

Acidez e basicidade de compostos orgânicos

Notas de aula do Módulo 6 da disciplina QUI022 (Química Orgânica), ministrada na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) pelo professor Lucas Raposo Carvalho, no 2º semestre de 2024.

Lucas Raposo Carvalho

Atualizado pela última vez em: 15 de outubro de 2024

Referências principais

1. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; SNYDER, S. A. (2018). Química Orgânica (12ª ed.). LTC;
2. BRUICE, P. Y. Organic Chemistry (8ª ed.). Pearson India.
3. KLEIN, D. Organic Chemistry (4ª ed.). Wiley.

Conteúdo

Aula 9 (24/09/2024) – Acidez e Basicidade	1
1.1 Teoria de Arrhenius	2
1.2 Teoria de Brønsted-Lowry	3
1.2.1 Mecanismo de setas curvas	5
Aula 10 (25/09/2024) – Acidez e Basicidade	8
1.2.2 Parâmetros termodinâmicos	8
1.3 Teoria de Lewis	13

✳ Aula 9 (24/09/2024)

As reações ácido-base compreendem a transferência de um próton entre duas espécies ou a interação entre uma região de alta densidade eletrônica com outra de baixa densidade eletrônica. A descrição desse tipo de reação é o primeiro contato com reações químicas propriamente ditas na disciplina

QUI022. Sendo assim, esse módulo aborda as teorias mais importantes e discute, com detalhes, as particularidades desse tipo de reação. O entendimento de reações ácido base é de suma importância pois pode-se considerar que todos os mecanismos de reações orgânicas ou são ácido-base ou incluem ao menos uma etapa ácido-base em seu processo. Finalmente, esse módulo é essencial para a revisão dos mecanismos de setas curvas e seu racional físico-químico.

1.1 Teoria de Arrhenius

Svante Arrhenius desenvolveu a primeira teoria amplamente aceita de ácidos e bases em 1884 (ARRHENIUS, 1912), baseando-se na teoria de ionização. A teoria de Arrhenius é marcadamente específica e considera que as espécies estão completamente dissociadas em água.

Teoria de ácidos e bases de Arrhenius

Ácidos são compostos que aumentam a concentração de íons H^+ em água na condição de dissociação total. Bases são compostos que aumentam a concentração de íons OH^- em água na condição de dissociação total. Em outras palavras, ácidos e bases de Arrhenius são eletrólitos fortes que aumentam a concentração de H^+ ou OH^- , respectivamente.

A teoria de Arrhenius também estabelece que reações de *neutralização* entre ácidos e bases sempre liberam calor – *i.e.*, são exotérmicas –, sendo o *calor de neutralização*. Exemplos claros de ácidos de Arrhenius incluem o HCl, HNO_3 , HBr e H_2SO_4 . Hidróxidos inorgânicos – *e.g.*, KOH, NaOH e $Ca(OH)_2$ – são exemplos clássicos de bases de Arrhenius.

Como as teorias ácido-base de Arrhenius e a de Brønsted-Lowry, que será abordada a seguir, tratam de **concentrações** de espécies em solução, uma representação comum dessa quantidade é fazendo uso de colchetes, []. Ou seja, a concentração de íons H^+ , por exemplo, é escrita como $[H^+]$, e a de íons OH^- , como $[OH^-]$.

Por fim, é importante mencionar que o foco da teoria de Arrhenius é nos **reagentes** (PAIK, 2015). Ou seja, a teoria define ácidos e bases com bases nas propriedades das **substâncias**. Como veremos adiante, a teoria de Brønsted-Lowry é baseada no **processo** ou na **reação**.

1.2 Teoria de Brønsted-Lowry

O químico dinamarquês Johannes Nicolaus Brønsted e o britânico Thomas Martin Lowry desenvolveram, em 1923, uma teoria ácido-base que ofereceu uma descrição mais completa e quantitativa do comportamento de espécies ácidas e básicas em quaisquer solvente ou até mesmo no estado gasoso.

Teoria de ácidos e bases de Brønsted-Lowry

Ácidos são compostos que, na presença de bases, doam um **próton** – *i.e.*, um H^+ . Bases, por sua vez, são compostos que, na presença de um ácido, abstraem um **próton**.

É importante ressaltar que a teoria não se limita às reações que ocorram em água e que não define os ácidos e bases de forma isolada, sendo uma teoria estritamente *comparativa*. Dessa forma, não se pode considerar que a teoria de Brønsted-Lowry como uma simples generalização da teoria de Arrhenius, já que a primeira classifica as espécies de acordo com o **processo**, ao invés da substância em si.

