

Ácidos e Bases Orgânicos

Gabriel Braun



4B.1 As propriedades das moléculas orgânicas	1
4B.1a As ligações covalentes polares e o efeito indutivo.....	1
4B.1b Os momentos de dipolo e a polaridade molecular.....	1
4B.1c As forças intermoleculares e as propriedades físicas.....	2
4B.1d A solubilidade dos compostos orgânicos.....	3
4B.2 Os ácidos e bases orgânicos	3
4B.2a Os ácidos e bases de Brønsted-Lowry.....	3
4B.2b A quantificação da acidez e basicidade.....	4
4B.2c Os contraíons.....	4
4B.2d Os ácidos e bases de Lewis.....	4
4B.3 A força dos ácidos e bases orgânicos	5
4B.3a A estabilidade das bases conjugadas.....	5
4B.3b O efeito de nivelamento.....	7
4B.3c Os efeitos de solvatação.....	7

4B.1 As propriedades das moléculas orgânicas

As propriedades físicas das moléculas orgânicas são cruciais para a compreensão de suas características moleculares. Essas propriedades são de extrema relevância para diversos campos do conhecimento, incluindo a biologia, a medicina e a ciência dos materiais.

4B.1a As ligações covalentes polares e o efeito indutivo

Os químicos dividem as ligações em três classes: covalente, covalente polar e iônica. Essa divisão surge a partir dos valores de eletronegatividade dos átomos que compartilham uma ligação. A **eletronegatividade** é uma medida da capacidade de um átomo em atrair elétrons. A Fig. 4B.1 apresenta os valores de eletronegatividade para os elementos normalmente encontrados na química orgânica.

FIG. 4B.1 A variação da eletronegatividade dos elementos comuns em química orgânica. A eletronegatividade tende a ser alta no canto superior direito e baixa no canto inferior esquerdo da Tabela Periódica.

Quando dois átomos formam uma ligação, há uma consideração crítica que nos permite classificar a ligação. Qual é a diferença entre os valores de eletronegatividade dos dois átomos? A seguir vemos algumas diretrizes aproximadas.

As ligações covalentes apolares

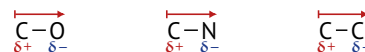
Se a diferença de eletronegatividade é menor do que 0,5, considera-se que os elétrons são divididos igualmente entre os dois átomos, resultando em uma **ligação covalente apolar**. Exemplos incluem as ligações C–C e C–H,



A ligação C é claramente covalente apolar, porque não há diferença de eletronegatividade entre os dois átomos que formam a ligação. Mesmo uma ligação C é considerada covalente, porque a diferença de eletronegatividade entre o C e o H é inferior a 0,5.

As ligações covalentes polares

Se a diferença de eletronegatividade estiver entre 0,5 e 1,7, os elétrons não serão compartilhados igualmente entre os átomos, resultando em uma **ligação covalente polar**. Por exemplo, considere uma ligação C–O. O oxigênio é significativamente mais eletronegativo do que o carbono e, portanto, o oxigênio atrairá mais fortemente os elétrons da ligação. A retirada dos elétrons na direção do oxigênio é chamada de indução, e é frequentemente indicada por uma seta conforme visto a seguir:



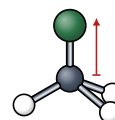
A indução provoca a formação de cargas parciais positiva e negativa, simbolizadas por δ (delta). As cargas parciais que resultam da indução são muito importantes para o estudo das reações orgânicas.

Se a diferença de eletronegatividade for maior do que 1,7, os elétrons não serão compartilhados. Por exemplo, na ligação entre o sódio e o oxigênio no NaOH. A diferença de eletronegatividade entre o O e o Na é tão grande que os dois elétrons da ligação são possuídos unicamente pelo átomo de oxigênio, tornando o oxigênio carregado negativamente e o sódio carregado positivamente. A ligação entre o oxigênio e o sódio é uma **ligação iônica**, o resultado da força de atração entre os dois íons de carga oposta.

As ligações covalentes polares exibem indução, causando a formação de cargas positivas parciais e cargas negativas parciais.

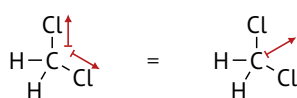
4B.1b Os momentos de dipolo e a polaridade molecular

Lembre que a indução é provocada pela presença de um átomo eletronegativo, conforme vimos anteriormente no caso do clorometano:



O clorometano tem um momento de dipolo porque o centro de carga negativa e o centro de carga positiva são separados um do outro por certa distância. O momento de dipolo, μ , é usado como um indicador de polaridade, no qual μ , é definido como a quantidade de carga parcial, δ em cada extremidade do dipolo multiplicada pela distância de separação d , expressa em debyes D. O momento de dipolo do clorometano, por exemplo, é 1,9 D.

O clorometano foi um exemplo simples, porque ele tem somente uma ligação polar. Ao lidar com uma molécula que tem mais de uma ligação polar, é necessário fazer a soma vetorial dos momentos de dipolo individuais. A soma vetorial é chamada de **momento de dipolo molecular**, e leva em conta tanto a magnitude quanto a direção de cada momento de dipolo individual. Por exemplo, considere a estrutura de diclorometano. Os momentos de dipolo individuais se cancelam parcialmente, mas não completamente. A soma dos vetores produz um momento de dipolo de 1,1 D, que é significativamente menor do que o momento de dipolo do clorometano porque, no caso do diclorometano, os dois momentos de dipolo se anulam parcialmente.

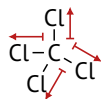


A presença de um par isolado tem um efeito significativo sobre o momento de dipolo molecular. Os dois elétrons de um par isolado são equilibrados por duas cargas positivas no núcleo, mas o par isolado está separado do núcleo por uma certa distância. Existe, portanto, um momento de dipolo associado a cada par isolado:



Dessa forma, os pares isolados contribuem significativamente para a magnitude do momento de dipolo molecular, embora eles não alterem a sua direção. Isto é, a direção do momento de dipolo molecular é a mesma, com ou sem a contribuição dos pares isolados.

