são mais ácidos que os do eteno, e os deste são mais ácidos, por sua vez, que os do etano.



Podemos explicar esta ordem de acidez pelo estado de hibridização do carbono em cada composto. Os elétrons nos orbitais 2s têm energia mais baixa que os nos orbitais 2p, pois os elétrons nos orbitais 2s tendem, em média, a estar muito mais perto do núcleo que os elétrons nos orbitais 2p. (De fato, consideremos as formas dos orbitais: os orbitais 2s são esféricos e centrados no núcleo; os orbitais 2p têm lobos de um e outro lado do núcleo e estendem-se bastante no espaço.) Com orbitais híbridos, portanto, os elétrons do ânion terão, em média energia mais baixa, e o ânion será mais estável, se for mais acentuado o seu caráter s. Os orbitais sp das ligações C—H no etino têm 50% de caráter s (pois provêm da combinação de um orbital s com um orbital p), no eteno os orbitais  $sp^2$  têm 33,3% de caráter s, enquanto no etano os orbitais  $sp^3$  têm apenas 25% de caráter s. Isto quer dizer, na realidade, que os átomos de carbono sp no etino agem como se fossem os mais eletronegativos em comparação com os átomos de carbono  $sp^3$  do etano. (Não se esqueça: a eletronegatividade mede a capacidade de um átomo manter elétrons de ligação nas vizinhanças de um núcleo e há maior estabilidade se os elétrons estiverem mais próximos do núcleo.)

Podemos ver, agora, como a ordem da acidez relativa do etino, eteno e etano acompanha a eletronegatividade efetiva do átomo de carbono em cada composto:

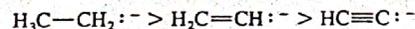
#### Acidez Relativa dos Hidrocarbonetos



O átomo de carbono hibridizado em sp do etino sendo o mais eletronegativo, polariza em maior grau as suas ligações C—H e faz os seus hidrogênios serem os mais positivos. Por

isso, o etino cede um próton para uma base com maior facilidade. Da mesma forma, o fon etineto é a base mais fraca, pois o carbono mais eletronegativo do etino tem maior capacidade de estabilizar a carga negativa.

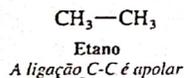
#### Basicidade Relativa dos Carbânions



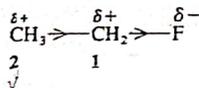
Repare que a explicação, deste caso, é a mesma que se expôs para a acidez relativa do HF, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e CH<sub>4</sub>.

### 3.7B Os Efeitos Indutivos

A ligação carbono-carbono no etano<sup>6</sup> é inteiramente apolar, pois em cada extremidade da ligação estão dois grupos metila equivalentes.



Este não é o caso, porém, com o fluoreto de etila.



Uma extremidade da ligação, a que está mais perto do átomo de flúor, é mais positiva que a outra. Esta polarização da ligação carbono-carbono é consequência da capacidade intrínseca de atração dos elétrons, possuída pelo flúor (em virtude da sua eletronegatividade), que se transmite *através do espaço e através das ligações da molécula*. Os químicos denominam este tipo de efeito de efeito indutivo. O efeito indutivo, neste caso, é de atração de elétron (ou recolhimento de elétron), mas veremos adiante que os efeitos indutivos podem também propiciar a liberação de elétrons. *Os efeitos indutivos se enfraquecem continuamente, à medida que a distância ao substituinte aumenta.* Neste caso, a carga positiva que o flúor atribui ao C-1 é maior do que a atribuída ao C-2, pois o flúor está mais perto do C-1.

A transmissão do efeito através das ligações, é consequência de a polarização de uma ligação provocar a polarização de ligação adjacente. No fluoreto de etila, a ligação C-F está polarizada (C-1 fica positivo, pois o átomo de flúor, muito eletronegativo, atrai para perto de si os elétrons que compartilha com o C-1). A ligação C-C fica também polarizada, pois o C-1 positivamente carregado atrai para suas proximidades os elétrons que está compartilhando com o C-2. A carga positiva no C-2, porém, é menor do que a no C-1. (Embora os átomos de hidrogênio no C-2 fiquem ligeiramente positivos, pois as ligações C—H ficam levemente polarizadas pela carga positiva no C-2.)

A transmissão do efeito através do espaço é o modo mais importante de transmissão; é consequência de efeitos eletrostáticos simples. Neste caso, como a extremidade positiva do dipolo C—F está mais perto do C-2, há atração de elétrons para as vizinhanças do C-2 e o C-2 fica positivo, e assim sucessivamente.