O HCl possui temperatura de ebulição igual a $-85\text{ }^\circ\text{C}$ (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2015). Logo, nas CATP, é um gás que apresenta propriedades ácidas que não se esperaria pela teoria de Arrhenius. Somente quando o HCl entra em contato com a água e se dissocia que o nome ácido clorídrico é adequado, já que passa a demonstrar propriedades compatíveis com a teoria de Arrhenius. Todavia, o HCl também pode ser descrito pela teoria de Brønsted-Lowry, independente de seu estado físico e de estar hidratado ou não. Para fins didáticos, ele será mostrado como dissociado em água (Figura 1).

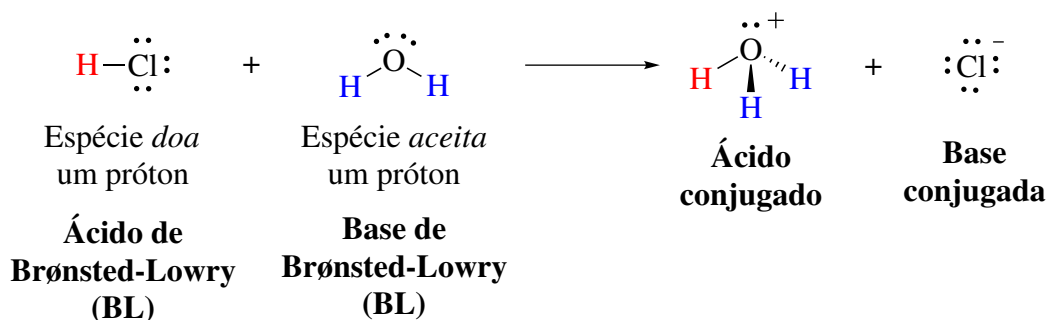


Figura 1: Reação do HCl (ácido de Brønsted-Lowry) com a água (base de Brønsted-Lowry), formando o hidrônio (H_3O^+), sendo o ácido conjugado, e o cloreto (Cl^-), sendo a base conjugada.

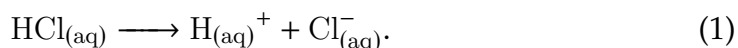
Alguns pontos importantes mostrados na Figura 1 incluem:

- A espécie que doou o próton (HCl) é o ácido e a que aceitou o próton (H_2O)

é a base;

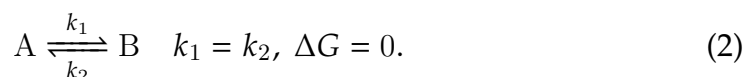
- O **ácido** se torna a **base conjugada** após doar o próton; e
- A **base** se torna o **ácido conjugado** após abstrair o próton.

Os três pontos elencados acima são comuns a **todas** as reações ácido-base de Brønsted-Lowry. Além deles, é importante ressaltar que há como representar a dissociação do HCl em água por



Embora a representação do íon H^{+} hidratado, $\text{H}_{(\text{aq})}^{+}$, seja a mais correta¹, optou-se por mostrar a que é mais usadas em livros-texto, que representa o íon com apenas uma água de hidratação, $\text{H}^{+} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ou H_3O^{+} , denominado **hidrônio**. Além disso, é importante ressaltar que a seta utilizada na reação de hidratação do HCl foi uma seta simples, \longrightarrow , e a maioria das reações ácido-base nos livros-texto são expressas com uma seta de equilíbrio, \rightleftharpoons . Deve-se atentar que, embora todas as reações ácido-base estabeleçam um equilíbrio químico, nem todas são afetadas pelas condições usualmente empregadas para deslocar o equilíbrio utilizando o princípio de Le Chatelier. Nesses casos de dissociação quantitativa, costuma-se representar a reação com a seta simples ao invés da de equilíbrio.

Todavia, esse material aborda reações que estão em equilíbrio dinâmico – *i.e.* equilíbrio no qual o sentido direto e reverso ocorrem com velocidades iguais e a variação de energia de Gibbs, ΔG , é igual a zero (**Equação 2**) – ou com tal equilíbrio deslocado em uma das direções. Nesses casos, pode-se representar as reações com a seta maior na direção dos produtos, \rightleftharpoons , ou na dos reagentes, \leftleftharpoons .



Um exemplo de reação em equilíbrio é a hidratação da amônia, NH_3 , representada na **Figura 2**.

Nota-se que a água atuou como um **ácido** na presença da amônia. Em contrapartida, ela atuou como uma base na presença do ácido clorídrico. Esse caráter duplo da água e de outras substâncias, de acordo com a teoria

¹Duas publicações excelentes que ilustram o motivo disso mostram que o íon H^{+} pode possuir até seis águas de hidratação ($\text{H}^{+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$), ao invés de apenas uma ($\text{H}^{+} \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ou H_3O^{+}) (REED, 2013; SILVERSTEIN, 2014). Além disso, há evidências experimentais para a formação de espécies com duas e três águas de hidratação. Sendo assim, a representação $\text{H}_{(\text{aq})}^{+}$ abrange todas as possibilidades e é termodinamicamente correta.