Observe que o CCl_4 , não tem momento de dipolo molecular. Neste caso, os momentos de dipolo individuais se anulam completamente fazendo com que a molécula tenha um momento de dipolo líquido nulo. Este exemplo demonstra que temos que levar em conta a geometria na avaliação dos momentos de dipolo moleculares.



O momento de dipolo ocorre quando o centro de carga negativa e o centro da carga positiva estão separados um do outro por uma certa distância, o momento de dipolo é usado como um indicador da polaridade.

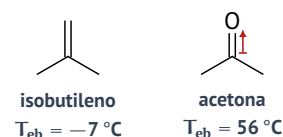
4B.1c As forças intermoleculares e as propriedades físicas

As propriedades físicas de uma substância são determinadas pelas forças de atração entre as moléculas individuais, chamadas **forças intermoleculares**. Algumas tendências simples permitem a comparação de algumas substâncias com outras substâncias de forma relativa; por exemplo, podemos prever que substância irá entrar em ebulição em uma temperatura maior.

As interações dipolo-dipolo

As substâncias com momentos de dipolo líquidos podem se atrair ou se repelir dependendo de como elas se aproximam umas das outras no espaço. Na fase sólida, as moléculas se alinham de forma a atraírem umas as outras. Na fase líquida, as moléculas são livres para mover-se de um lado para outro no espaço: mas elas tendem a mover-se de tal forma que se atraem mutuamente mais frequentemente do que elas se repelem entre si.

A atração líquida resultante entre as moléculas faz com que elas tenham pontos de fusão e pontos de ebulição elevados. Para ilustrar isso, comparamos as propriedades físicas do isobutileno e da acetona:



O isobutileno não tem um momento de dipolo significativo, mas a acetona tem um momento de dipolo líquido. Portanto, as moléculas de acetona irão experimentar maiores interações atrativas do que as moléculas do isobutileno.

As ligações de hidrogênio

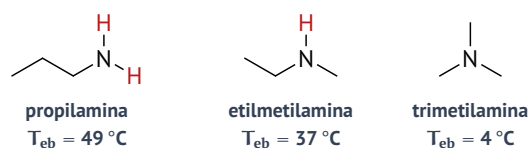
Uma **ligação de hidrogênio** é um tipo específico de interação dipolo-dipolo. Quando um átomo de hidrogênio está ligado a um átomo eletronegativo, o átomo de hidrogênio possui uma carga positiva parcial como um resultado da indução. Esta carga pode então interagir com um par isolado de um átomo eletronegativo de outra molécula:



Este tipo de interação é bastante forte, porque um átomo de hidrogênio é relativamente pequeno e, conseqüentemente, as cargas parciais podem ficar muito próximas umas das outras. Na verdade, o efeito da ligação de hidrogênio sobre as propriedades físicas é muito importante:



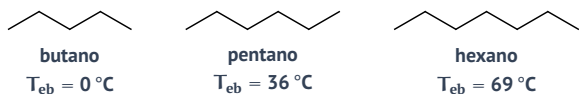
Essas substâncias têm a mesma fórmula molecular, mas elas têm pontos de ebulição muito diferentes. O etanol experimenta ligação de hidrogênio intermolecular, tendo como consequência um ponto de ebulição muito alto. O metoximetano não experimenta ligação de hidrogênio intermolecular, dando origem a um ponto de ebulição relativamente mais baixo. Uma tendência semelhante pode ser vista em uma comparação das seguintes aminas:



Mais uma vez, todas as três substâncias têm a mesma fórmula molecular, mas elas têm propriedades muito diferentes como resultado da extensão da ligação de hidrogênio.

As interações dipolo induzido-dipolo induzido

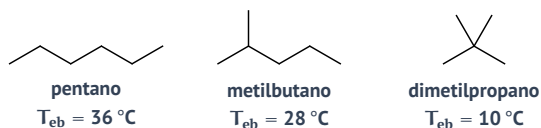
Algumas substâncias não têm momentos de dipolo permanentes, e a análise dos pontos de ebulição indica que elas têm que ter atrações intermoleculares muito fortes:



O ponto de ebulição parece aumentar com o aumento da massa molecular. Essa tendência pode ser justificada considerando-se momentos de dipolo induzidos, que são mais frequentes em hidrocarbonetos maiores. Os elétrons estão em movimento constante e, portanto, o centro de carga negativa também está se movendo constantemente em torno dentro da molécula. Em média, o centro de carga negativa coincide com o centro de carga positiva, resultando em um momento de dipolo nulo. No entanto, em um determinado instante qualquer, o centro de carga negativa e o centro de carga positiva podem não coincidir. O momento de dipolo transiente resultante pode então induzir um momento de dipolo transiente separado em uma molécula vizinha, iniciando uma atração transitória entre as duas moléculas. Essas forças atrativas são chamadas **forças de dispersão de London**.

- Hidrocarbonetos grandes têm maior área superficial do que hidrocarbonetos menores e, portanto, experimentam forças atrativas em uma extensão maior.

As forças de dispersão de London são mais fortes para hidrocarbonetos de massas moleculares mais elevadas porque essas substâncias têm superfícies maiores, que podem acomodar mais interações. Um hidrocarboneto ramificado tem geralmente uma área superficial menor do que o seu isômero de cadeia linear correspondente e, portanto, a ramificação provoca uma diminuição no ponto de ebulição:



As propriedades físicas das substâncias são determinadas pelas forças intermoleculares, as forças de atração entre as moléculas.

4B.1d A solubilidade dos compostos orgânicos

A solubilidade pode ser baseada no princípio de que **semelhante dissolve semelhante**. Em outras palavras, as substâncias polares são solúveis em solventes polares, enquanto as substâncias apolares são solúveis em solventes apolares. Por que isso acontece? Uma substância polar experimenta dipolo-dipolo com as moléculas de um solvente polar, permitindo que a substância possa se dissolver no solvente. Semelhantemente, uma substância apolar experimenta forças de dispersão de London com as moléculas de um solvente apolar. Portanto, se um artigo de vestuário é manchado com uma substância polar, a mancha pode geralmente ser lavada com água. No entanto, a água será insuficiente para a limpeza de roupa manchada com substâncias apolares, tais como óleo ou gordura. Em uma situação como esta, as roupas podem ser limpas com sabão ou limpeza a seco.