### 3.8 RELAÇÃO ENTRE A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO E A VARIAÇÃO DE ENERGIA LIVRE PADRÃO, $\Delta G^\circ$

Há importante relação entre a constante de equilíbrio e a variação da energia livre padrão\* ( $\Delta G^\circ$ ) da reação.

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K_{eq}$$

$R$  é a constante dos gases, igual a 1,987 cal K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>;  $T$  a temperatura absoluta em kelvins (K).

É fácil mostrar, com esta equação, que um valor negativo de  $\Delta G^\circ$  está associado às reações que favorecem a formação dos produtos no estado de equilíbrio, e nas quais a constante de equilíbrio é maior do que 1. As reações com  $\Delta G^\circ$  mais negativo que cerca de -3 kcal mol<sup>-1</sup> são reações *completas*, significando que a quase totalidade dos reagentes (> 99%) é convertida nos produtos, ao ser atingido o equilíbrio. Inversamente, um valor positivo de  $\Delta G^\circ$  está associado às reações em que a formação dos produtos, no equilíbrio, é desfavorável e nas quais a constante de equilíbrio é menor do que 1. Uma vez que  $K_{eq}$  é uma constante de equilíbrio, está relacionada, da mesma maneira, a  $\Delta G^\circ$ .

A variação de energia livre ( $\Delta G^\circ$ ) tem duas parcelas, a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e a variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ). A relação entre essas três grandezas termodinâmicas é

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Já vimos (Seção 1.9), que  $\Delta H^\circ$  está associada às modificações das ligações que ocorrem na reação. Quando se formarem, coletivamente, ligações mais fortes nos produtos do que nos reagentes, então  $\Delta H^\circ$  é negativa (isto é, a reação é *exotérmica*). Se o inverso for verdadeiro, então  $\Delta H^\circ$  é positiva (a reação é *endotérmica*). Um valor negativo de  $\Delta H^\circ$  contribui, portanto, para fazer  $\Delta G^\circ$  negativa e, assim sendo, favorece a formação dos produtos. Na ionização de um ácido, quanto menos positivo ou mais negativo for o valor do  $\Delta H^\circ$ , mais forte será o ácido.

As variações de entropia têm a ver com as *variações na ordem relativa de um sistema*. Quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. Portanto, uma variação de entropia positiva (+  $\Delta S^\circ$ ) está sempre associada à mudança de um sistema mais ordenado para um sistema menos ordenado. Uma variação negativa de entropia (-  $\Delta S^\circ$ ) acompanha o processo inverso. Na equação  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , a parcela da variação de entropia (multiplicada por  $T$ ) está precedida pelo sinal negativo; isto quer dizer que *uma variação positiva de entropia (da ordem para a desordem) faz uma contribuição negativa a  $\Delta G^\circ$  e é energeticamente favorável à formação dos produtos.*

Em muitas reações nas quais o número de moléculas dos produtos é igual ao número de moléculas dos reagentes (por exemplo, duas moléculas reagem para produzir duas moléculas), a variação de entropia será pequena. Isto quer dizer que, exceto nas temperaturas elevadas (quando a parcela  $T\Delta S^\circ$  é grande mesmo se  $\Delta S^\circ$  for pequena), é o valor de  $\Delta H^\circ$  que determinará se a formação dos produtos será ou não favorecida. Se  $\Delta H^\circ$  for grande e nega-

\*Na variação de energia livre padrão ( $\Delta G^\circ$ ) os produtos e reagentes estão nos estados padrões (1 atm de pressão para um gás e 1 M em solução). A variação de energia livre é também chamada variação de energia livre de Gibbs, em homenagem às contribuições termodinâmicas de J. Willard Gibbs, professor de física-matemática da Universidade de Yale, de 1871 até a virada do século. Gibbs está entre os maiores cientistas dos Estados Unidos da América.

tiva (a reação é exotérmica), então a reação favorecerá a formação dos produtos no equilíbrio. Se  $\Delta H^\circ$  for positiva (se a reação for endotérmica), então a formação dos produtos será desfavorável.

**PROBLEMA 3.8**

Em cada uma das reações seguintes, diga se a variação de entropia  $\Delta S^\circ$  será positiva, negativa ou aproximadamente nula. (Admita que as reações ocorram em fase gasosa.)

