

ÁCIDO-BASE

INTRODUÇÃO



MÓDULOS

Módulo 1

Revisão da teoria de ácidos de Arrhenius, Brönsted-Lowry e de Lewis. Estes conceitos foram abordados em Química Geral, iniciaremos com uma breve revisão.

e Você deve revisar os cálculos.

Um novo conceito será abordado: “pKa”

Módulo 2

Aspectos físico-químicos das reações ácido-base

Módulo 3

Fatores que influenciam na acidez

Revisar em Química Geral - Forças London, interações dipolo-dipolo, interações de van der Waal's. Ligação de hidrogênio. (pontes de H)



Módulo 1

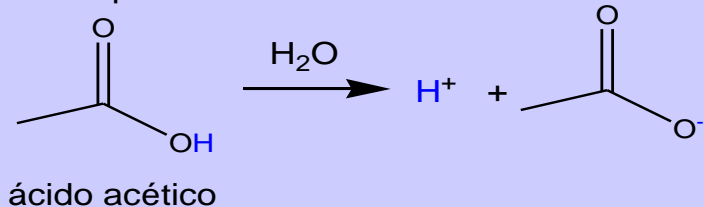
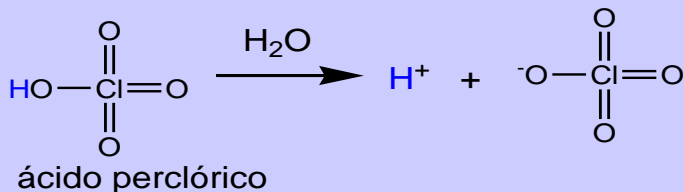
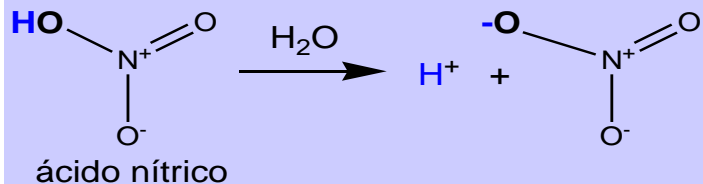
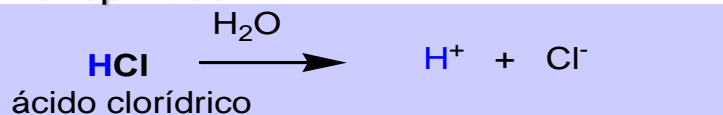
REVISÃO PRINCIPAIS TEORIAS

ISTO VOCE ESTUDOU EM QUÍMICA GERAL



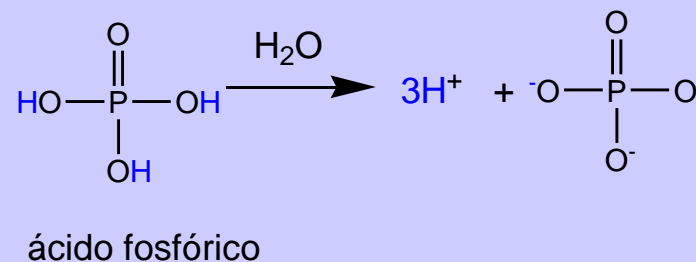
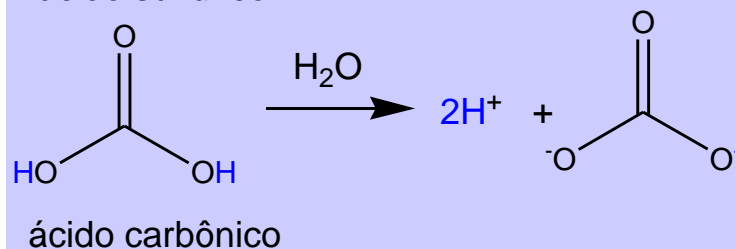
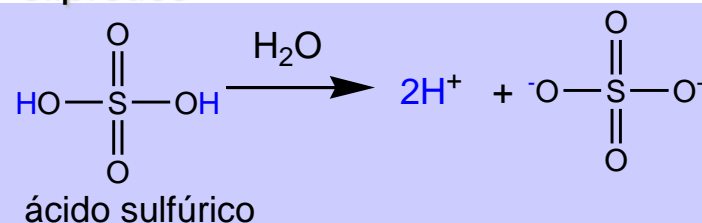
TEORIA DE ARRHENIUS (1887)

Monoprótico



ácidos : quando em solução aumentam a concentração de íons H^+

Poliprótico

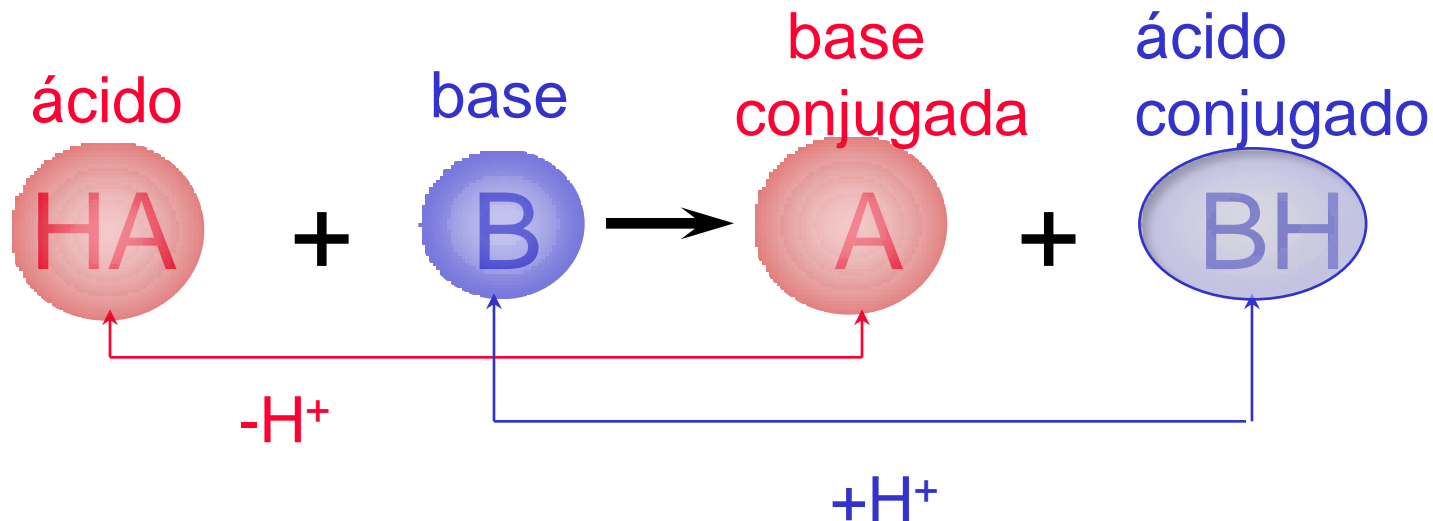


bases : quando em solução aumentam a concentração de ânions HO^-

ARRHENIUS

Substâncias neutras dissolvidas em água formam espécies carregadas "íons"
Dissociação Iônica ou Ionização em Solução

TEORIA DE BRONSTED-LOWRY (1923)

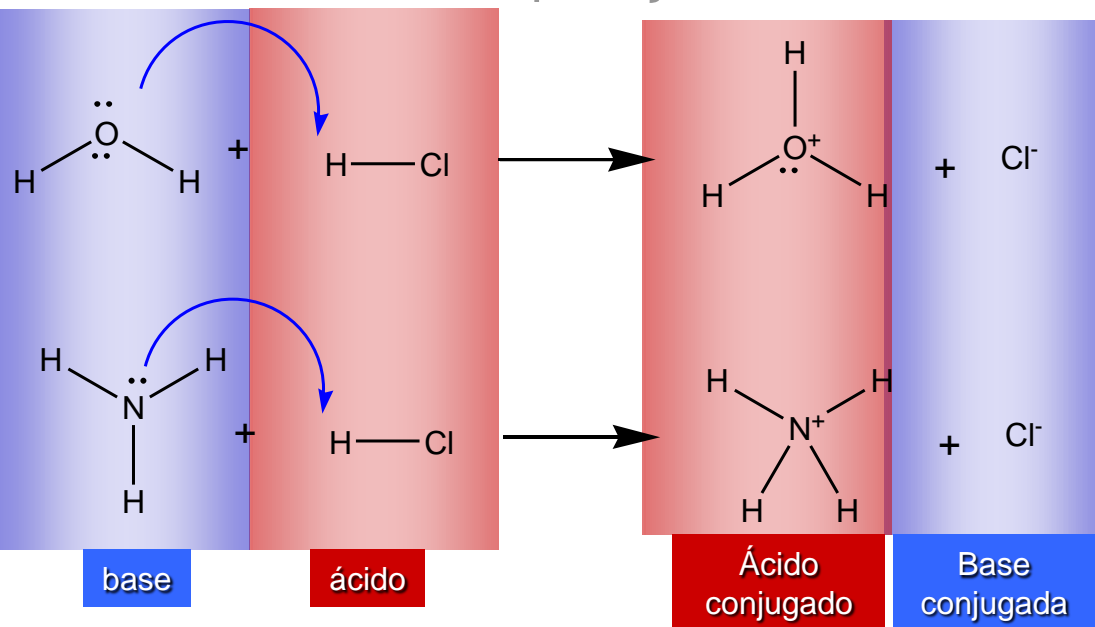


ácido = doador de próton
 base = receptor de próton

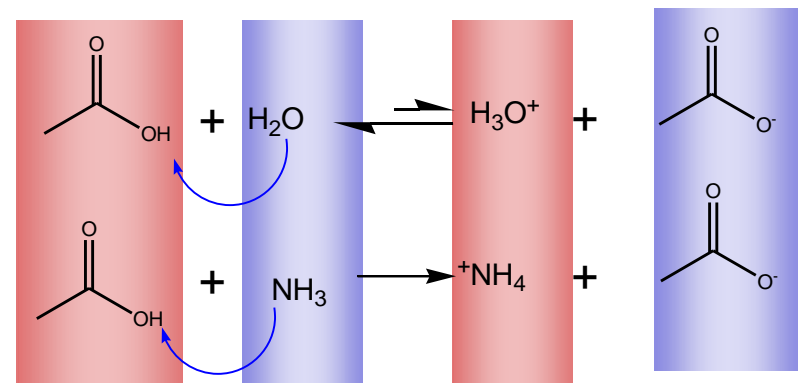
Definição em termos de próton, que é a única espécie ácida referida na Teoria de B.L.

TEORIA DE BRONSTED - LOWRY

Aplicação da teoria de Brønsted-Lowry (BL)



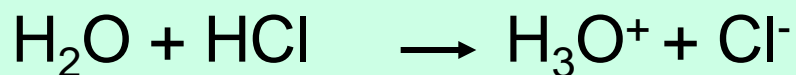
O ácido acético se dissocia em Água ou em amônia, porém a dissociação em amônia é completa, em água é parcial. Porque ?



Por convenção da IUPAC representamos por seta curva o movimento de elétrons

Anfótero

Água como Bases de BL :



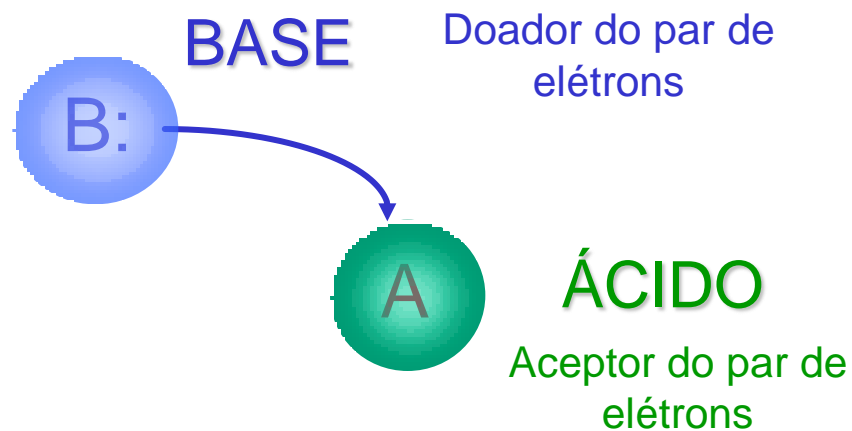
Água como Ácido de BL :



TEORIA ÁCIDO–BASE DE LEWIS (1923)

mais geral que a teoria de Brönsted

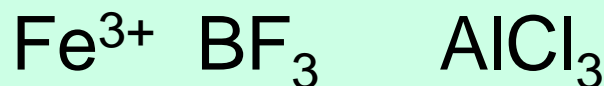
Substâncias Doadoras do par de elétrons são **base de Lewis** e asceptoras de par de elétrons são consideradas como **ácidos de Lewis**.