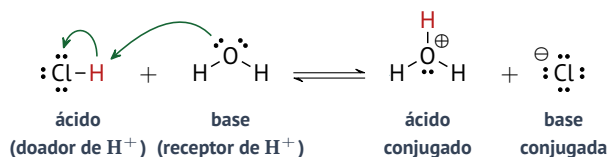
As substâncias polares são solúveis em solventes polares; substâncias apolares são solúveis em solventes apolares.

4B.2 Os ácidos e bases orgânicos

O estudo de ácidos e bases serve como uma introdução para o papel dos elétrons nas reações iônicas. Uma **reação iônica** é uma reação na qual íons participam como reagentes, intermediários ou produtos. Essas reações representam 95% das reações que serão abordadas em química orgânica. A fim de estar preparado para o estudo das reações iônicas, é crítico ser capaz de identificar os ácidos e as bases.

4B.2a Os ácidos e bases de Brønsted-Lowry

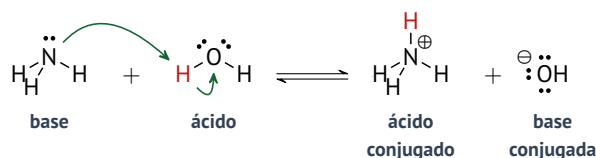
A definição de ácidos e bases de Brønsted-Lowry se baseia na transferência de um próton, H^+ . Um **ácido** é definido como um *doador de prótons*, enquanto uma **base** é definida como um *receptor de prótons*. Como um exemplo, consideremos a seguinte reação ácido-base:



Na reação anterior, o HCl funciona como um ácido porque doa um próton para a H_2O , enquanto a H_2O funciona como uma base porque aceita o próton proveniente do HCl. Os produtos de uma reação de transferência de próton são chamados de base conjugada e ácido conjugado. Nesta reação, o Cl^- é a base conjugada do HCl. Do mesmo modo, o H_3O^+ é o ácido conjugado do H_2O . Em outras palavras:

- A **base conjugada** é o que resta do ácido após ter sido desprotonado.
- O **ácido conjugado** é o que resta do ácido após ter sido protonado.

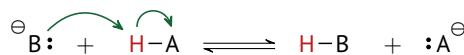
No exemplo anterior, a H_2O atuou como uma base, pois ele recebeu um próton, mas em outras situações, ele pode atuar como um ácido doando um próton. Por exemplo:



Neste caso, a água funciona como um ácido em vez de uma base e sua base conjugada é o OH^- .

O fluxo de densidade eletrônica

Todas as reações são realizadas por meio de um fluxo de densidade eletrônica, o movimento de elétrons. Densidade eletrônica é ilustrado com setas curvas:

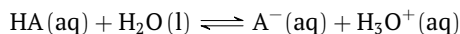


Há um fluxo de densidade eletrônica que faz com que um próton seja transferido de um reagente para outro reagente: as setas curvas ilustram este fluxo. As setas mostram o mecanismo de reação, isto é, elas mostram como a reação ocorre em termos do movimento dos elétrons.

Na definição de Brønsted-Lowry, um ácido é um doador de prótons e uma base é um receptor de prótons.

4B.2b A quantificação da acidez e basicidade

Consideramos a reação ácido-base entre um ácido genérico, HA, e água (se comportando como uma base, neste caso):



A reação é dita ter atingido o **equilíbrio** quando não se observa mais nenhuma alteração nas concentrações de reagentes e produtos. No equilíbrio, a velocidade da reação direta é exatamente equivalente à velocidade da reação inversa, o que é indicado com duas setas apontando em sentidos opostos. A posição de equilíbrio é descrita pela **constante de acidez**, K_a , que é definida da seguinte forma:

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

Ela é o produto das concentrações em equilíbrio dos produtos dividido pelo produto das concentrações em equilíbrio dos reagentes. O valor de K_a , mede a força do ácido. Ácidos muito fortes podem ter um K_a , da ordem de 10^{12} , enquanto os ácidos muito fracos pode ter um K_a , da ordem de 10^{-50} . Os valores de K_a , em geral são números muito pequenos ou muito grandes. Para lidar com isso, os químicos frequentemente expressam valores de pK_a , definidos como:

$$pK_a = -\log K_a$$

Quando o pK_a , é usado como medida da acidez, os valores geralmente variam de -10 a 50 .

- Um **ácido forte** terá pK_a baixo.
- um **ácido fraco** terá pK_a elevado.

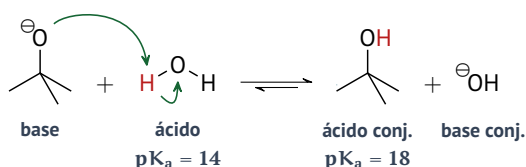
A força de uma base pode ser estimada comparando-se a força de seu ácido conjugado. Ácidos fortes doam prótons facilmente, enquanto suas bases conjugadas os recebem com dificuldade. Logo, bases fortes são aquelas que possuem ácidos conjugados fracos, e vice-versa. Por exemplo, o HCl é um ácido forte e sua base conjugada, o íon cloreto Cl^- , é uma base fraca. Já o ácido acético, CH_3COOH , é um ácido fraco, e sua base conjugada, CH_3COO^- , é uma base forte. Comparando as propriedades ácido-base de diferentes pares conjugados, podemos estimar a força relativa de bases. Assim, também é possível utilizar valores de pK_a , para comparar as bases.

- O ácido conjugado de uma **base forte** terá pK_a elevado.
- O ácido conjugado de uma **base fraca** terá pK_a baixo.