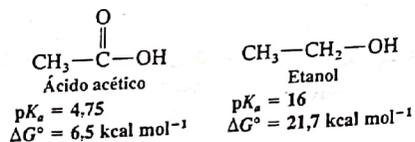
- (a)  $A + B \rightarrow C$
- (b)  $A + B \rightarrow C + D$
- (c)  $A \rightarrow B + C$

**PROBLEMA 3.9**

(a) Qual o valor de  $\Delta G^\circ$  de uma reação que tem  $K_{eq} = 1$ ? (b) E se a reação tiver  $K_{eq} = 10$ ? (A variação de  $\Delta G^\circ$  necessária para provocar um aumento de dez vezes na constante de equilíbrio é um valor que vale a pena memorizar.) (c) Admita que a variação de entropia, nessa reação, seja desprezível (ou nula); qual a variação de  $\Delta H^\circ$  necessária para se ter um aumento de dez vezes na constante de equilíbrio?

### 3.9 A ACIDEZ DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Os ácidos carboxílicos e os álcoois são ácidos fracos. A maioria dos ácidos carboxílicos, porém, é muito mais ácida que os álcoois correspondentes. Os ácidos carboxílicos não substituídos têm  $pK_a$ , no intervalo de 3 a 5; os álcoois têm  $pK_a$ , no intervalo de 15 a 18. Consideremos, como exemplos, dois compostos com aproximadamente as mesmas proporções moleculares, porém com acidez muito diferentes: o ácido acético e o etanol.



Pelo  $pK_a$  do ácido acético ( $pK_a = 4,75$ ) pode-se calcular (Seção 3.8) que a variação de energia livre da ionização do ácido acético é positiva e igual a  $6,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Para o etanol ( $pK_a = 16$ ), a variação de energia livre da ionização é muito maior e igual a  $21,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Estes valores (ver Fig. 3.1) mostram que, embora os dois compostos sejam ambos ácidos fracos, o etanol é um ácido muito mais fraco que o ácido acético.

Como se explica a acidez maior dos ácidos carboxílicos diante da acidez dos álcoois? Propuseram-se duas explicações, uma baseada nos efeitos provocados pela teoria da ressonância (chamados, por isto, de efeitos de ressonância) e outra baseada nos efeitos indutivos (Seção 3.7B). Embora ambos efeitos contribuam para a acidez mais elevada dos ácidos carboxílicos, ainda não foi resolvida a questão sobre qual dos dois é o mais importante.

### 3.9A Explicação Baseada nos Efeitos de Ressonância

Durante muitos anos, a maior acidez dos ácidos carboxílicos foi atribuída, principalmente, à estabilização, pela ressonância, do íon carboxilato. Esta explicação invoca um princí-

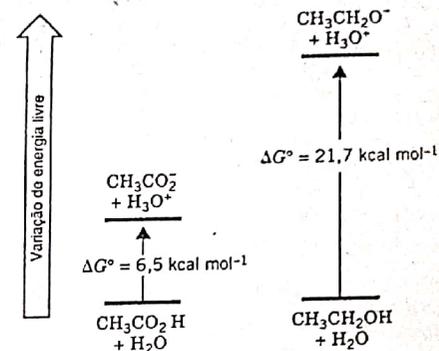


Fig. 3.1 Diagrama onde se comparam as variações de energia livre que acompanham a ionização do ácido acético e do etanol. O etanol tem uma variação de energia livre positiva maior e é um ácido mais fraco pois a sua ionização é menos favorecida.

pio da teoria da ressonância (Seção 1.8) que afirma que as moléculas ou os íons são estabilizados por ressonância, especialmente quando a molécula ou o íon puder ser representado por duas ou mais estruturas ressonantes equivalentes (isto é, por estruturas ressonantes com a mesma estabilidade).

É possível escrever duas estruturas ressonantes para um ácido carboxílico e duas outras para os seus ânions (Fig. 3.2) e pode-se admitir que a estabilização por ressonância do ânion é a maior, pois as estruturas ressonantes do ânion são equivalentes e nelas não ocorre a