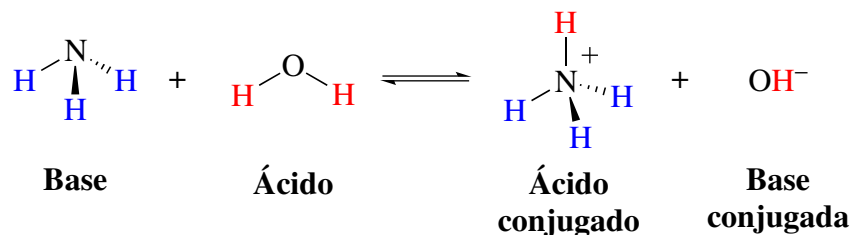


Figura 2: Reação da amônia, NH_3 (base de Brønsted-Lowry), com a água (ácido de Brønsted-Lowry, formando o amônio (NH_4^+), sendo o ácido conjugado, e o hidróxido (OH^-), sendo a base conjugada).

de Brønsted-Lowry, é denominado **anfótero** ou **anfiprótico**². É importante mencionar que o conceito de substância anfótera não existe para a teoria de Arrhenius, já que essa teoria determina o caráter ácido ou básico de acordo com a substância e não com a reação, apenas para a de Brønsted-Lowry e, como será abordado, a de Lewis.

É importante pontuar que, conforme o enunciado da teoria, ácidos e bases de Brønsted-Lowry não são limitados a espécies neutras, sendo que cátions e ânions também podem atuar como ácidos e/ou bases (**Figura 3**).

1.2.1 Mecanismo de setas curvas

Considerando os exemplos apresentados de reações ácido-base até então, é importante revisar algumas noções abordadas em módulos anteriores sobre mecanismos de setas curvas. Como as reações ácido-base representam o primeiro conjunto de reações orgânicas propriamente ditas, deve-se descrever o processo do ponto de vista orbitalar, para que se estabeleça a correspondência com o mecanismo de setas curvas.

Sendo assim, a reação a ser discutida é a demonstrada na **Figura 1**. Nessa reação, observa-se alguns fenômenos importantes:

1. A ligação H–Cl foi quebrada;
2. A **base**, H_2O , abstraiu o próton do **ácido**, HCl , formando o **ácido conjugado** pela formação de uma nova ligação O–H.

Além das duas observações, outras informações podem ser adicionadas aos compostos da reação, como cargas parciais, hibridações e orbitais moleculares envolvidos, como é ilustrado na **Figura 4**.

²Uma espécie anfótera é aquela que apresenta caráter ácido ou básico dependendo do outro reagente. Uma espécie anfiprótica é aquela que pode ser doadora de prótons (ácido de Brønsted-Lowry) ou aceptora de prótons (base de Brønsted-Lowry).