Por convenção da IUPAC representamos por uma seta curva o movimento de elétrons

exemplos

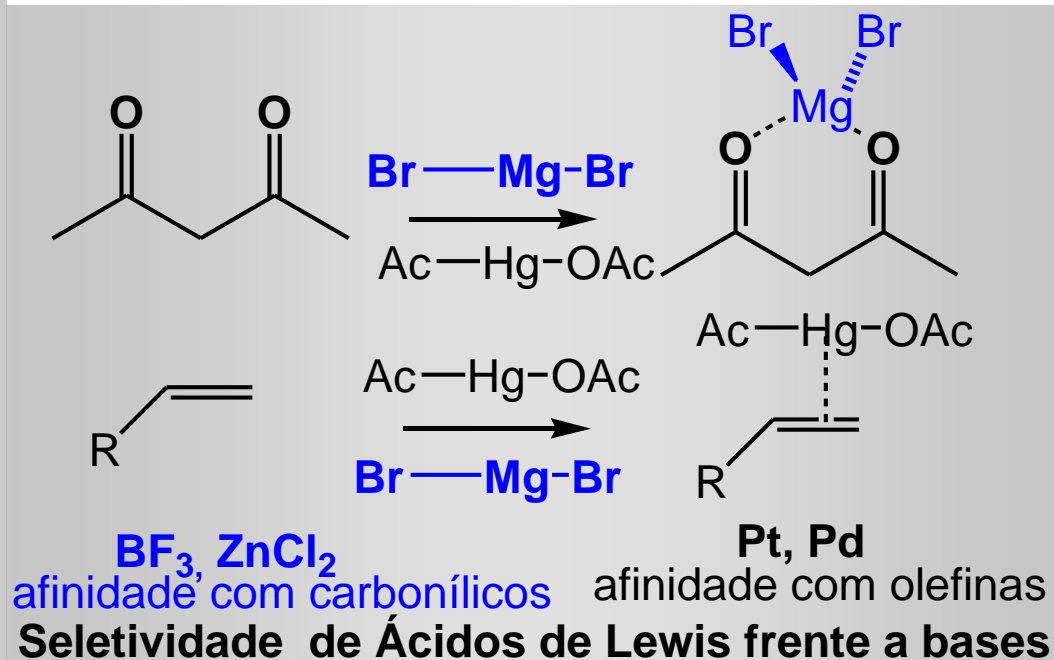
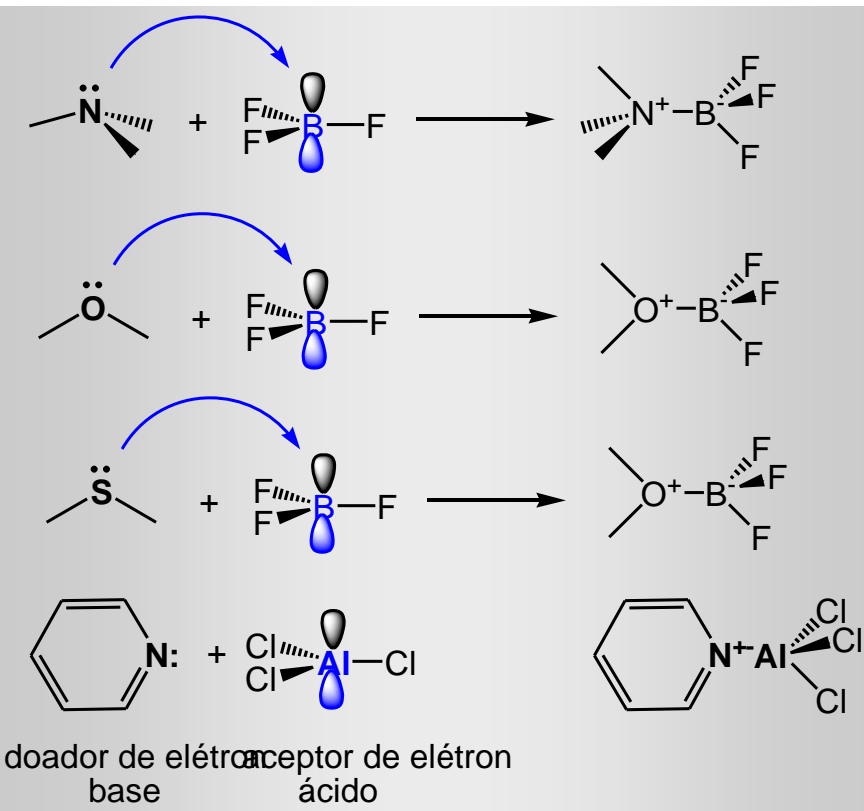
Ácidos de Lewis :



Bases de Lewis :



TEORIA ÁCIDO-BASE DE LEWIS (1923)



Exemplos

Teoria de Pearson

Bases de Lewis Moles

Bases de Lewis Duras

I⁻, Br⁻, H⁻, R₂S: RC=CR

F⁻, Cl⁻, HO⁻, H₂N⁻, OH₂

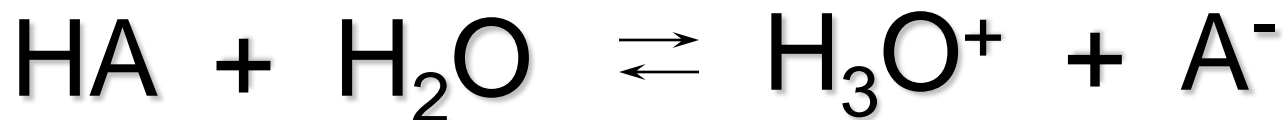
Módulo 2

pKa's e Força dos Ácidos

pK_a – aspectos físico-químicos das reações ácido-base.

DEFINIÇÃO DE pK_a

(Maneira de expressar a força de um ácido)



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

Você sempre deve saber qual é o K_a ?

pK_a

Compare com a Definição de pH

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

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

$$\% i = \frac{100}{1 + 10^{(\text{pK}_a - \text{pH})}}$$

Exemplo: O ácido tem pK_a = 5,2 qual o grau de ionização em solução a pH=6

$$\% = 100 / (1 + 10^{-0,8}) = 100 / (1 + 0,1585) = 86,3\%$$

Calcular: O AcOH a pH 6 estará 95% ionizado

ENERGIA LIVRE

(Maneira de expressar a força de um ácido)

$$\Delta G = - RT \ln K_a$$

$$\Delta G = - 2,3.RT.\log K_a$$

$$R=1,98 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$$

$$T=298 \text{ k}$$

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

$$\Delta G = - 1,36.\text{pK}_a$$

Correlação entre Energia livre e K_a
 $\Delta G \times E$

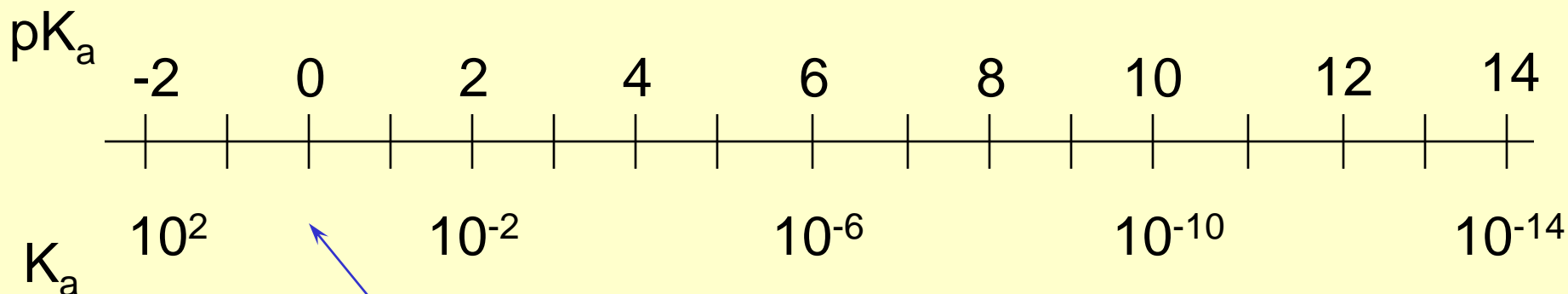


RELAÇÃO ENTRE pK_a and K_a

$$pK_a = -\log K_a$$

Ácidos fortes

Ácidos Fracos



Quanto menor o valor de pK_a
Mais forte o ácido

Usaremos pK_a para expressar a força dos ácidos.
Que é um simples número sem expoentes.

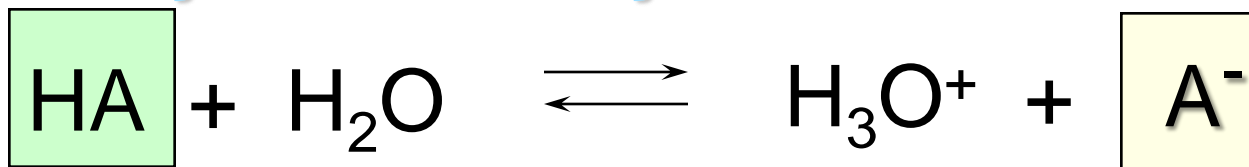
Módulo 3

AVALIAÇÃO DA FORÇA DO ÁCIDO

ESTABILIDADE DA BASE CONJUGADA



AVALIAÇÃO DA FORÇA DE UM ÁCIDO



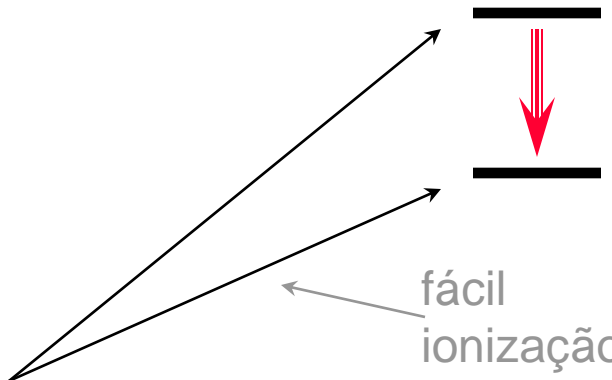
Em água os ácidos formam o íon hidrônio, a diferença é a base conjugada

A diferença entre um ácido forte e um ácido fraco é a estabilidade da base conjugada