É importante se ter em mente que cada unidade representa uma ordem de grandeza. Um ácido com um $pK_a = 10$, é um milhão de vezes mais ácido do que um ácido com $pK_a = 16$.

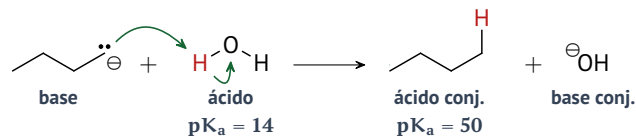
A predição do equilíbrio ácido-base

Utilizando uma tabela de valores de pK_a , também podemos prever a posição de equilíbrio para uma reação ácido-base. O equilíbrio sempre favorecerá a formação do ácido mais fraco, isto é, o ácido com maior valor de pK_a . Por exemplo, considere a reação ácido-base:



Nessa reação, o equilíbrio tenderá para os produtos, favorecendo a formação do ácido mais fraco.

Para algumas reações, os valores de pK_a , são tão diferentes que, para fins práticos, a reação não é tratada como um processo em equilíbrio, mas sim como um processo que vai a termo. Por exemplo, considere a seguinte reação:

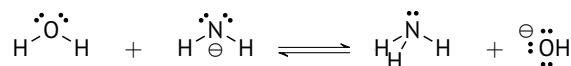


O processo inverso é insignificante, e para tais reações, os químicos orgânicos muitas vezes desenham uma seta irreversível em vez das tradicionais setas de equilíbrio. Tecnicamente, é verdade que todas as transferências de prótons são processos de equilíbrio, mas, no caso anterior, os valores de pK_a , são tão diferentes que podemos essencialmente ignorar a reação inversa.

A posição de equilíbrio ácido-base é descrita usando-se pK_a .

4B.2c Os contraíons

Bases carregadas negativamente são sempre acompanhadas por espécies com carga positiva chamados cátions. Por exemplo, o HO^- tem que ser acompanhado por um **contraíon**, tal como Li^+ , Na^+ , ou K^+ . Você frequentemente se deparará com os seguintes reagentes: LiOH, ou NaOH, ou KOH. Todos esses reagentes são simplesmente o HO^- com o contraíon sendo indicado. Por exemplo, considere a seguinte reação:



Essa reação pode ser mostrada da seguinte maneira:



É importante acostumar-se a ignorar os cátions quando eles são indicados e focar nas espécies importantes, as bases. Embora os contraíons geralmente não desempenhem um papel significativo nas reações, eles podem, em algumas circunstâncias, influenciar o curso da reação. A maioria das reações que encontramos não é significativamente afetada pela escolha do contraíon.

ATENÇÃO!

Em química geral, o termo **íon espectador** é usado para se referir a um contraíon.

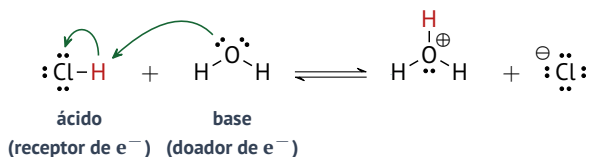
As bases negativamente carregadas são sempre acompanhadas por contraíons, que não afetam a maioria das reações orgânicas.

4B.2d Os ácidos e bases de Lewis

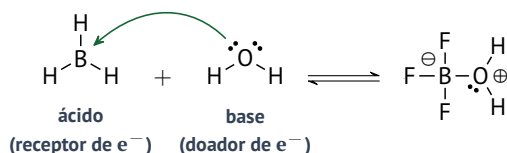
A definição de Lewis de ácidos e bases é mais ampla do que a definição de Brønsted-Lowry. De acordo com a definição de Lewis, acidez e basicidade são descritas em termos de elétrons, em vez de prótons:

- Um **ácido de Lewis** é um receptor de elétrons
- Uma **base de Lewis** é definida como um doador de elétrons.

Considere a seguinte reação ácido-base de Brønsted-Lowry:



O HCl é um ácido de acordo com qualquer uma das definições. Ele é um ácido de Lewis, porque atua como um receptor de elétrons e é um ácido de Bronsted-Lowry porque atua como um doador de prótons. Entretanto, a definição de Lewis é uma definição mais ampla de ácidos e bases, porque inclui reagentes que de outro modo não seriam classificados como ácidos ou bases. Por exemplo, considere a seguinte reação:



De acordo com a definição de Brønsted-Lowry, o BF_3 não é considerado um ácido, porque ele não tem prótons e não pode atuar como um doador de prótons. Entretanto, de acordo com a definição de Lewis, o BF_3 pode servir como um receptor de elétrons e é, portanto, um ácido de Lewis. Na reação anterior, o H_2O é uma base de Lewis, porque atua como um doador de elétrons. Dê atenção especial a notação de seta curva. Existe apenas uma seta curva na reação anterior, não duas.

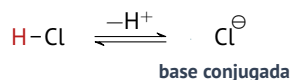
Um ácido de Lewis é um receptor de elétrons, enquanto uma base de Lewis é um doador de elétrons.

4B.3 A força dos ácidos e bases orgânicos

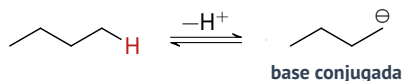
Os químicos comumente interpretam as tendências das propriedades dos compostos em termos da estrutura de suas moléculas. Como a acidez de um ácido HA em água depende da quebra da ligação H–A e da formação de uma ligação $\text{H}_2\text{O}\text{-H}^+$, você pode suspeitar que um fator determinante da acidez é a facilidade com que essas ligações são quebradas e formadas.