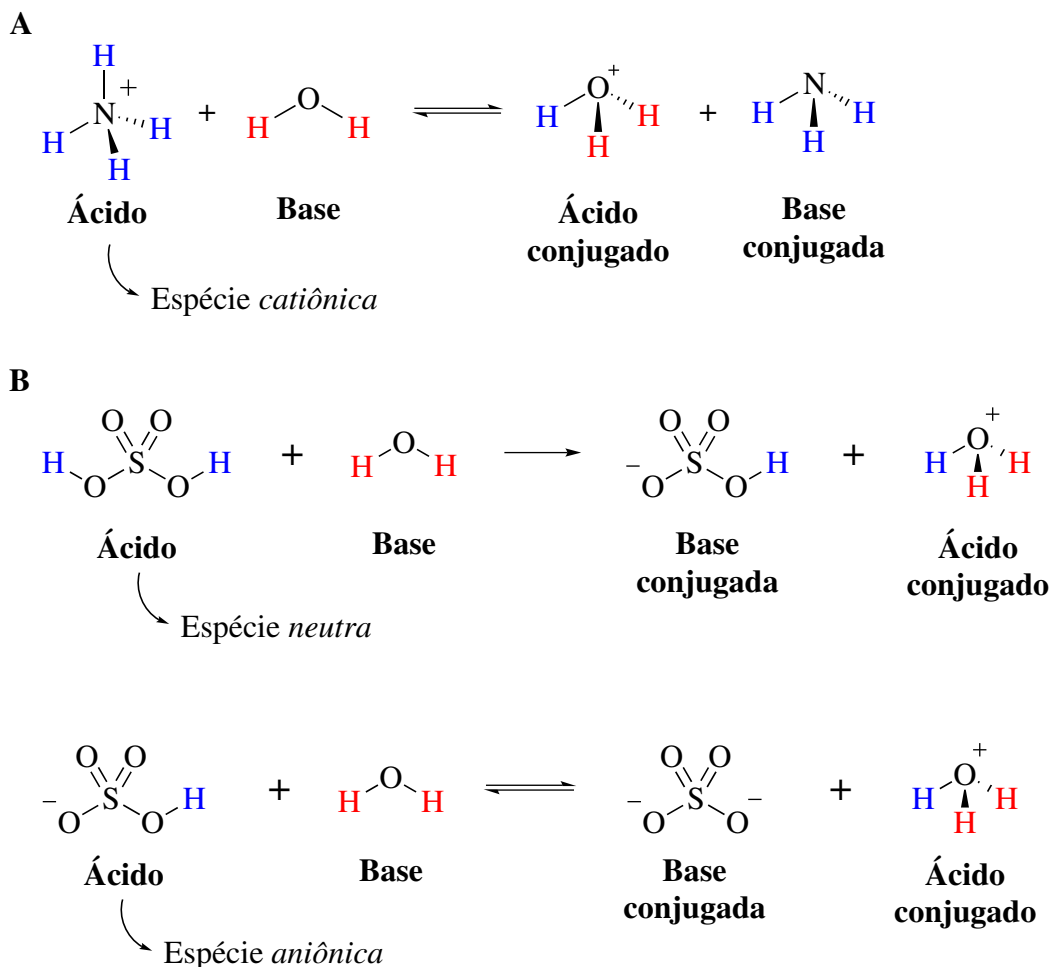


Figura 3: Exemplos de espécies neutras e carregadas positiva- ou negativamente atuando como ácidos de Brønsted-Lowry. Em **A**, o cátion amônio atua como ácido na presença de água. Em **B**, o ácido sulfúrico é representado com suas etapas de desprorrhreotonação, sendo um ácido poliprótico, e o ânion hidrogenossulfato ou bissulfato é o ácido da segunda reação.

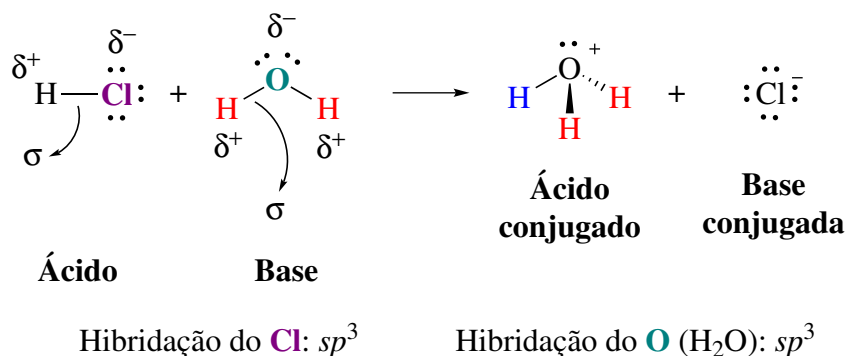


Figura 4: Reação ácido-base do HCl em água, demonstrando as cargas parciais, hibridações e orbitais moleculares relevantes.

Sendo assim, o átomo de oxigênio, cuja carga parcial é negativa, se liga ao hidrogênio do ácido, cuja carga parcial é positiva, promovendo a quebra da ligação H–Cl. Para tal, o orbital $2sp^3$ do oxigênio³, contendo o par de elétrons não-ligante, irá interagir com o orbital σ^* da ligação H–Cl, diminuindo a ordem de ligação para zero e quebrando a ligação (**Figura 5**).