A força do ácido depende da estabilidade da base conjugada

ENERGIA ↑

HA



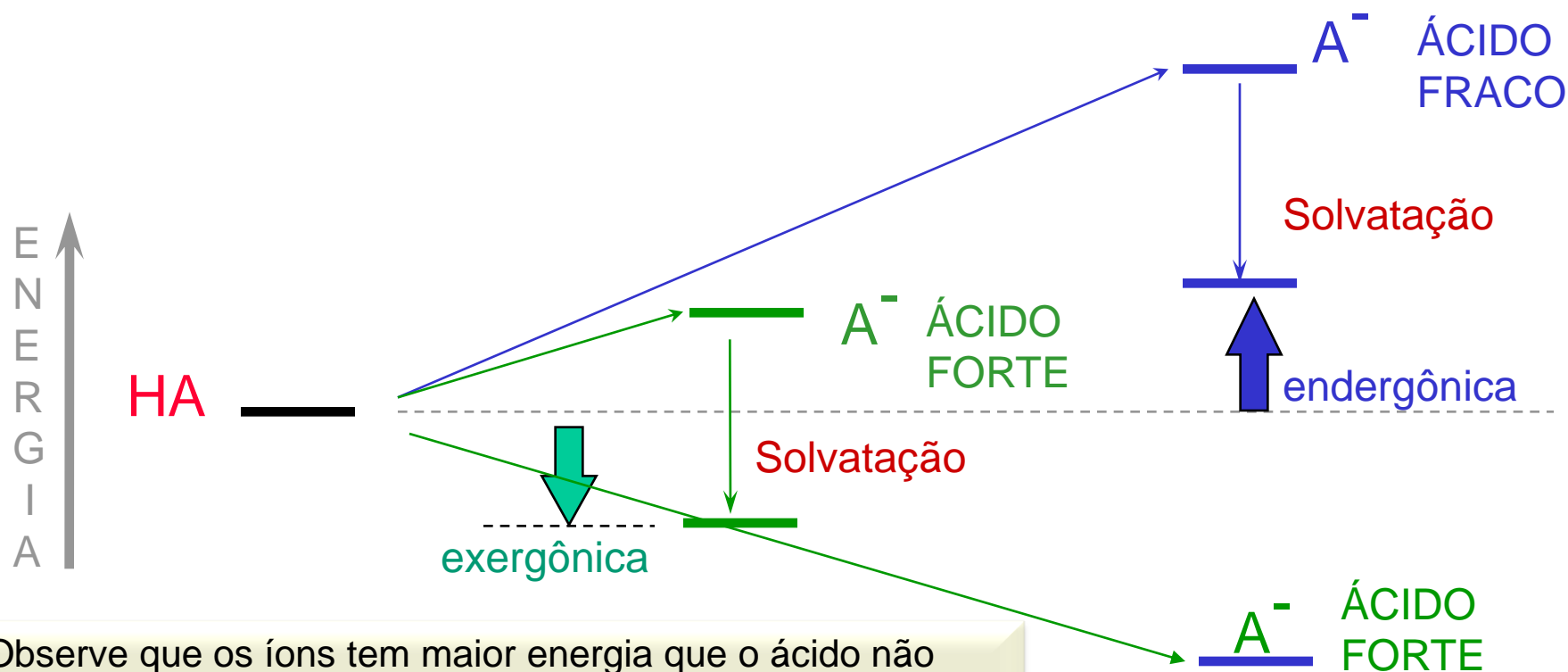
A⁻ ÁCIDO FRACO

Tem base conjugada forte (= alta Energia)

A⁻ ÁCIDO FORTE

Tem base conjugada fraca (= baixa Energia)

SOLVATAÇÃO SEGUIDA DE IONIZAÇÃO



Observe que os íons tem maior energia que o ácido não ionizado, mas a Solvatação envolvida no processo diminui a Energia do íon (ácido forte, processo exotérmico).

Observe que ΔG é **exergônica** ou **endergônica**.
Quando usamos ΔH indicamos **exotérmica** ou **endotérmica**.

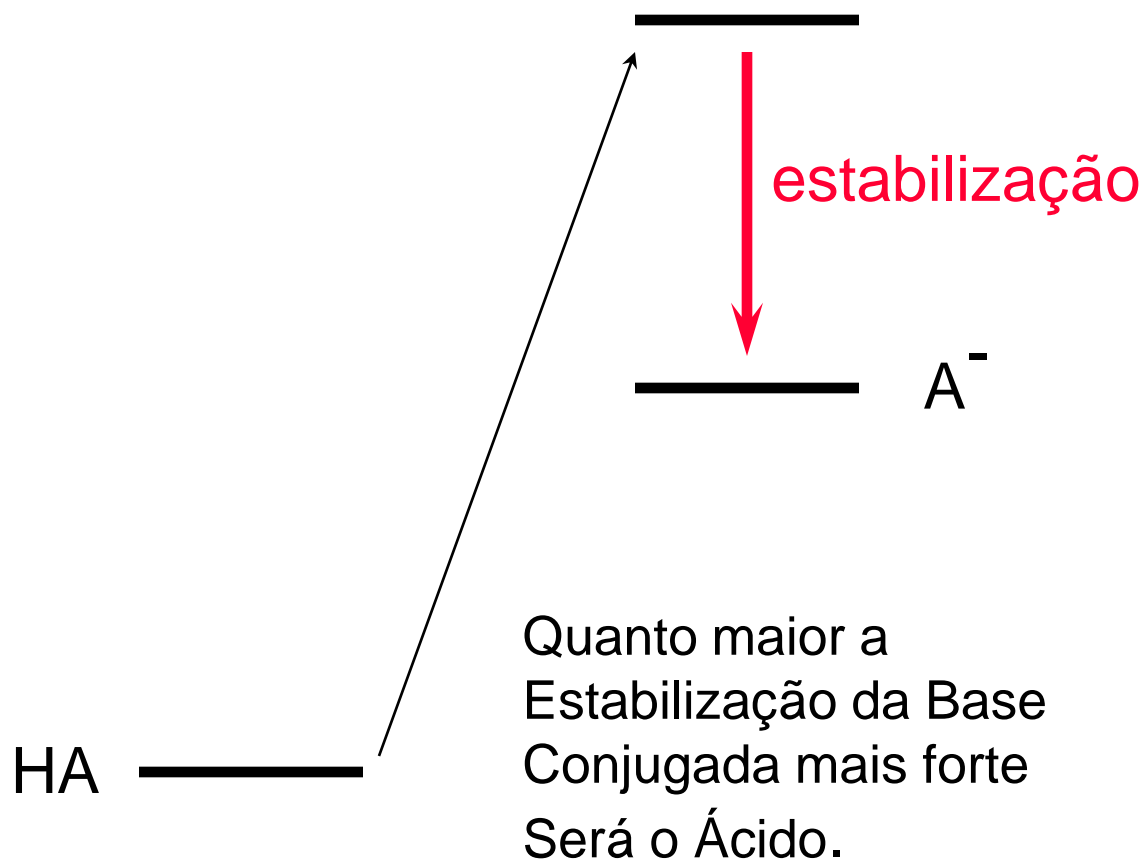
Módulo 3

FATORES QUE AUMENTAM A ACIDEZ

ESTABILIZAÇÃO DA BASE CONJUGADA



Fatores que diminuem a Energia (estabilizam) a base conjugada.



FATORES DE ESTABILIZAÇÃO

1. Ressonância
2. Eletronegatividade
3. Tamanho do Átomo
4. Hibridização
5. Efeito Indutivo
6. Carga
7. Solvatação
8. *Efeito Estérico

* geralmente desestabiliza

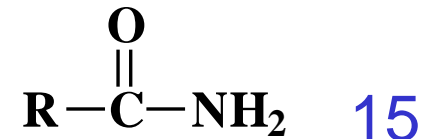
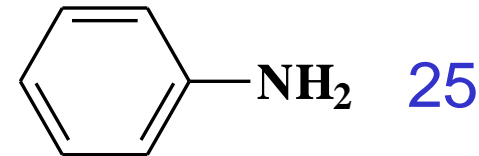
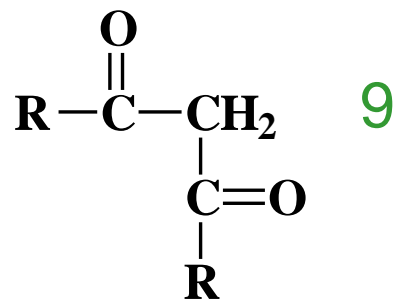
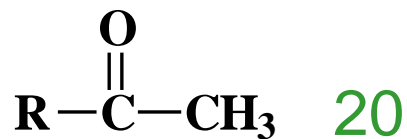
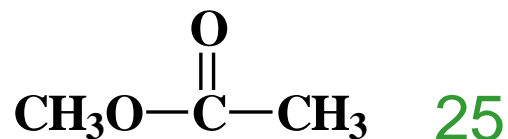
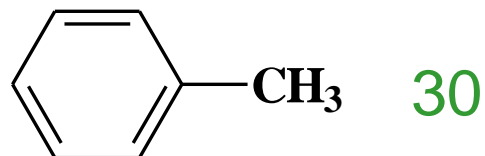
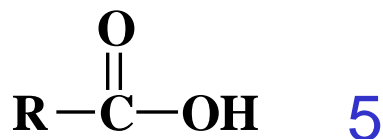
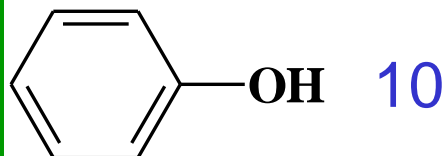
1. RESSONÂNCIA

Mais estruturas de ressonância, ou maior contribuição de ressonância, na base conjugada leva a formação do Ácido mais forte.

EFEITOS DE RESSONÂNCIA

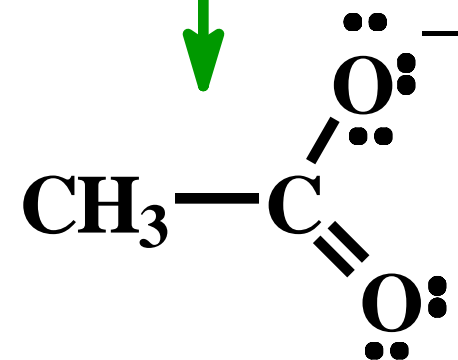
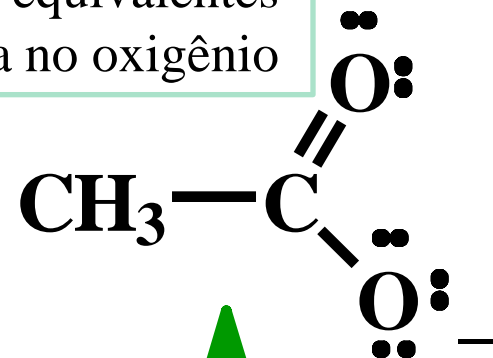
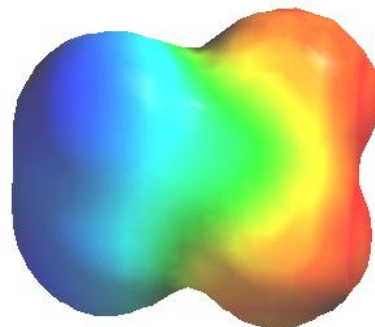
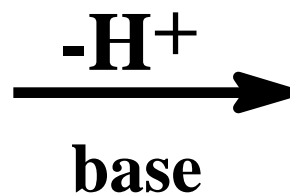
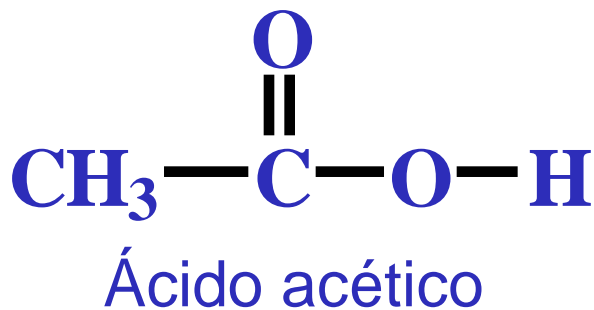
Ressonância
Maior contribuição