4B.3a A estabilidade das bases conjugadas

A fim de comparar os ácidos sem o conhecimento dos valores de pK_a , devemos voltar a atenção para a base conjugada de cada ácido. Se A^- é muito estável (base fraca), então HA tem que ser um ácido forte. Se, por outro lado, A^- é muito instável (base forte), então HA tem que ser um ácido fraco. Como uma ilustração deste ponto, considere a desprotonação do HCl,



O cloro é um átomo eletronegativo e pode, portanto, estabilizar uma carga negativa. O íon Cl^- é, de fato, muito estável e, portanto, o HCl é um ácido forte. O HCl pode atuar como um doador de prótons, porque a base conjugada deixada para trás é estabilizada. Considere a estrutura do butano:



Quando o butano é desprotonado, uma carga negativa é gerada sobre um átomo de carbono. O carbono não é um elemento muito eletronegativo e geralmente não é capaz de estabilizar uma carga negativa. Uma vez que este C^- é muito instável, podemos concluir que o butano não é muito ácido.

- Se a base conjugada A^- é mais estável que B^- , então, HA é um ácido mais forte do que HB.

Fator 1: o átomo em que a carga se localiza

O primeiro fator envolve a comparação entre os átomos que possuem a carga negativa em cada base conjugada. Por exemplo, consideremos as estruturas do butano e do propanol:



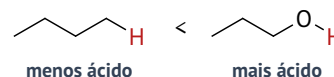
A fim de avaliar a acidez relativa dessas duas substâncias temos primeiro que desprotonar cada uma dessas substâncias e representar as bases conjugadas:



Na primeira base conjugada, a carga negativa está sobre um átomo de carbono. Na segunda base conjugada, a carga negativa está sobre um átomo de oxigênio. Para determinar qual delas é mais estável, temos que considerar se esses elementos estão no mesmo grupo ou no mesmo período da Tabela Periódica. Por exemplo, C e O pertencem ao mesmo período.

- Em um mesmo período, a eletronegatividade é o parâmetro dominante na estabilidade da carga negativa.

A eletronegatividade aumenta ao longo do período. O oxigênio possui maior eletronegatividade que o carbono, por isso o oxigênio é mais capaz de estabilizar a carga negativa. Portanto, um próton sobre o oxigênio é mais ácido do que um próton sobre o carbono:



A análise é diferente quando se comparam dois átomos no mesmo grupo da tabela periódica. Por exemplo, vamos comparar a acidez da água e do sulfeto de hidrogênio:



A fim de avaliar a acidez relativa dessas duas substâncias, comparamos suas bases conjugadas:



Neste exemplo, estamos comparando O e S, que pertencem ao mesmo grupo da Tabela Periódica. Neste caso, a eletronegatividade não é o efeito dominante:

- Em um mesmo grupo, o raio atômico é o parâmetro dominante na estabilidade da carga negativa.

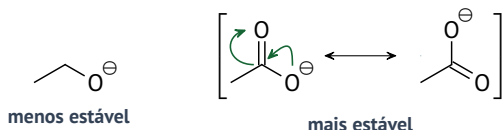
O enxofre é maior do que de oxigênio e pode, portanto, estabilizar mais uma carga negativa, distribuindo a carga em um volume maior do espaço. Dessa forma, HS^- é mais estável do que HO^- e, portanto, o H_2S é um ácido mais forte do que a H_2O .

Fator 2: a ressonância

O segundo fator para comparar a estabilidade das bases conjugadas é a ressonância. Para ilustrar o papel da ressonância na estabilidade da carga, vamos considerar as estruturas do etanol e do ácido acético:

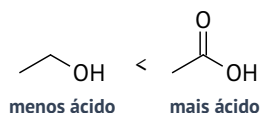


A fim de comparar a acidez dessas duas substâncias, temos que desprotonar cada uma delas e representar as bases conjugadas:

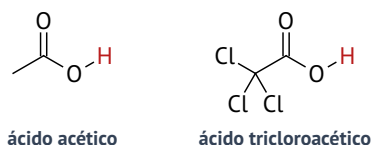


Em ambos os casos, a carga negativa está sobre o oxigênio. Portanto, o fator 1 não indica que o próton é mais ácido. Mas há uma diferença fundamental entre essas duas cargas negativas. A primeira base conjugada não tem estruturas de ressonância, enquanto a segunda base conjugada tem:

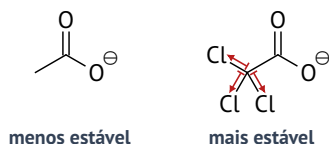
Neste caso, a carga está deslocalizada sobre os dois átomos de oxigênio. Essa carga negativa estará mais estável do que uma carga negativa localizada sobre um átomo de oxigênio. Os ácidos carboxílicos são ligeiramente ácidos já que suas bases conjugadas são estabilizadas por ressonância.

**Fator 3: o efeito indutivo**

Os dois fatores que examinamos até agora não explicam a diferença de acidez entre o ácido acético e o ácido tricloroacético:

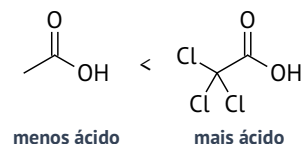


Qual a substância mais ácida? Para responder a essa pergunta sem a ajuda de valores de pK_a temos que representar as bases conjugadas das duas substâncias e, em seguida, compará-las:

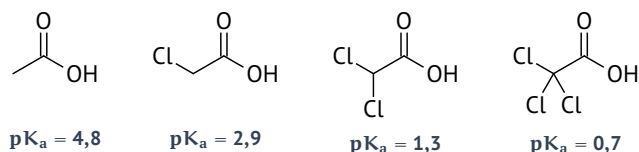


O fator 1 não responde a pergunta porque a carga negativa está sobre o oxigênio em ambos os casos. O fator 2 também não responde a pergunta, porque há estruturas de ressonância que deslocalizam a carga por dois átomos de oxigênio em ambos os casos. A diferença entre essas substâncias é claramente os átomos de cloro. Lembre-se de que cada átomo de cloro retira densidade eletrônica por indução.