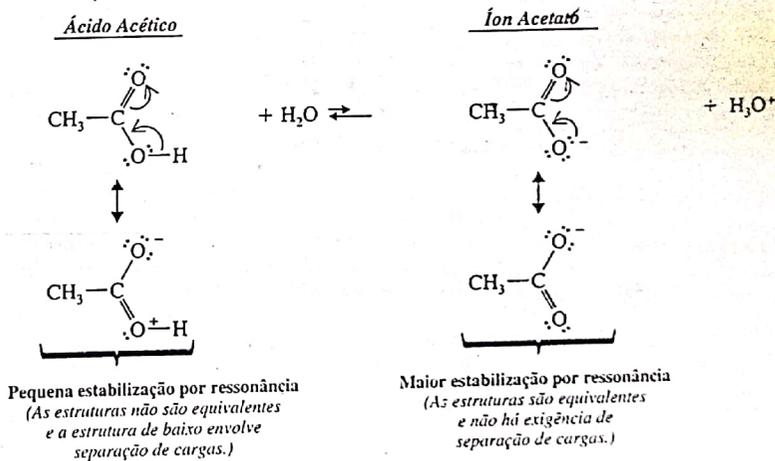
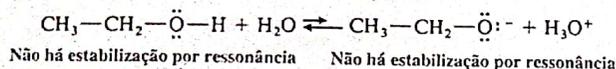


Fig. 3.2 As duas estruturas ressonantes que se podem escrever para o ácido acético e as outras duas do íon acetato. De acordo com a explicação da maior acidez do ácido acético, pela teoria da ressonância, as estruturas ressonantes do íon acetato proporcionam maior estabilização por ressonância e reduzem a variação positiva da energia livre de ionização.

separação de cargas opostas. [A separação de cargas opostas exige energia, e admite-se que as estruturas de ressonância que têm cargas separadas são menos importantes, para a estabilidade, que as estruturas que não têm cargas separadas (Seção 12.5).] A maior estabilização do ânion de um ácido carboxílico (em relação ao próprio ácido) abaixa a energia livre do ânion e diminui, assim, a variação positiva de energia livre necessária à ionização. Lembre-se: *qualquer fator que faça a variação de energia livre da ionização de um ácido menos positiva (ou mais negativa) contribui para o ácido ser mais forte* (Seção 3.8).

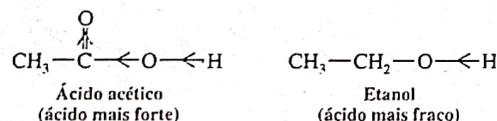
Não há estruturas ressonantes de estabilização para um álcool ou para o seu ânion.



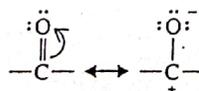
A variação de energia livre positiva na ionização de um álcool não se reduz pela estabilização por ressonância e isto explica a razão de a variação de energia livre ser muito maior do que no caso de um ácido carboxílico. Assim, um álcool é muito menos ácido que um ácido carboxílico.

### 3.9B Explicação Baseada nos Efeitos Indutivos

Em 1986 foi proposta outra explicação sobre a maior acidez dos ácidos carboxílicos, afirmando que a estabilização do ânion do ácido carboxílico, pela ressonância, é um fator relativamente secundário na explicação do fenômeno. [A ressonância, porém, explica outras propriedades dos derivados do ácido (ver Problema 3.10), e esta questão não foi posta em dúvida.] De acordo com esta nova explicação, o fator mais importante para explicar a acidez dos ácidos carboxílicos é o *efeito indutivo do grupo carbonila* do ácido.\* A fim de entender a explicação baseada nos efeitos indutivos, consideremos os mesmos dois compostos vistos anteriormente.



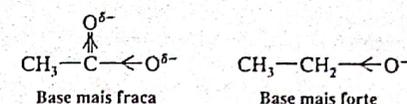
Nos dois compostos, a ligação O—H está muito polarizada, em virtude da maior eletronegatividade do átomo de oxigênio. A chave da explicação da acidez muito maior do ácido acético é o poderoso efeito indutivo de atração de elétrons do grupo carbonila (grupo C=O), comparado ao efeito do grupo CH<sub>3</sub> na posição correspondente do etano. O grupo carbonila é um grupo muito polarizado; o carbono do grupo carbonila suporta uma grande carga positiva pois a *segunda estrutura de ressonância, na figura abaixo, parece ser o contribuidor mais importante ao híbrido geral de ressonância*. Em outras palavras, o grupo carbonila deve ter uma forte semelhança com a segunda estrutura a seguir.



Estruturas de ressonância para o grupo carbonila

\*Ver M. R. Siggel e T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4360-4362 e M. R. F. Siggel, A. R. Streitwieser, Jr e T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8022-8028.

Em virtude de o átomo de carbono do grupo carbonila do ácido acético suportar uma grande carga positiva, associa o seu efeito indutivo de atração de elétrons ao do átomo de oxigênio do grupo hidroxila que está ligado a ele; *estes dois efeitos combinados fazem com que o próton da hidroxila seja muito mais positivo que o próton do álcool*. Esta carga positiva maior, no próton do ácido carboxílico, explica a razão de o próton se separar com mais facilidade. Este efeito indutivo de atração de elétrons, provocado pelo grupo carbonila também estabiliza o íon acetato que se forma a partir do ácido acético, e então o íon acetato é uma base mais fraca que o íon etóxido.