Valores de pKa



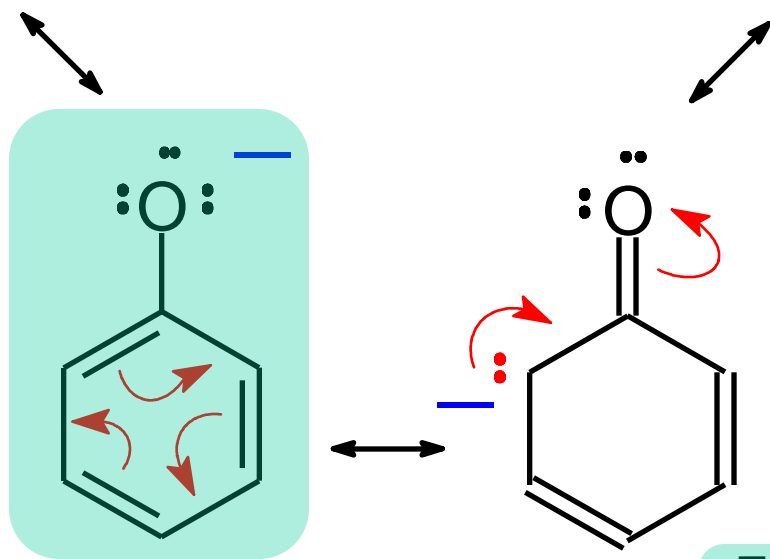
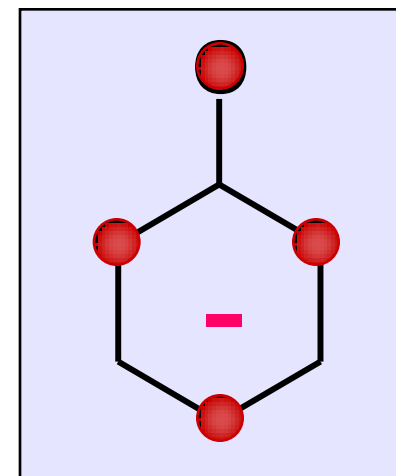
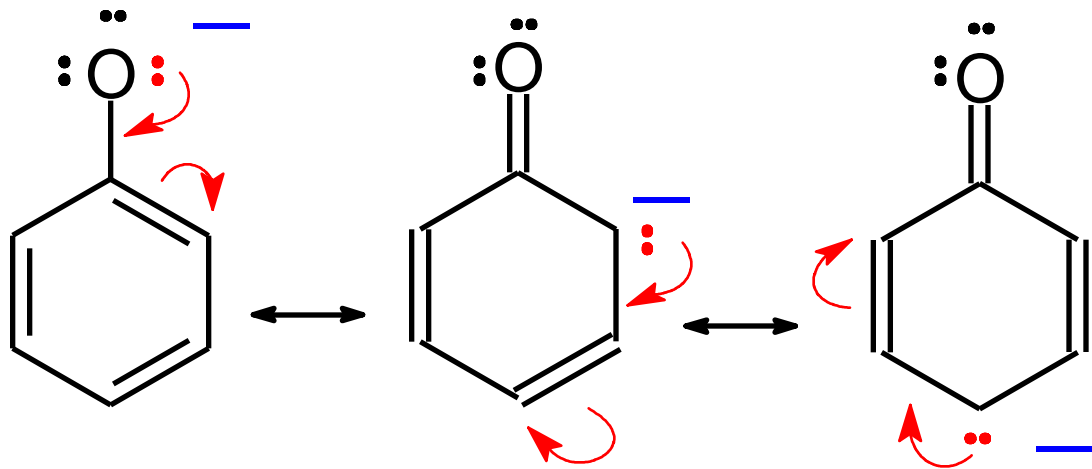
RESSONÂNCIA NO ÍON ACETATO

estruturas equivalentes
com carga no oxigênio

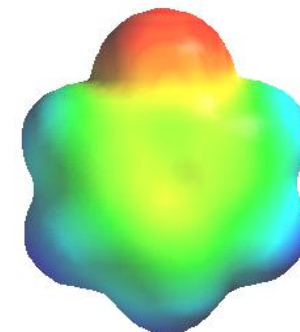


Íon acetato

RESONÂNCIA NO ÍON FENOLATO



Mais estruturas,
mas com menor contribuição
Que o Íon acetato.



Estruturas Não-equivalente
Com carga no carbono e no oxigênio

2. ELETRONEGATIVIDADE

Quando temos dois ácidos no mesmo período
Colocar a carga negativa no elemento mais
Eletronegativo da base conjugada
Leva ao estrutura do ácido mais forte



EFEITO DA ELETRONEGATIVIDADE

aumenta
eletronegatividade



Valores de pKa

CH₄ >50

NH₃ 34

H₂O 15,7

HF 3.5

RCH₃ 45

RNH₂ 35

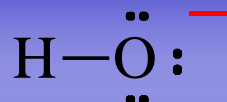
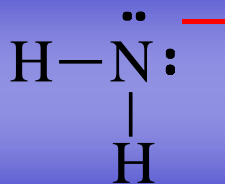
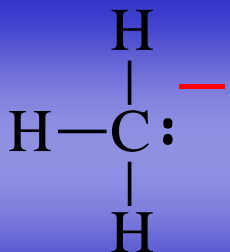
ROH 18

R-C(=O)-CH₃ 20

R-C(=O)-NH₂ 15

R-C(=O)-OH 5

bases
conjugadas



ELETRONEGATIVIDADE

(revisão)

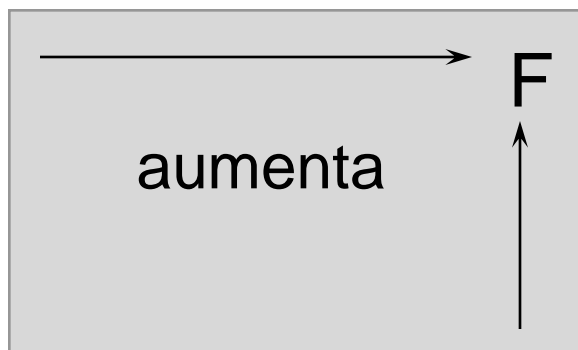
H
2.2

C **N** **O** **F**
2.5 3.0 3.5 4.0

Si **P** **S** **Cl**
1.9 2.2 2.5 3.0

Br
2.8

I
2.5



Variação na Tabela periódica

3. TAMANHO

Quando comparamos dois ácidos do mesmo grupo...

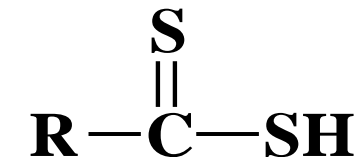
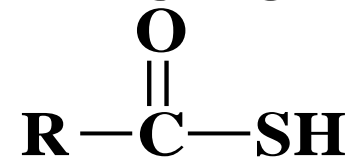
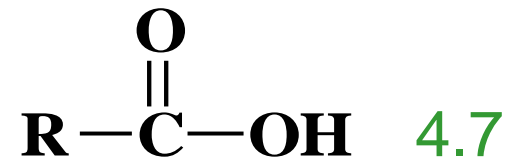
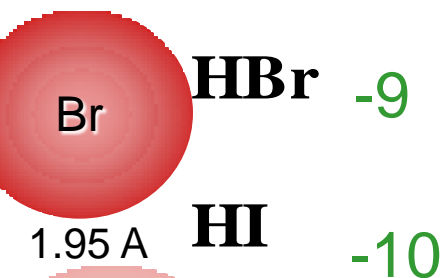
Colocar a carga negativa no átomo maior
Esta será a base conjugada do ácido mais forte



EFEITO DO TAMANHO DO ATOMO

Aumento
tamanho da base

Valores de pKa



INFLUÊNCIA DO TAMANHO E DA ELETRONEGATIVIDADE NA ACIDEZ

PERÍODO Acidez \longrightarrow
 Eletronegatividade \longrightarrow

CH₄ 50	NH₃ 36	H₂O 15,7	HF 3.2
SiH₄ 35	PH₃ 27	H₂S 7	HCl -7
GeH₄ 25	AsH₃ 23	H₂Se 3.7	HBr -8
		H₂Te 3.0	HI -10

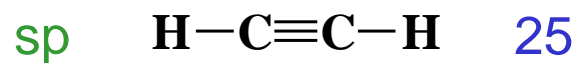
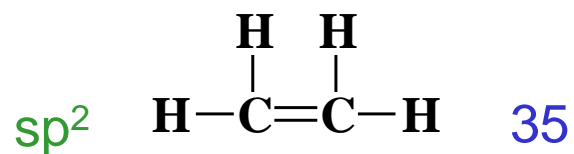
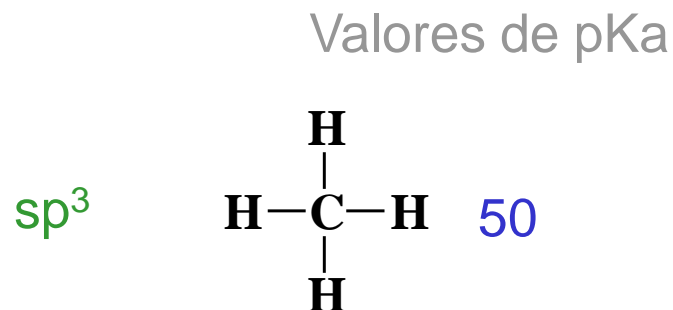
GRUPO
 Tamanho \downarrow
 Acidez \downarrow

4. HIBRIDIZAÇÃO

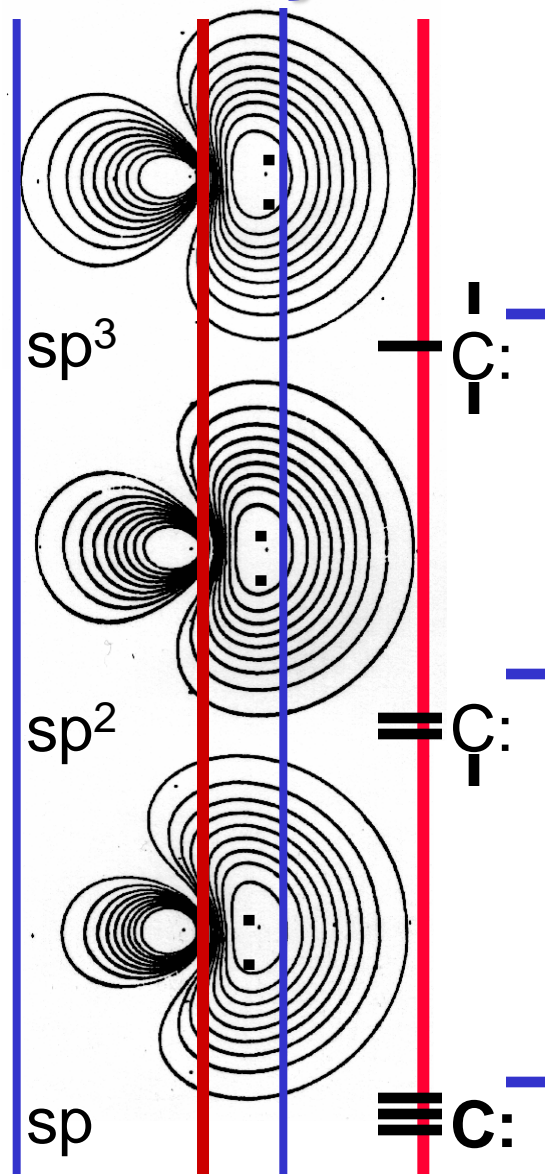
Quanto maior o caráter “s” do orbital contendo a carga Negativa na base conjugada forma o ácido mais forte.