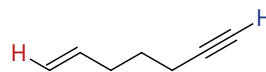
O efeito líquido dos átomos de cloro é retirar densidade eletrônica para longe da região carregada negativamente da substância, estabilizando desse modo a carga negativa. Portanto, a base conjugada do ácido tricloroacético é mais estável do que a base conjugada do ácido acético. A partir disso, podemos concluir que o ácido tricloroacético é mais ácido:



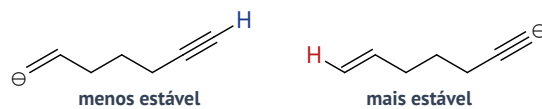
Podemos verificar esta previsão, observando os valores de pK_a . Na verdade, podemos usar os valores de pK_a para verificar o efeito individual de cada átomo de cloro:

**Fator 4: os orbitais**

Os três fatores que examinamos até agora não explicam a diferença de acidez entre os dois prótons destacados na substância vista a seguir:



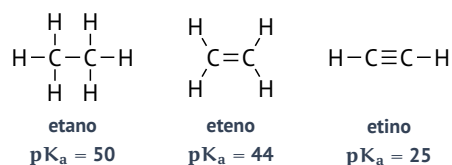
Represente as bases conjugadas para compará-las:



Em ambos os casos, a carga negativa está sobre um átomo de carbono, de modo que o fator 1 não ajuda. Em ambos os casos, a carga não é estabilizada por ressonância, de modo que o fator 2 não ajuda. Em ambos os casos, não existem efeitos indutivos a considerar, de modo que o fator 3 não ajuda. A resposta neste caso é obtida olhando-se para os estados de hibridização dos orbitais que acomodam as cargas. A primeira base conjugada tem uma carga negativa sobre um átomo de carbono com hibridização sp^2 , enquanto a segunda base conjugada tem uma carga negativa sobre um átomo de carbono com hibridização sp .

Um par de elétrons em um orbital híbrido sp é mantido mais próximo do núcleo do que um par de elétrons em um orbital híbrido sp^2 ou sp^3 . Como resultado, os elétrons que estão localizados em uma orbital sp são estabilizados por estarem perto do núcleo. Portanto, uma carga negativa sobre um carbono com hibridização sp é mais estável que uma carga negativa sobre um carbono com hibridização sp^2 .

Concluimos que um próton em uma ligação tripla será mais ácido do que um próton em uma ligação dupla, que por sua vez irá ser mais ácido do que um próton em um carbono com todas as ligações simples. Podemos verificar essa tendência, olhando para os valores de pK_a :



Os valores de pK_a sugerem que esse efeito é muito significativo: o etino é de 19 ordens de grandeza mais ácido do que o eteno.

A comparação entre os fatores

Temos até agora examinado cada um dos quatro fatores que afetam a estabilidade de cargas negativas. Temos agora que considerar a sua ordem de prioridade — em outras palavras, qual o fator que tem precedência quando dois ou mais fatores estão presentes?

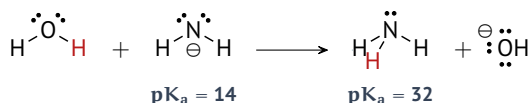
De modo geral, a ordem de prioridade é a ordem em que os fatores foram apresentados (**ARIO**):

- 1. Átomo.** A carga está sobre que átomo? A comparação entre os átomos é feita em termos de eletronegatividade, para átomos no mesmo período, e em termos do raio, para átomos no mesmo grupo.
- 2. Ressonância.** Existe algum efeito de ressonância que torna uma base conjugada mais estável do que a outra?
- 3. Indução.** Existem efeitos indutivos que estabilizam uma das bases conjugadas?
- 4. Orbital.** Em que orbital encontramos a carga negativa para cada base conjugada?

A acidez relativa pode ser prevista, qualitativamente, analisando-se a estrutura da base conjugada.

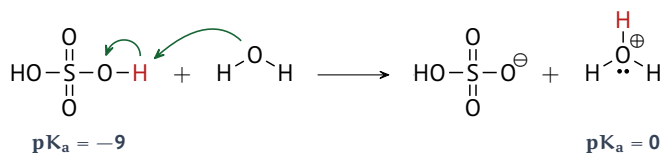
4B.3b O efeito de nivelamento

Bases mais fortes do que o hidróxido não podem ser usadas quando o solvente é a água. Para ilustrar o porquê, considere o que acontece se misturamos o íon amida e a água:



O íon amida é uma base suficientemente forte para desprotonar água, formando um íon HO^- . Um íon hidróxido é mais estável do que um íon amida, de modo que o equilíbrio vai favorecer a formação de hidróxido. Em outras palavras, o íon amida é *destruído* pelo solvente e substituído com um íon hidróxido. Na realidade, isso é verdade para qualquer base mais forte do que o HO^- . Se uma base mais forte do que o HO^- é dissolvida em água, a base reage com a água para produzir hidróxido. Este é o chamado efeito de **nivelamento**.

O efeito de nivelamento também é observado em soluções ácidas. Por exemplo, consideremos o seguinte equilíbrio que é estabelecido em uma solução aquosa de H_2SO_4 ,

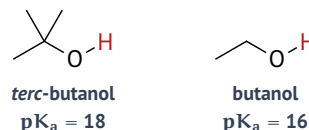


Embora este seja um equilíbrio, há muito pouco H_2SO_4 realmente presente em uma solução aquosa de H_2SO_4 . Especificamente, haverá uma molécula de H_2SO_4 para cada 10 milhões de íons hidrônio. Uma situação semelhante ocorre com o HCl aquoso ou qualquer outro ácido forte que é dissolvido em água. Em outras palavras, uma solução aquosa de H_2SO_4 ou HCl pode simplesmente ser considerada como uma solução aquosa de H_3O^+ .

Uma base mais forte do que o hidróxido não pode ser usada quando o solvente é a água devido ao efeito de nivelamento.

4B.3c Os efeitos de solvatação

Em alguns casos, os efeitos do solvente são utilizados para explicar pequenas diferenças nos valores de pK_a . Por exemplo, compare a acidez do *tert*-butanol e do etanol:



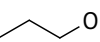

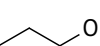
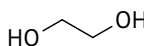




Os valores de pK_a , indicam que o *tert*-butanol é menos ácido do que o etanol de duas ordens de grandeza. Em outras palavras, a base conjugada do *tert*-butanol é menos estável do que a base conjugada do etanol. Esta diferença de estabilidade é melhor explicada considerando-se as interações entre cada base conjugada e as moléculas vizinhas de solvente.