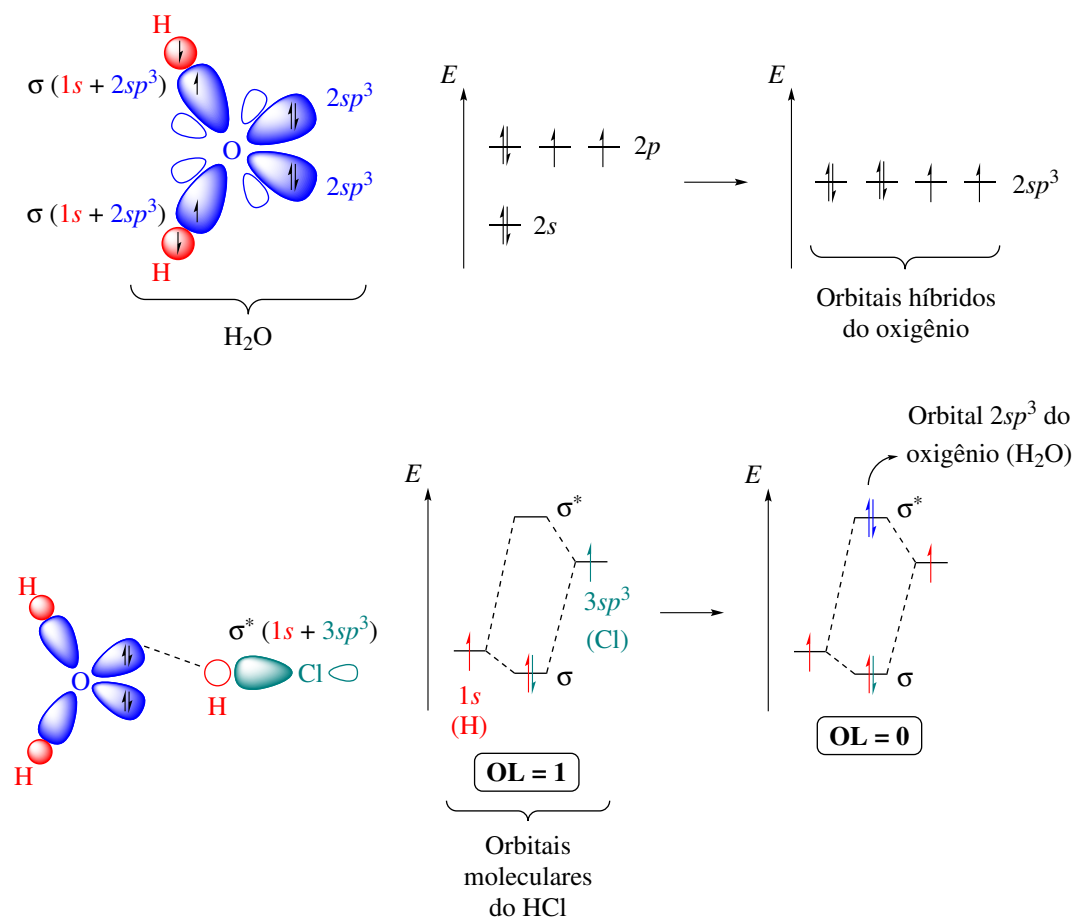


Figura 5: Representação dos orbitais híbridos do átomo de oxigênio da água e da interação do par de elétrons não-ligantes no orbital $2sp^3$ com o orbital σ^* da ligação HCl, reduzindo a OL (ordem de ligação) de um para zero.

A interação orbitalar pode ser representada pelo mecanismo de setas curvas com seta curvas que saem de uma região com **alta** densidade eletrônica e chegam a uma direção de **baixa** densidade eletrônica. A primeira seta sai de um dos pares de elétrons do oxigênio⁴ e chega no átomo de hidrogênio abstraído, na direção do orbital σ^* . Então, a ligação H–Cl é quebrada e uma

³É importante ressaltar que a molécula de água possui dois tipos de orbitais preenchidos, o orbital $2sp^3$ do oxigênio e o orbital σ da ligação O–H. Embora ambos possam atuar como regiões de alta densidade eletrônica e, portanto, abstrair o próton do ácido, apenas o $2sp^3$ o faz. Isso se deve à energia do orbital molecular σ ser inferior à do $2sp^3$, fazendo com que seja menos energético e menos propenso a interagir com centros de baixa densidade eletrônica.

⁴A água possui dois pares de elétrons não-ligantes, mas apenas um possui energia adequada para abstrair um próton. Embora os pares eletrônicos sejam representados como

nova seta sai da ligação química e chega no átomo mais eletronegativo, formando o Cl^- (**Figura 6**). É importante se atentar ao número de elétrons em átomos que não possuem o octeto expandido.



Figura 6: Mecanismo da reação ácido-base entre o HCl e a água, mostrando a Seta 1, saindo do par de elétrons não-ligante do oxigênio e chegando no átomo de hidrogênio, e a Seta 2, saindo da ligação H–Cl e chegando no átomo de cloro.

É importante ressaltar que mecanismos de reação são **sempre** propostos, nunca inequívocos. Em outras palavras, os movimentos das setas curvas representam interações orbitales que **podem** explicar dados experimentais. É importante ter isso em mente para que se tenha a consciência que elétrons não saltam de um lado para o outro, já que isso violaria o princípio da incerteza de Heisenberg. Logo, o mecanismo é apenas uma **representação** mais conveniente das interações orbitales mais importantes que, supostamente, estão envolvidas entre as espécies químicas.

❖ Aula 10 (25/09/2024)

1.2.2 Parâmetros termodinâmicos

Embora vários aspectos de reações ácido-base tenham sido abordados até o momento – *e.g.*, quais ligações se formam e se quebram, como funciona as interações orbitales e quais os nomes de cada espécie –, não se explicou, de fato, o **motivo** das reações acontecerem. Ou seja, a **reatividade** de ácidos e bases não foi demonstrada. Como mencionado anteriormente, a teoria de Brønsted-Lowry define ácidos e bases com base no **processo**, ou seja, se trata de uma teoria comparativa. Logo, a reatividade também será determinada com base em comparações.