O carbono do grupo CH<sub>2</sub> do etanol, diferentemente, tem efeito desprezível sobre o álcool ou seu ânion.

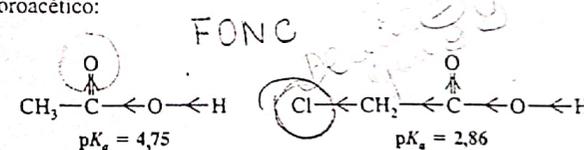
G. W. Wheland, que há muitos anos formulou a explicação da ressonância para a maior acidez dos ácidos carboxílicos, reconheceu que o efeito indutivo do grupo carbonila poderia ser importante, e percebeu que a decisão sobre qual o efeito mais importante, o da ressonância ou o indutivo, seria difícil. Até hoje esta dificuldade persiste. Ainda está em curso vigoroso e interessante debate sobre a importância relativa dos dois efeitos.\*

#### PROBLEMA 3.10

A teoria da ressonância pode ou não proporcionar a melhor explicação sobre a acidez dos ácidos carboxílicos. Certamente, porém, oferece uma explicação apropriada para dois fatores intimamente relacionados: os comprimentos das ligações carbono-oxigênio no íon acetato são iguais e os dois oxigênios do íon acetato suportam cargas negativas iguais. Elabore a explicação da ressonância para estes dois fenômenos.

### 3.9C Efeitos Indutivos em Outros Grupos

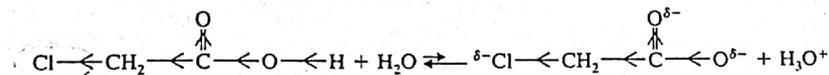
O efeito fortificador do caráter ácido de outros grupos que atraem elétrons (diferentes do grupo carbonila) pode ser evidenciado pela comparação entre a acidez do ácido acético e a do ácido cloroacético:



A maior acidez do ácido cloroacético pode ser atribuída, em parte, ao efeito indutivo atrator extra do átomo de cloro eletronegativo. Superpondo o seu efeito indutivo ao do grupo carbonila e ao do oxigênio, o cloro faz com que o próton da hidroxila do ácido cloroacético

\*Recentemente foi posta em dúvida a explicação sobre a maior importância dos efeitos indutivos. Quem estiver interessado em acompanhar este debate deve consultar o seguinte artigo e as respectivas referências: F. G. Bordwell e A. V. Satish, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 8885-8889.

seja mais positivo que o do ácido acético. Também estabiliza o íon cloroacetato que se forma quando há perda do próton e *dispersão da carga negativa do íon*.



No íon cloroacetato, a carga negativa está mais espalhada, pois em parte reside no átomo de cloro. A dispersão da carga sempre faz mais estável uma espécie e, como já vimos em diversas circunstâncias, **qualquer fator que estabiliza a base conjugada de um ácido aumenta a força do ácido**. (Na Seção 3.10, veremos que as variações de entropia no solvente são também importantes para explicar a maior acidez do ácido cloroacético.)

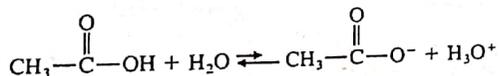
### PROBLEMA 3.11

Qual entre os seguintes, seria o ácido mais forte? Explique o raciocínio em cada circunstância.

- (a)  $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$  ou  $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$       (c)  $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$  ou  $\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{H}$   
 (b)  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$  ou  $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{H}$       (d)  $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$  ou  $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CO}_2\text{H}$

## 3.10 O EFEITO DO SOLVENTE SOBRE A ACIDEZ

Na ausência de um solvente (isto é, em fase gasosa), quase todos os ácidos são muito mais fracos que em solução. Na fase gasosa, por exemplo, estima-se que o ácido acético tenha o  $pK_a$  igual a 130 (e  $K_a$  aproximadamente igual a  $10^{-130}$ )! A razão deste efeito é a seguinte: quando uma molécula de ácido acético doa um próton a uma molécula de água, em fase gasosa, os íons que se formam são partículas com cargas opostas e que devem ser separadas.



Na ausência de um solvente a separação é difícil. Em solução, as moléculas do solvente envolvem os íons, isolando uns dos outros, estabilizando-os e tornando mais fácil a separação do que na fase gasosa.