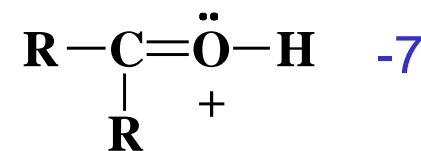
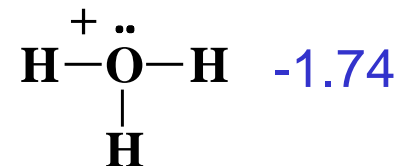
EFEITO DA HIBRIDIZAÇÃO



elétrons tem menor energia na hibridização sp ; mais próximo ao núcleo



Valores de pKa



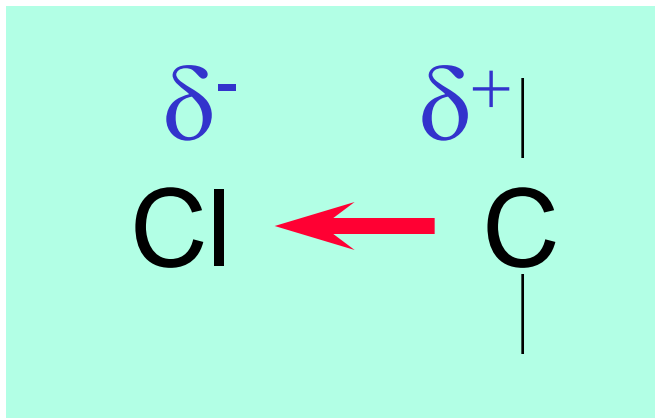
5. EFEITO INDUTIVO

Pequeno, mas efeito aditivo.



TIPOS DE EFEITO INDUTIVO

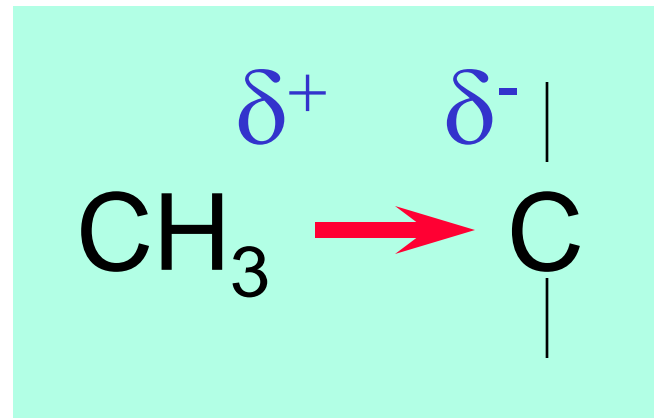
GRUPOS QUE
DIMINUEM A DENSIDADE
ELETRÔNICA



F, Cl, Br, N, O

Elementos eletronegativo
retiram a densidade
Eletrônica do Carbono

GRUPOS QUE
AUMENTAM A DENSIDADE
ELETRÔNICA



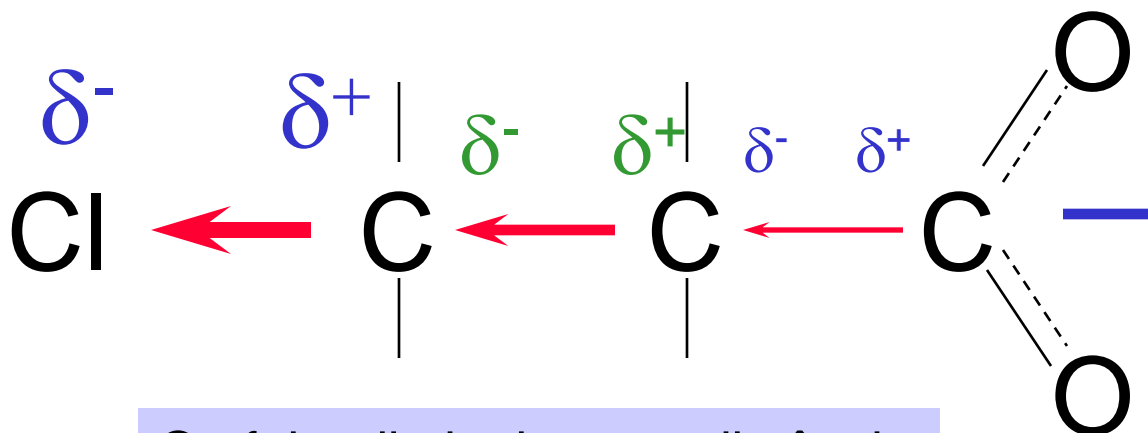
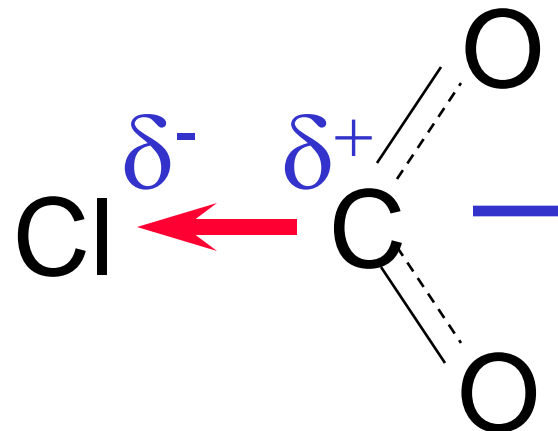
R, CH₃, B, Si

Grupos alquilas e elementos menos
Eletronegativo aumentam a densidade
Eletrônica do Carbono

Efeito INDUTIVO ocorre quando Grupos aumentam ou diminuem a densidade Eletrônica através da ligação sigma, similar ao efeito de ressonância que é a alteração da densidade eletrônica através do sistema de ligações π.

EFEITO INDUTIVO DOS HALOACIDOS

Cloro estabiliza CO_2^- ao diminuir a densidade eletrônica



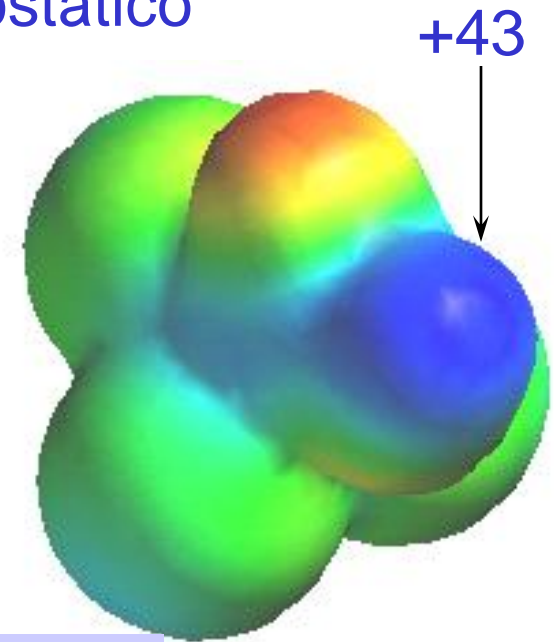
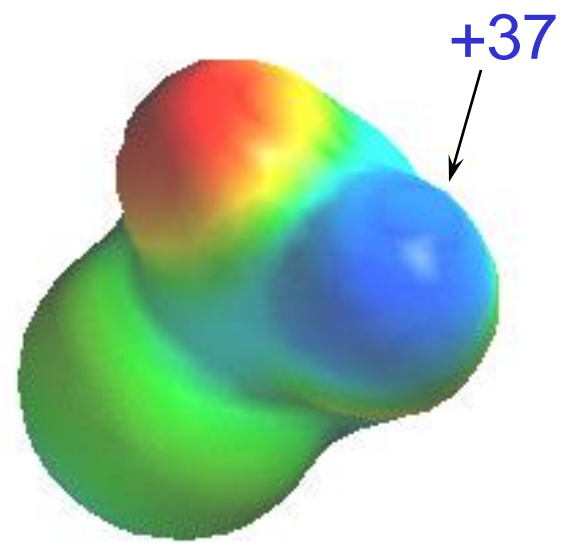
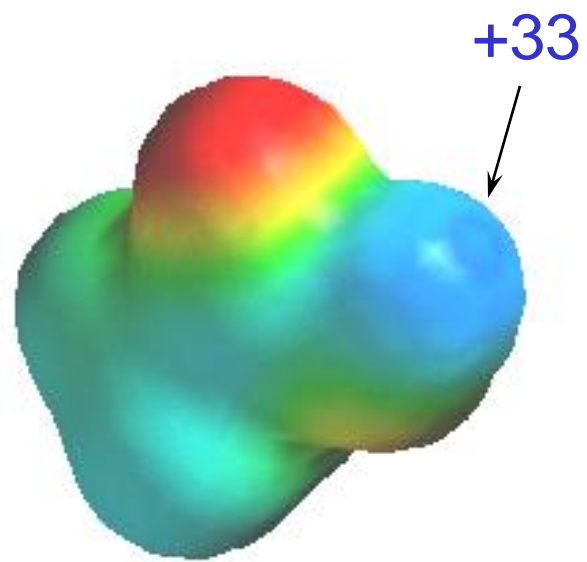
O efeito diminui com a distância é efetivo ~ de 3 ligações.

EFEITO INDUTIVO

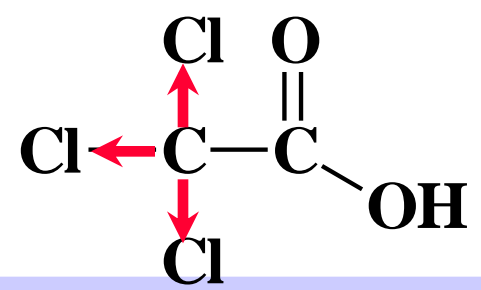
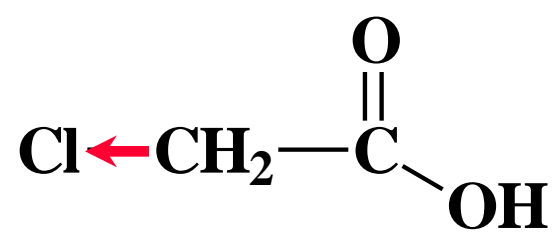
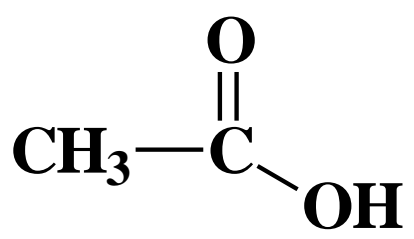
Aumenta a eletronegatividade	pKa	múltiplos substituintes	pKa
I—CH₂COOH	3.13	CH₃—COOH	4.75
Br—CH₂COOH	2.87	Cl—CH₂—COOH	2.81
Cl—CH₂COOH	2.81	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	1.29
F—CH₂COOH	2.66	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	0.65

EFEITO INDUTIVO EM ÁCIDOS CLOROACÉTICOS

Valor Potencial Eletrostático



Vermelho = negativo Azul = positivo




pKa : 4.8


2.8

0.7

EFEITO INDUTIVO

	pKa		pKa
H—COOH	3.75	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —COOH	4.8
CH ₃ —COOH	4.75	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	4.5
CH ₃ CH ₂ —COOH	4.87	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	4.0
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —COOH	4.81	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	2.9
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	5.02		