Para desenvolvermos os conceitos necessários para discutir a reatividade, é necessário lembrar algumas variáveis, como o pH, K_a/K_b e seus p-valores, pK_a/pK_b . Primeiramente, o pH é a determinação mais direta de acidez e basicidade, e é definido pela **Equação 3**.

possuindo hibridação sp^3 , um par está em um orbital p , perpendicular ao plano do grupo H–O–H. O outro possui hibridação intermediária entre sp^2 e sp e está no plano, apontando na direção oposta a dos hidrogênios (LAING, 1987; WANG et al., 2016).

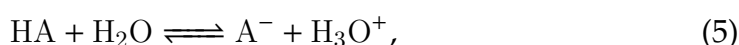
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (3)$$

Logo, quanto mais ácido o composto, maior a concentração de íons H^+ em solução e, portanto, menor o valor de pH. Além disso, sabe-se que soluções aquosas sempre seguem a relação

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \quad (4)$$

haja vista que a auto-protólise da água possui uma constante de equilíbrio $K_{\text{eq}} = K_{\text{w}} = 1 \times 10^{-14}$, à 24,87 °C e força iônica igual a zero.

Além disso, considerando a reação entre um ácido genérico (HA) e a água, descrita por



pode-se descrever uma constante de equilíbrio de acidez, $K_{\text{eq}} = K_{\text{a}}$, definida por

$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}. \quad (6)$$

Logo, quanto maior a força do ácido, maior $[\text{H}^+]$ e $[\text{H}_3\text{O}^+]$, menor o valor de pH e maior o valor de K_{a} ⁵. Considerando que os valores de K_{a} podem variar em várias ordens de grandeza, é mais conveniente expressar a constante de acidez pelo seu p-valor, o $\text{p}K_{\text{a}}$, definido por

$$\text{p}K_{\text{a}} = -\log [K_{\text{a}}]. \quad (7)$$

De forma similar à relação entre o pH e o pOH, o $\text{p}K_{\text{a}}$ e o $\text{p}K_{\text{b}}$ – *i.e.*, o p-valor da constante de equilíbrio alcalino – de uma mesma espécie também estão relacionados pela relação

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_{\text{a}} + \text{p}K_{\text{b}} = 14, \quad (8)$$

permitindo que um seja expresso em função do outro. Sendo assim, embora existam seis variáveis que representem coisas diferentes sobre acidez e basicidade, apenas uma delas é usada de forma mais abrangente, o $\text{p}K_{\text{a}}$. Além disso, tem-se que

- Quanto mais **forte** o **ácido**, **menor** o valor de pH da solução resultante e de $\text{p}K_{\text{a}}$; e

⁵Termodinamicamente, a constante de equilíbrio é definida pela razão entre as atividades, a , dos íons presentes, expressa por

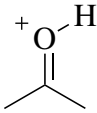

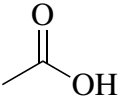
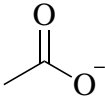
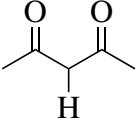
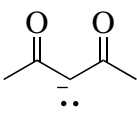
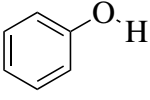
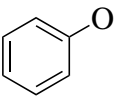
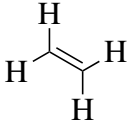
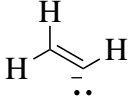
$$K_{\text{a}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Pode-se aproximar a atividade da água pura para 1 e as atividades dos íons para seus valores de concentração, em mol L^{-1} , assumindo uma solução aquosa no limite de diluição (CATP).

- Quanto mais **forte a base, maior** o valor de pH da solução resultante e de pK_a da seu ácido conjugado.

Para facilitar as análises de reações ácido-base, várias compilações de valores de pK_a estão disponíveis, sendo que o recurso mais conhecido talvez seja a [Bordwell pKa Table](#). Para facilitar as discussões desse módulo, alguns valores importantes são mostrados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Valores de pK_a para ácidos orgânicos e inorgânicos comuns em água (HAYNES; LIDE; BRUNO, 2015). Valores de pK_a inferiores a zero e superiores a 14 foram extrapolados dos obtidos em solventes orgânicos, como THF ou DMSO, por várias técnicas.