Comparamos a maneira com que cada base conjugada interage com as moléculas de solvente. O íon *tert*-butóxido é muito volumoso, ou **estericamente impedido**, e é menos capaz de interagir com o solvente. O íon etóxido não é tão estericamente impedido, de modo que ele pode acomodar mais interações com o solvente. Como resultado, o etóxido é melhor solvatado e é, portanto, mais estável do que o *tert*-butóxido. Esse tipo de efeito do solvente é geralmente mais fraco do que os outros efeitos (ARIO).

A bases volumosas, ou estericamente impedidas, são geralmente menos eficientes na formação de interações estabilizadoras com o solvente,

Problemas





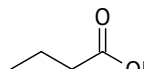
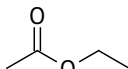
4B.01 Considere as substâncias.

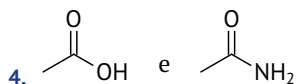
-  e 
-  e 
-  e 
-  e 

Assinale a alternativa que relaciona os pares em que a primeira substância tem *menor* temperatura de ebulição.

- A** 2 **B** 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 2, 3 e 4

4B.02 Considere as substâncias.

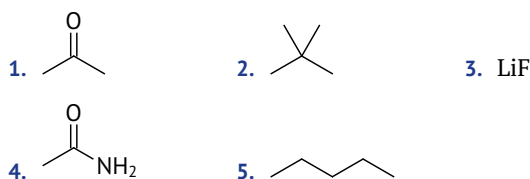
-  e 
-  e 
-  e 



Assinale a alternativa que relaciona os pares em que a primeira substância tem *menor* temperatura de ebulição.

- A** 2 **B** 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 2, 3 e 4

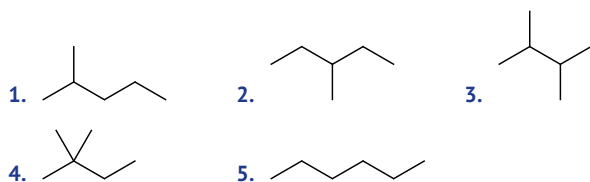
4B.03 Considere as substâncias.



Assinale a alternativa que relaciona os compostos em ordem *crescente* de ponto de ebulição.

- A** 4 < 3 < 2 < 5 < 1 **B** 3 < 2 < 5 < 1 < 4
C 2 < 5 < 1 < 4 < 3 **D** 3 < 4 < 5 < 1 < 2
E 5 < 3 < 2 < 1 < 4

4B.04 Considere as substâncias em 298 K e 1 atm



Assinale a alternativa que relaciona os compostos em ordem *crescente* de pressão de vapor.

- A** 5 < 1 < 3 < 2 < 4 **B** 5 < 2 < 1 < 4 < 3
C 1 < 4 < 3 < 5 < 2 **D** 2 < 1 < 4 < 5 < 3
E 3 < 2 < 1 < 4 < 5

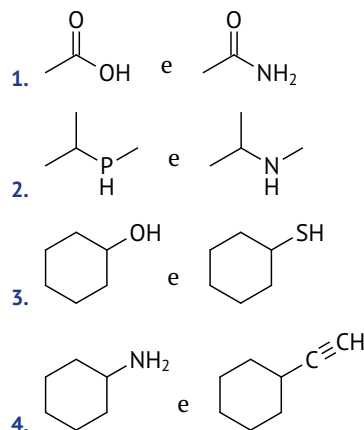
4B.05 Considere os pares de ácidos.



Assinale a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro composto tem *menor* pK_a.

- A** 3 **B** 4 **C** 3 e 4
D 1, 3 e 4 **E** 2, 3 e 4

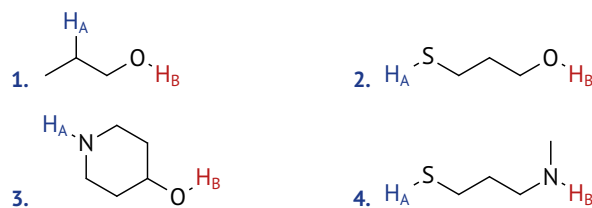
4B.06 Considere os pares de ácidos.



Assinale a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro composto tem *menor* pK_a.

- A** 1 e 2 **B** 1 e 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

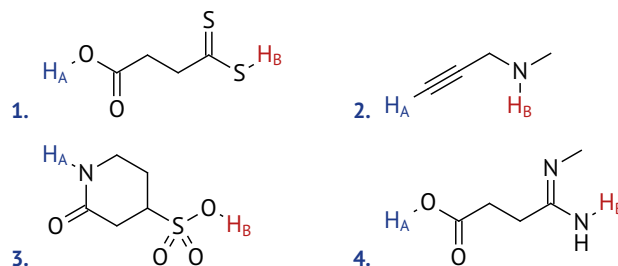
4B.07 Considere os compostos.



Assinale a alternativa que relaciona os compostos em que o hidrogênio H_A é mais ácido que o hidrogênio H_B.

- A** 2 **B** 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 2, 3 e 4

4B.08 Considere os compostos.



Assinale a alternativa que relaciona os compostos em que o hidrogênio H_A é mais ácido que o hidrogênio H_B.

- A** 3 **B** 4 **C** 1 e 4 **D** 2 e 4 **E** 3 e 4

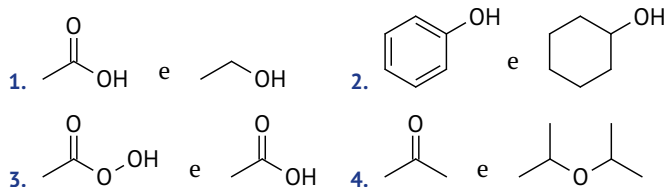
4B.09 Considere os pares de ácidos.