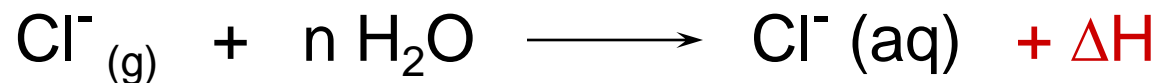
 distância

 Efeito de solvatação

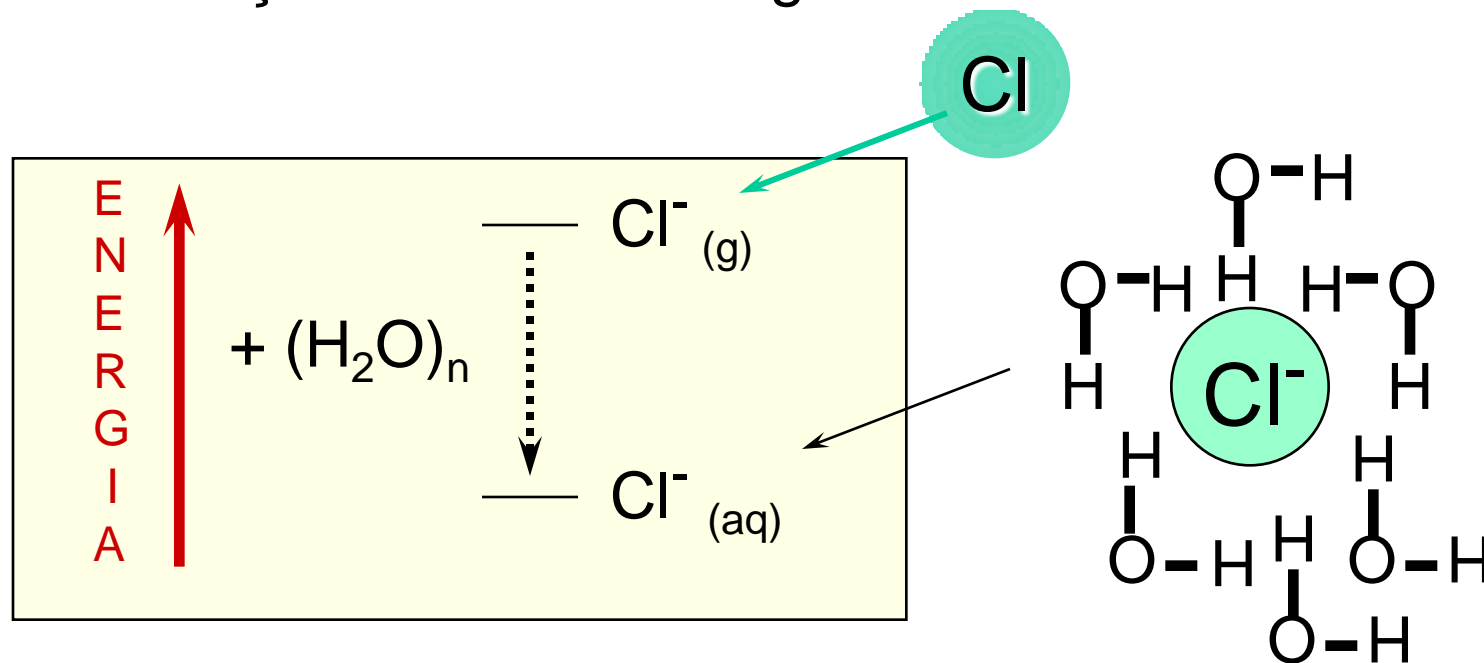
6. SOLVATAÇÃO



SOLVATAÇÃO DIMINUI A ENERGIA



Solvatação é uma interação fraca.
Quando um íon é solvatado libera Energia.
A solvatação diminui a energia do íon.

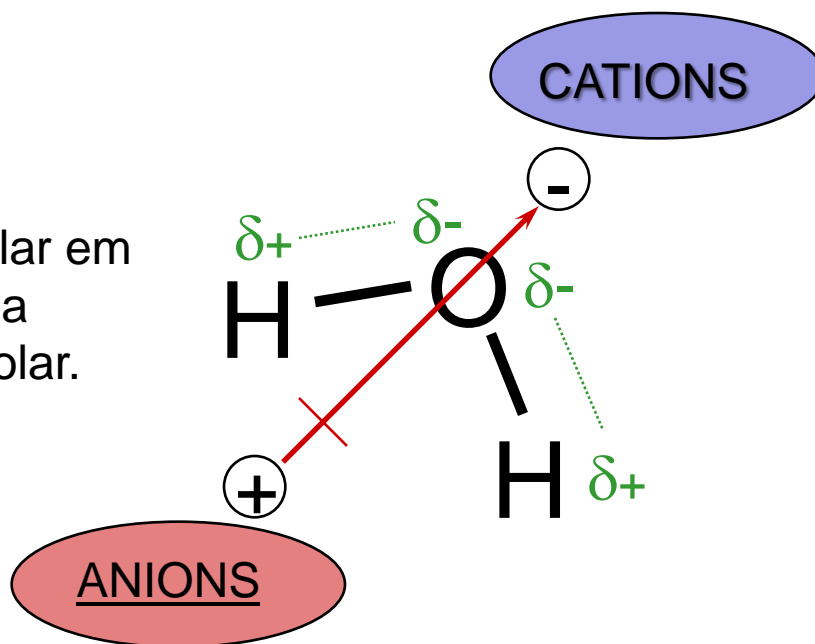


Íon solvatado

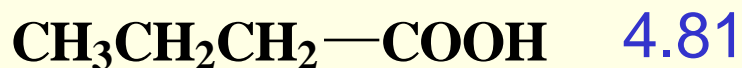
Água é um SOLVENTE Polar

A água Solvata tanto cátions como anions

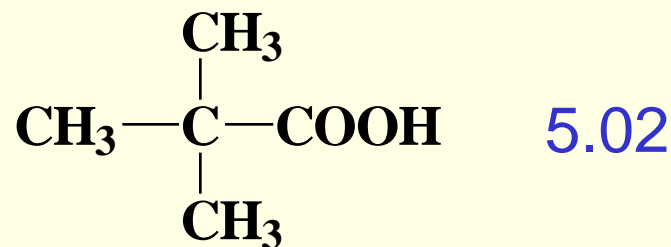
Ligação Polar em
água torna a
molécula polar.



TAMANHO E SOLVATAÇÃO



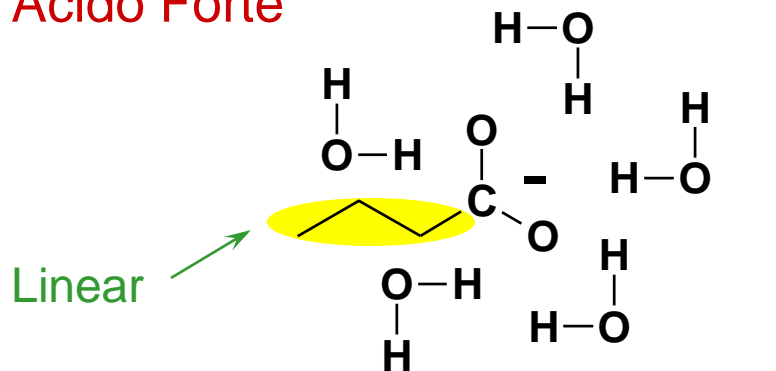
Estes ácidos tem pKa similar



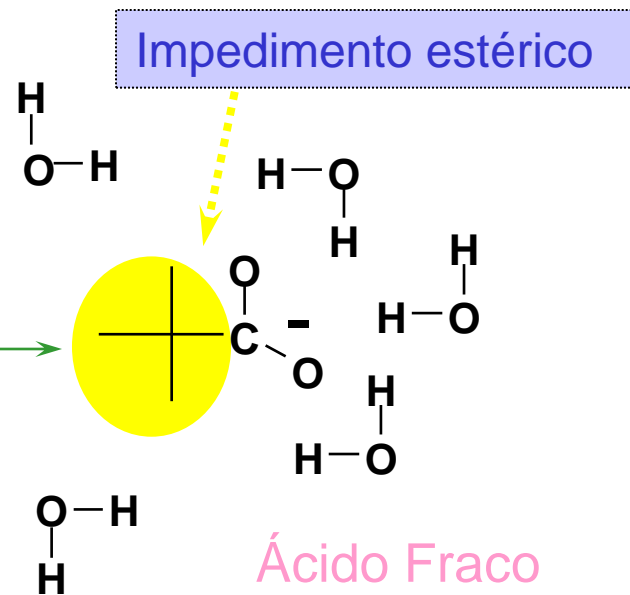
....mas este tem um pK_a maior

Isto se deve ao efeito de solvatação.
Solvatação estabiliza o íon.
Diminui a energia do íon.

Ácido Forte



O volumoso
Grupo *t*-butil
Não é bem
Solvatado.



7. EFEITO DA CARGA

ÁCIDOS CONJUGADOS



CARGA x SEM CARGA

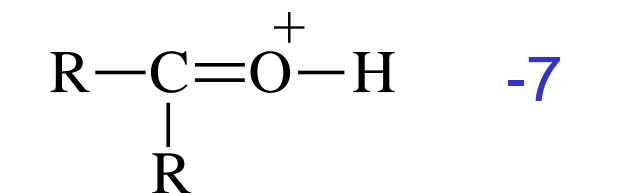
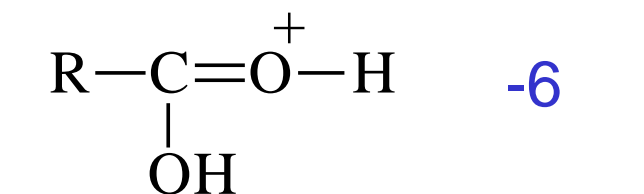
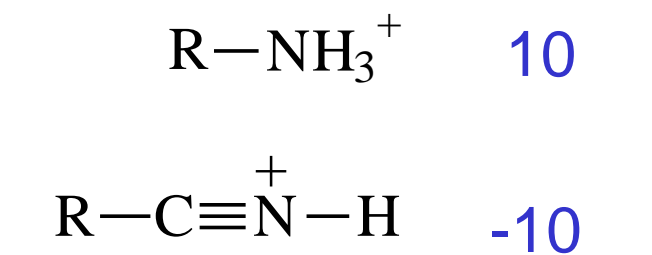
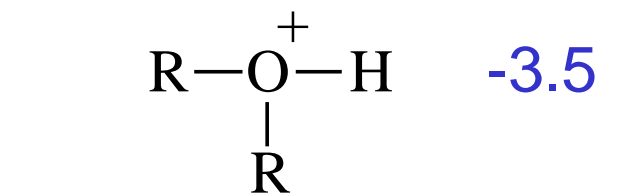
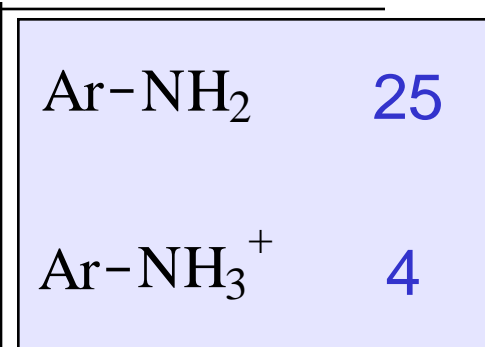
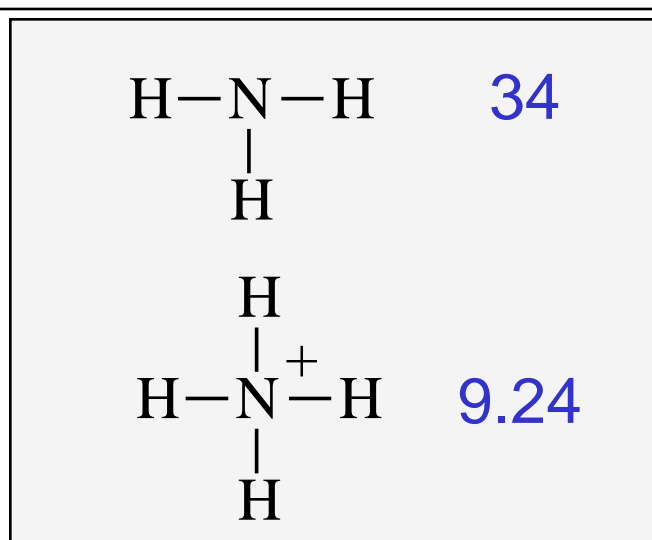
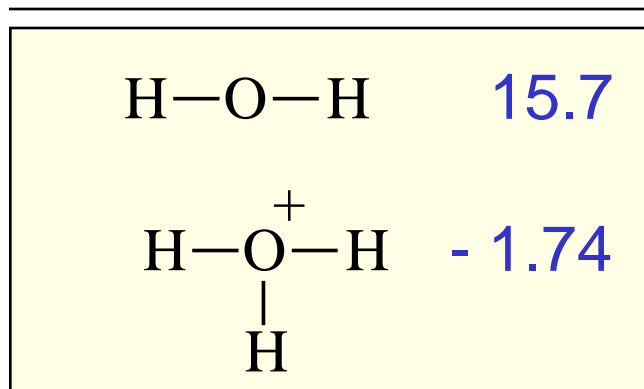
ácido conjugado
(próton extra)