Ácido	pK_a	Base conjugada
HBr	-9	Br^-
	-7,3	
HCl	-7	Cl^-
H_2SO_4	-3	HSO_4^-
HNO_3	-1,3	NO_3^-
H_3O^+	0	H_2O
	4,75	
	9	
	9,95	
H_2O	14	OH^-
$H-C\equiv C-H$	24	$H-C\equiv C^-$
	50	
$(H_3C)_3C-H$	53	$(H_3C)_3C^-$

O primeiro ponto a ser ressaltado é relativo ao valor de pK_a da água e de seu ácido conjugado, o hidrônio (H_3O^+). Embora muitos livros-texto – *e.g.*, Solomons e Bruice – expressem tais valores como 15,7 e -1,7, respectivamente, eles estão errados. Os valores termodinamicamente corretos do pK_a da água pura e do H_3O^+ em água são 14,0 e 0, respectivamente⁶.

Além disso, observa-se que a força do ácido (coluna à esquerda, **Tabela 1**) diminui de cima para baixo, devido ao aumento no valor de pK_a . Em contrapartida, a força da base conjugada (coluna à direita, **Tabela 1**) aumenta de cima para baixo, devido ao mesmo aumento. Sendo assim, um dos pontos mais importantes em reações ácido-base podem ser pontuados.

Ácidos e bases fortes e fracos

Um ácido de Brønsted-Lowry **forte**, ao ser desprotonado, gera uma base **fraca**. Do mesmo modo, um ácido fraco, ao ser desprotonado, gera uma base **forte**. O raciocínio também se aplica às bases, já que uma base **forte**, ao ser protonada, gera um ácido **fraco**, e uma base **fraca**, ao ser protonada, gera um ácido **forte**.

Com a tabela de pK_a , pode-se prever e justificar o curso de reações ácido-base. Para tal, é necessário utilizar da relação entre a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) e a constante de equilíbrio (K_{eq}), expressa por

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}, \quad (9)$$

sendo que ΔG^0 é a variação da energia de Gibbs padrão, em $J \text{ mol}^{-1}$, R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), e T é a temperatura, em K. A variação da energia de Gibbs é o parâmetro fundamental para verificar a espontaneidade de uma reação química e, para reações espontâneas, $\Delta G < 0$. De modo análogo, reações espontâneas possuem $\Delta G > 0$. Portanto, o sentido mais espontâneo de um equilíbrio químico é aquele com o menor valor de ΔG^0 . Além disso, como $pK_a = -\log K_a$, menores valores de pK_a estão associados a maiores valores de K_a e, portanto, menores valores de ΔG^0 , ou seja, $pK_a \propto \Delta G^0$. Dessa maneira, quanto menor o valor de pK_a de um ácido, menor o valor de ΔG^0 da sua reação associada.

Dessa forma, é possível usar os valores da **Tabela 1** para prever o sentido mais preponderante no equilíbrio descrito na **Figura 7**, estabelecido entre o ácido acético e a água.

⁶Uma discussão detalhada acerca dos motivos dos valores corretos serem 14,0 e 0 é apresentada em alguns artigos (MEISTER et al., 2014; NEILS; SILVERSTEIN; SCHAERTEL, 2023; SILVERSTEIN, 2014). De forma resumida, o cálculo do pK_a deve ser feito com base nas atividades das espécies envolvidas e os resultados 15,7 e -1,7 assumem, de forma absurda, que uma parte das moléculas de água é aproximadamente 55 vezes mais ativa que outra parte.

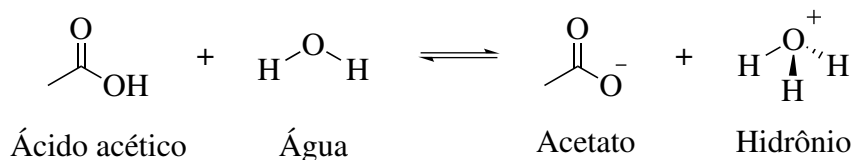
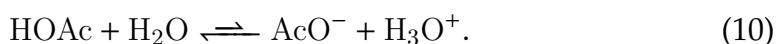


Figura 7: Reação ácido-base entre o ácido acético e a água.

A análise do equilíbrio e previsão do sentido mais espontâneo e, portanto, majoritário, se dá pelas seguintes etapas:

1. *Identificação do par ácido/ácido conjugado.* No caso do ácido acético em água, o ácido acético atuou como **ácido**, pois perdeu um próton, e o hidrônio é o **ácido conjugado**, pois é o resultado da base com um próton adicional;
2. *Atribuição dos valores de pK_a ao ácido e ácido conjugado.* O pK_a do ácido acético é igual a 4,75 e do hidrônio, 0;
3. *O sentido cujo ácido tiver o menor valor de pK_a será o mais espontâneo.* Como mencionado anteriormente, o pK_a e o ΔG^0 são proporcionais. Então, como o hidrônio tem o menor pK_a , o sentido do equilíbrio a partir dele é mais espontâneo e mais favorecido.