Num solvente como a água, chamado **solvente prótico**, a solvatação pela ligação hidrogênio é importante (Seção 2.16C). Um **solvente prótico** é um solvente que tem um átomo de hidrogênio ligado a um elemento fortemente eletronegativo, como o oxigênio ou o nitrogênio. As moléculas de um solvente prótico, portanto, podem formar ligações hidrogênio com os pares de elétrons não compartilhados dos átomos de oxigênio (ou de nitrogênio) de um ácido e da respectiva base conjugada, mas não podem estabilizar igualmente os dois.

Consideremos, por exemplo, a ionização do ácido acético em solução aquosa. As moléculas de água solvatam o ácido não dissociado ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) e o seu ânion ( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ), formando com eles ligações hidrogênio (Seção 3.1A). Porém, a ligação hidrogênio com o  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  é muito mais forte do que com o  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , pois as moléculas de água são mais atraídas pela carga negativa. Esta solvatação diferencial, além disso, tem consequências importantes para a variação de entropia que acompanha a ionização. A solvatação de qualquer espécie diminui a entropia do solvente, pois as moléculas do solvente ficam muito mais ordenadas quando envolvem as moléculas do soluto. Em virtude de a solvatação do  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  ser mais intensa, as moléculas do solvente ficam mais ordenadas em torno deste íon. A

**Tabela 3.2** Parâmetros termodinâmicos da dissociação do ácido acético e do ácido cloroacético em  $\text{H}_2\text{O}$ , a  $25^\circ\text{C}$

ÁCIDO	$pK_a$	$\Delta G^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$-T\Delta S^\circ$ (kcal mol <sup>-1</sup> )
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4,75	+6,5	-0,1	+6,6
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2,86	+3,9	-1,1	+5,0

\*Tabela adaptada de J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3.ª ed., Wiley, New York, 1985, pág. 236.

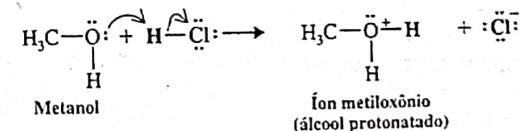
variação de entropia ( $\Delta S^\circ$ ) para a ionização do ácido acético é, portanto, negativa. Isto significa que a parcela  $-T\Delta S^\circ$  na equação  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , faz uma contribuição positiva a  $\Delta G^\circ$ , favorável à diminuição da acidez. Na realidade, como mostra a Tabela 3.2, a parcela  $-T\Delta S^\circ$  contribui mais para  $\Delta G^\circ$  que  $\Delta H^\circ$  e explica o fato de a variação de energia livre na ionização do ácido acético ser positiva (desfavorável).

Vimos na Seção 3.5B que o ácido cloroacético é um ácido mais forte que o ácido acético e atribuímos esta acidez mais acentuada à presença de átomo de cloro, atrator de elétrons. A Tabela 3.2 mostra-nos que  $\Delta H^\circ$  e  $-T\Delta S^\circ$  são mais favoráveis para a ionização do ácido cloroacético (o  $\Delta H^\circ$  é mais negativo por 10 kcal mol<sup>-1</sup> e o  $-T\Delta S^\circ$  é menos positivo por 1,6 kcal mol<sup>-1</sup>). A contribuição maior pertence, evidentemente, à parcela da entropia. Aparentemente, pela estabilização do ânion cloroacetato, o átomo de cloro faz com que o íon cloroacetato seja menos propenso a provocar o ordenamento do solvente, pois tem menor necessidade de estabilização através do solvente.

## 3.11 COMPOSTOS ORGÂNICOS COMO BASES

Se um composto orgânico contiver um átomo com um par de elétrons não compartilhado, o composto é uma base em potencial. Vimos, na Seção 3.5C, que os compostos com um par de elétrons não compartilhados, num átomo de nitrogênio (nas aminas, por exemplo), atuam como bases. Consideremos agora diversos exemplos em que os compostos orgânicos com um par de elétrons não compartilhados num átomo de oxigênio atuam da mesma forma.

A dissolução do HCl gasoso em metanol provoca uma reação ácido-base muito semelhante à que ocorre com a água (Seção 3.2A).



O ácido conjugado do álcool é denominado, muitas vezes, **álcool protonatado**, embora sua denominação mais formal seja **íon alquiloxonônio**.

Os álcoois, em geral, sofrem esta mesma reação quando são tratados por soluções de ácidos fortes, como HCl, HBr, HI ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