Molécula neutra

pKa

pKa

pKa



Ácidos conjugados
São sempre ácidos
Muito mais forte que
Compostos de origem

ÁCIDOS CONJUGADOS

base fraca = ácido conjugado forte

O ácido conjugado de uma base fraca deve ser um ácido forte.

base forte = ácido conjugado fraco

O ácido conjugado de uma base forte deve ser um ácido fraco

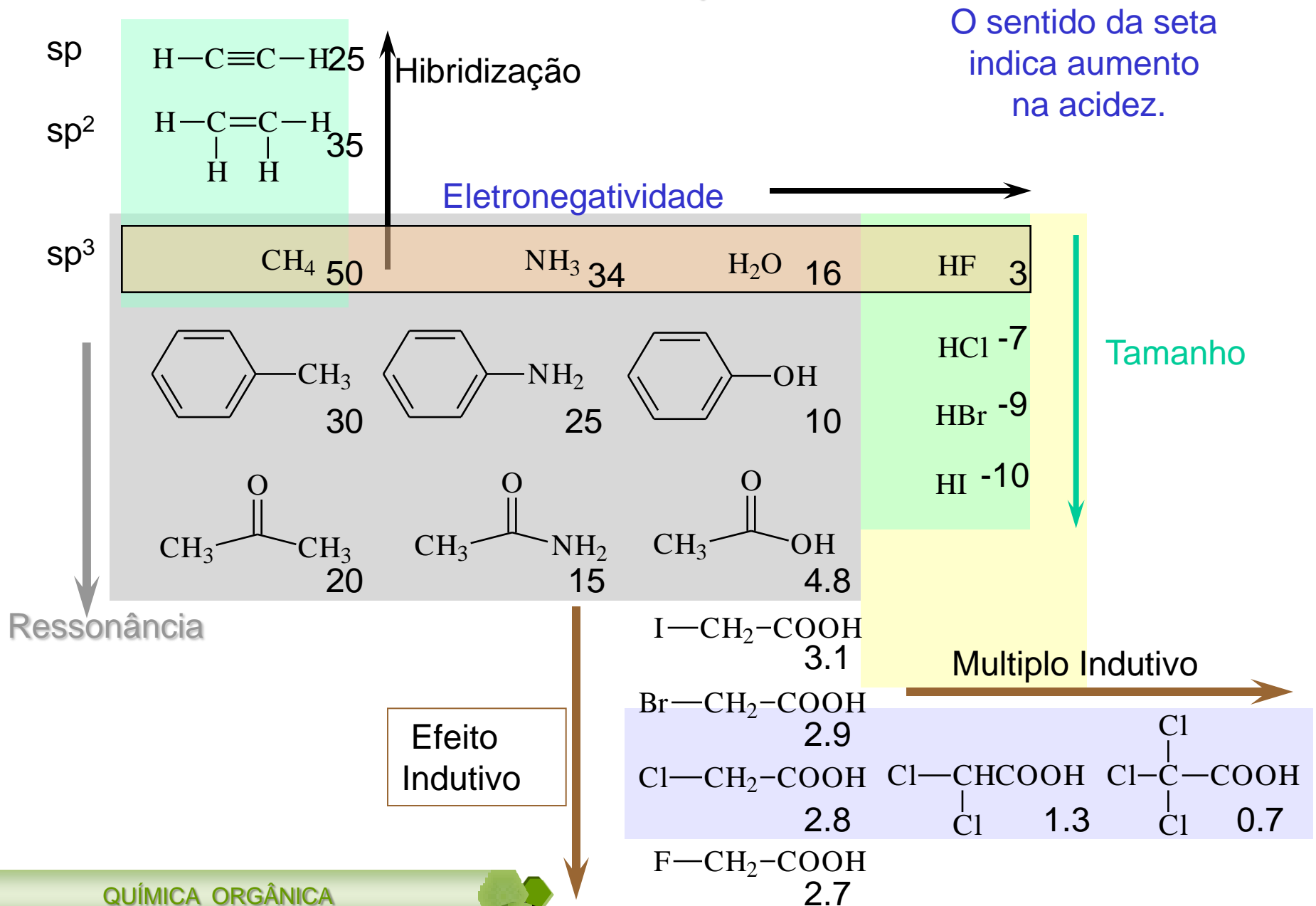
Bases fortes geralmente tem cargas negativas. Bases fracas são geralmente moléculas neutras sem par de elétrons.



QUADRO COMPARATIVO



INFLUÊNCIAS NO VALOR DE pKa



GENERALIZAÇÕES

EFEITOS PRINCIPAIS

Eletronegatividade
Tamanho
Hibridização
Ressonância
Átomos carregados $-(+)-$

Estes cinco efeitos
Causam grandes
Alterações no pKa.

EFEITO MINORITÁRIO

Efeito Indutivo

Pequenas alterações,
A menos que tenha
vários associados

Os efeitos não são listados em ordem de importância,
não é possível estabelecer uma escala de grandeza.

CLASSIFICAÇÃO DE ÁCIDOS FORTES E FRACOS POR GRUPO FUNCIONAL

Ácidos fracos

Ácidos fortes

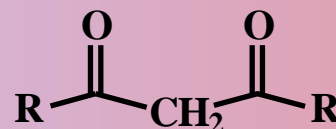
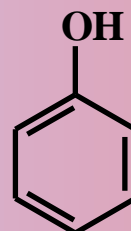
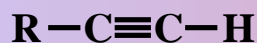
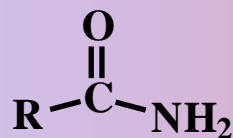
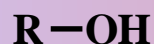
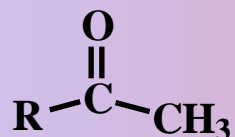
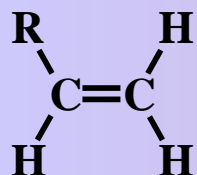
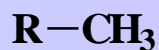
40

20

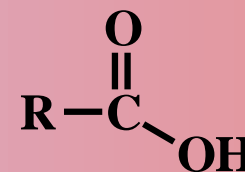
10

5

0 pKa



di- e tri-nitrofenóis



HCl

HBr

HI

H₂SO₄

HClO₄

HNO₃

alcanos

alcenos
aminas

alcoóis
cetonas
amidas
alcinos

Fenóis
β-dicetonas

Nitrofenóis
ácidos
carboxílicos

ácidos
inorgânicos
oxiacidos

NITROFENÓIS



NITROFENÓIS

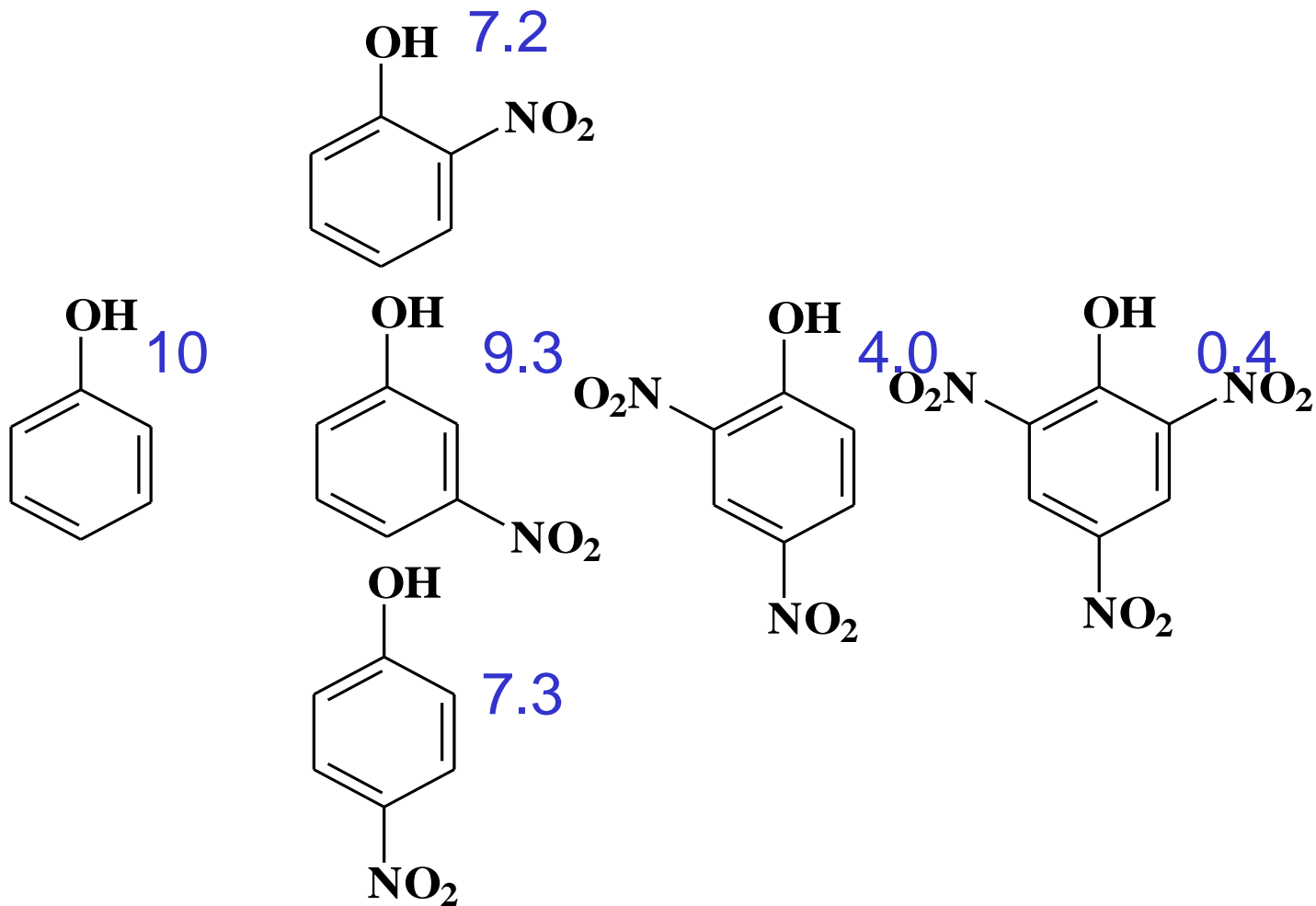
O grupo nitro no anel aromático de um fenol aumenta a sua acidez.

O efeito é mais pronunciado quando o grupo nitro ocupa a posição *ortho* ou *para* no Anel e consideravelmente pequena na posição *meta*

Polinitração em *ortho* e/ou *para*
Aumenta o pKa do fenol a ponto de torná-lo um ácido muito forte.