Assinale a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro composto tem *menor* pK_a .

- A** 2 e 3 **B** 2 e 4 **C** 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

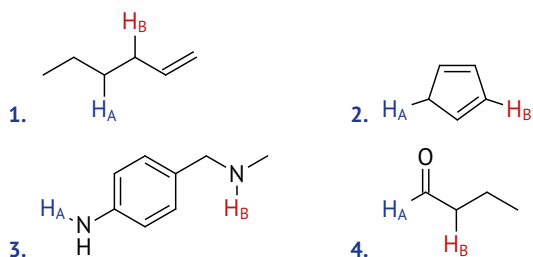
4B.10 Considere os pares de ácidos.



Assinale a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro composto tem *menor* pK_a .

- A** 1 e 2 **B** 1 e 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

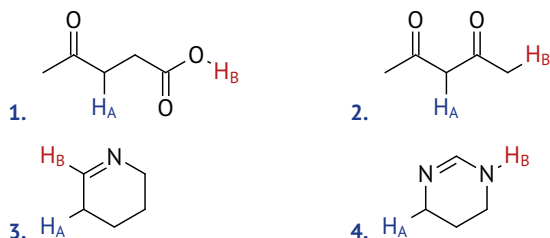
4B.11 Considere os compostos.



Assinale a alternativa que relaciona os compostos em que o hidrogênio H_A é mais ácido que o hidrogênio H_B .

- A** 2 **B** 3 **C** 2 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 2, 3 e 4

4B.12 Considere os compostos.



Assinale a alternativa que relaciona os compostos em que o hidrogênio H_A é mais ácido que o hidrogênio H_B .

- A** 2 **B** 3 **C** 2 e 3
D 1, 2 e 3 **E** 2, 3 e 4

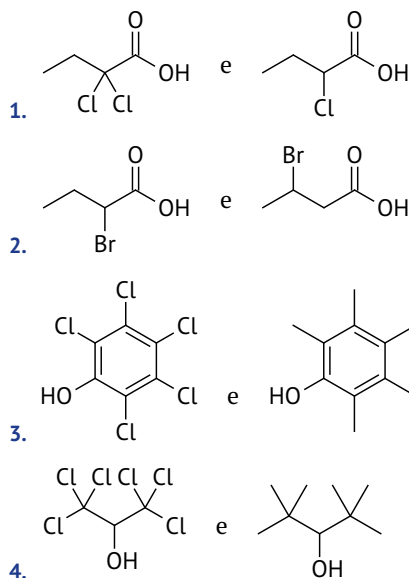
4B.13 Considere os pares de ácidos.

1. $HBrO_2$ e $HClO_2$ 2. H_2CO_3 e H_2GeO_3
 3. H_3AsO_4 e H_3PO_4 4. $HClO$ e HIO

Assinale a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro composto tem *menor* pK_a .

- A** 2 **B** 4 **C** 2 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 2, 3 e 4

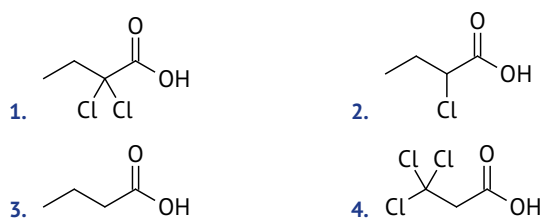
4B.14 Considere os compostos.



Assinale a alternativa que relaciona os pares em que o primeiro composto tem *menor* pK_a .

- A** 1, 2 e 3 **B** 1, 2 e 4 **C** 1, 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

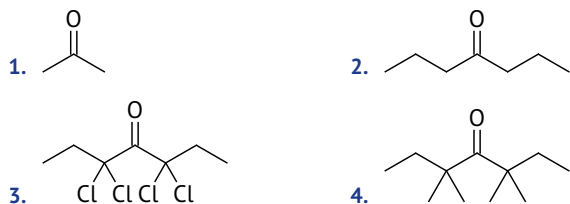
4B.15 Considere os compostos.



Assinale a alternativa que relaciona os compostos em ordem *crescente* de pK_a .

- A** 1 < 2 < 3 < 4 **B** 1 < 2 < 4 < 3 **C** 4 < 2 < 1 < 3
D 3 < 4 < 2 < 1 **E** 4 < 3 < 1 < 2

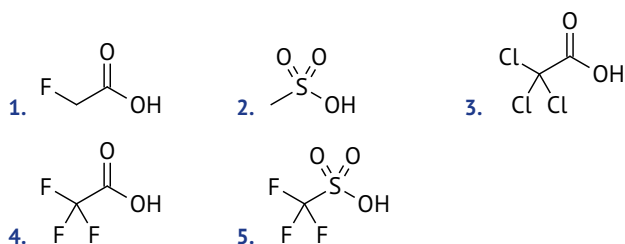
4B.16 Considere os compostos.



Assinale a alternativa que relaciona os compostos em ordem *crescente* de pK_a .

- A** $3 < 1 < 4 < 2$ **B** $4 < 2 < 1 < 3$ **C** $1 < 4 < 3 < 2$
D $1 < 2 < 3 < 4$ **E** $1 < 3 < 2 < 4$

4B.17 Considere os compostos.



Assinale a alternativa que relaciona os compostos em ordem *crescente* de pK_a .

- A** $4 < 5 < 2 < 3 < 1$ **B** $1 < 4 < 2 < 3 < 5$
C $2 < 3 < 5 < 1 < 4$ **D** $5 < 1 < 3 < 2 < 4$
E $5 < 2 < 4 < 3 < 1$

Gabarito: Problemas

- 4B.01 **C** 4B.02 **C** 4B.03 **C** 4B.04 **B** 4B.05 **C** 4B.06 **D**
 4B.07 **C** 4B.08 **B** 4B.09 **D** 4B.10 **D** 4B.11 **C** 4B.12 **C**
 4B.13 **C** 4B.14 **E** 4B.15 **B** 4B.16 **D** 4B.17 **E**