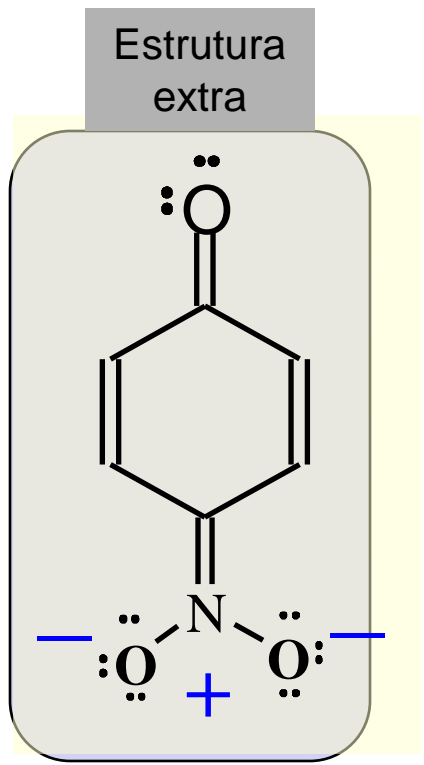
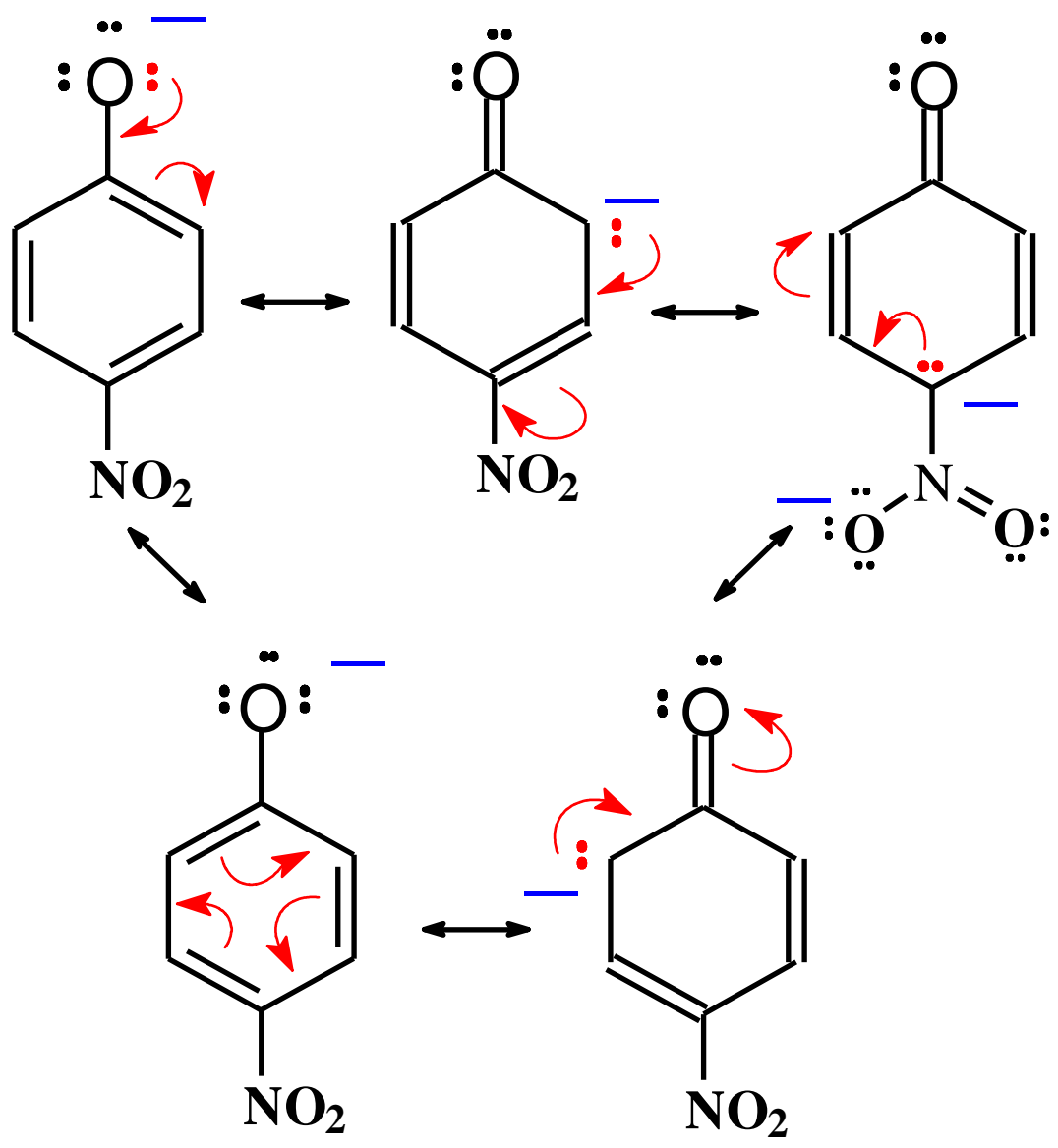


VALORES DE pKa DE NITROFENOIS



RESSONÂNCIA EM *p*-NITROFENOIS

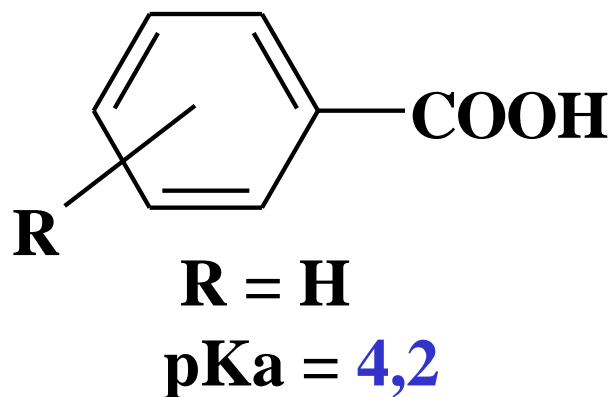
Quando na posição *orto* ou *para* o grupo nitro participa da ressonância.



ÁCIDOS BENZÓICO SUBSTITUÍDO



pKa DE ACIDOS BENZÓICOS SUBSTITUÍDOS



	<i>o</i> ⁻	<i>m</i> ⁻	<i>p</i> ⁻
CH ₃ ⁻	3,9	4,3	4,4
CH ₃ O ⁻	4,1	4,1	4,5
Cl ⁻	2,9	2,9	4,0
O ₂ N ⁻	2,2	2,2	3,4

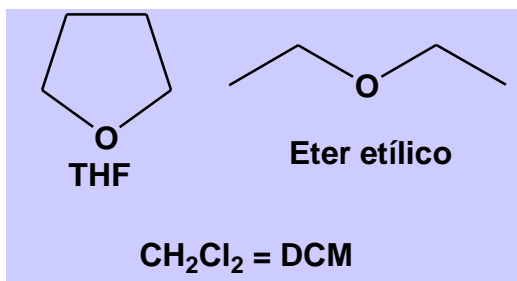
Grupos ativantes tem pequena influência.

Grupos desativantes aumentam consideravelmente a força do ácido, especialmente quando em posição *ortho*.

CONSTANTE DIELÉTRICA DE SOLVENTES

Polaridade

ϵ = Poder do solvente em separar cargas



Prótico	ϵ_{25°	Aprótico
H_2O	80	
HCO_2H	59	
	45	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}^1$
	38	$(\text{CH}_3)\text{CN}$
	37	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$
CH_3OH	33	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	24	
	20	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$
$(\text{CH}_3)_3\text{OH}$	11	
	7	THF
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	6	
	4	Éter, DCM

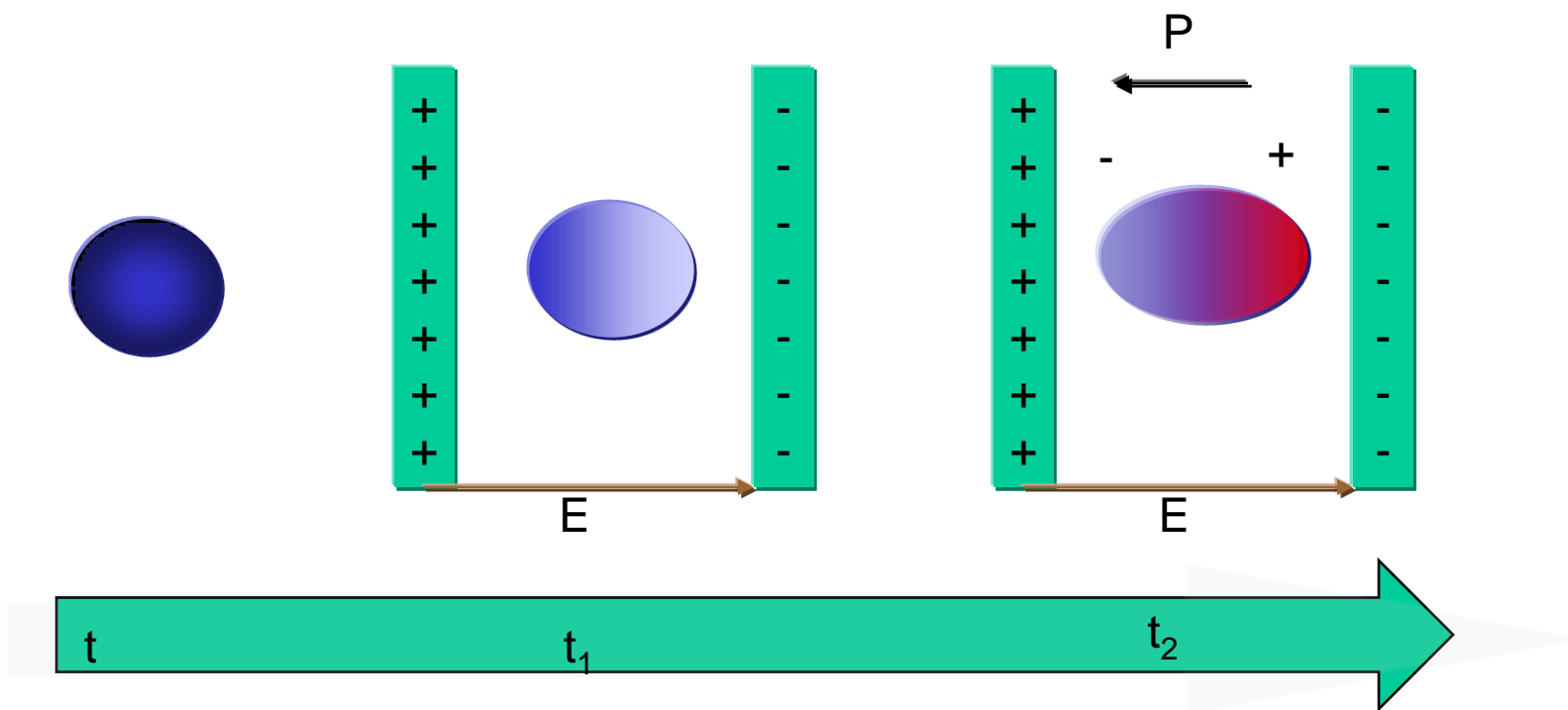
Apolar

APENDICE

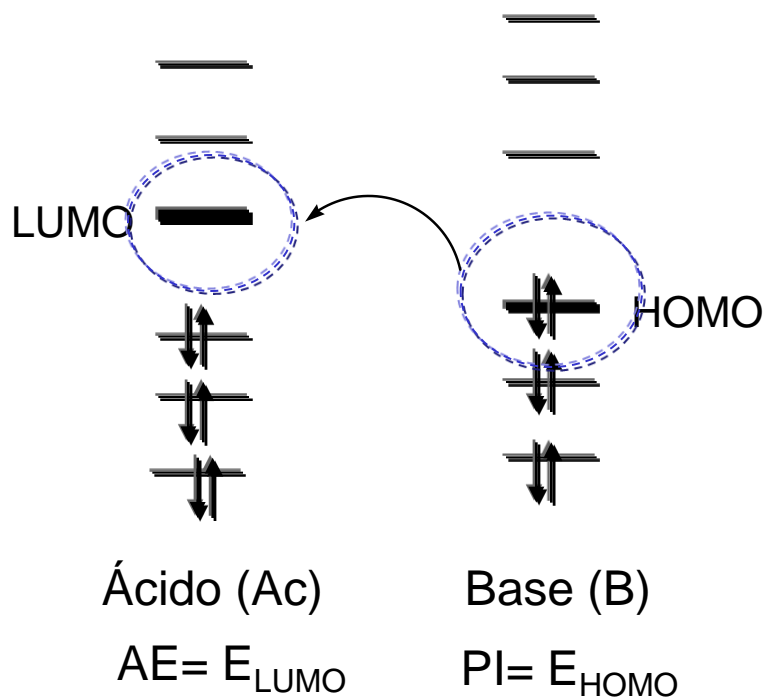
ÁCIDOS DUROS E MOLES

TEORIA DE PEARSON

POLARIZABILIDADE



Índice de dureza n



$$n = \frac{PI - AE}{2}$$

$$\sigma = 1/n$$

Energia HOMO e LUMO para os halogenetos