Sendo assim, para o ácido acético (HOAc) e acetato (AcO^-) em água, o equilíbrio é descrito por

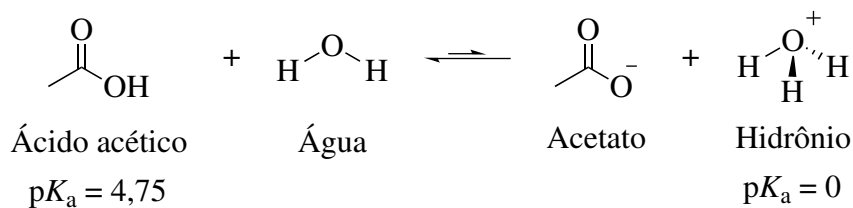


É importante destacar que a análise de diferenças de pK_a resulta em uma análise meramente **qualitativa** do equilíbrio. Ou seja, é possível saber se um equilíbrio está deslocado para um sentido ou para outro, apenas. Não é recomendável fazer suposições **quantitativas**, pois, utilizando o ácido acético como exemplo, a análise levaria a crer que, como o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes, o ácido acético tem efeito irrisório na diminuição do pH. Todavia, essa conclusão é errada, pois o ácido acético produz variações significativas no pH da solução, mesmo em baixas concentrações.

Outro exemplo prático da comparação de valores de pK_a é na determinação de bases mais ou menos apropriadas para promover a desprotonação de um determinado ácido. Comparando a desprotonação do ácido acético pela água ou por amônia (NH_3), percebe-se que a base nitrogenada é mais apropriada para desprotonar o ácido acético (**Figura 8**).

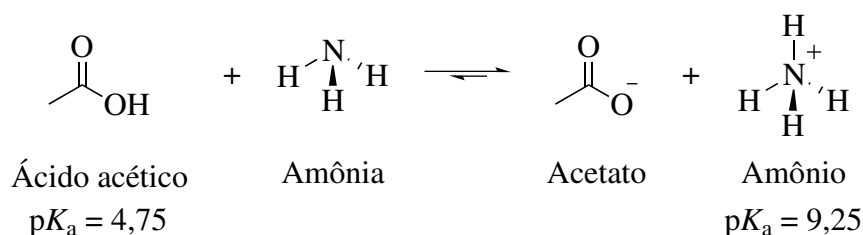
Como o pK_a do ácido acético é maior que o do hidrônio, o equilíbrio se encontra deslocado na direção de formação dos reagentes. Todavia, o pK_a

1. Ácido acético na presença de água



Equilíbrio favorece a formação dos reagentes

2. Ácido acético na presença de amônia



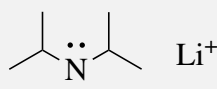
Equilíbrio favorece a formação dos produtos

Figura 8: Comparação da posição do equilíbrio de desprotonação do ácido acético na presença de água e amônia.

do ácido acético é menor que o do amônio, fazendo com que o equilíbrio na presença de amônia seja deslocado na direção dos produtos. Logo, a base mais adequada para desprotonar o ácido acético é a amônia.

Exercício

Como treinamento dos conceitos aprendidos, verifique se o diisopropilamido de lítio, cuja estrutura é apresentada abaixo e cujo pK_a é igual a 36, é mais eficiente para desprotonar o etino (acetileno) ou o eteno (etileno). Os valores de pK_a do etino e eteno estão na **Tabela 1**.



1.3 Teoria de Lewis

Como mencionado anteriormente, a teoria de Brønsted-Lowry, ao contrário da de Arrhenius, é uma teoria que define ácidos e bases baseado no processo, ou seja, de forma *comparativa*. Nessa ótica, a teoria de Lewis, desenvolvida por Gilbert Newton Lewis em 1923 (LEWIS, 1923), é uma expansão da teoria de Brønsted-Lowry, pois define ácidos e bases conforme seus

caráteres eletrônicos.

Teoria de ácidos e bases de Lewis

Ácidos de Lewis são espécies **aceptoras** de **densidade eletrônica** – *i.e.*, pares de elétrons não-ligantes – e bases de Lewis são espécies **doadoras** de **densidade eletrônica**.

De fato, a reação mostrada na **Figura 1** se trata de uma reação ácido-base de Brønsted-Lowry e, por consequência, de Lewis. Como visto na **Figura 5**, ocorre uma interação entre o par de elétrons não-ligantes no orbital $2sp^3$ da água com o orbital vazio σ^* da ligação H–Cl. Ou seja, uma espécie doadora de densidade eletrônica (H_2O) interagiu com uma aceptora (HCl). Porém, exemplos de reações ácido-base de Lewis são vistos entre a amônia (NH_3) e o borano (BH_3) e entre o bromo molecular (Br_2) e o brometo de ferro(III) ($FeBr_3$) (**Figura 9**).

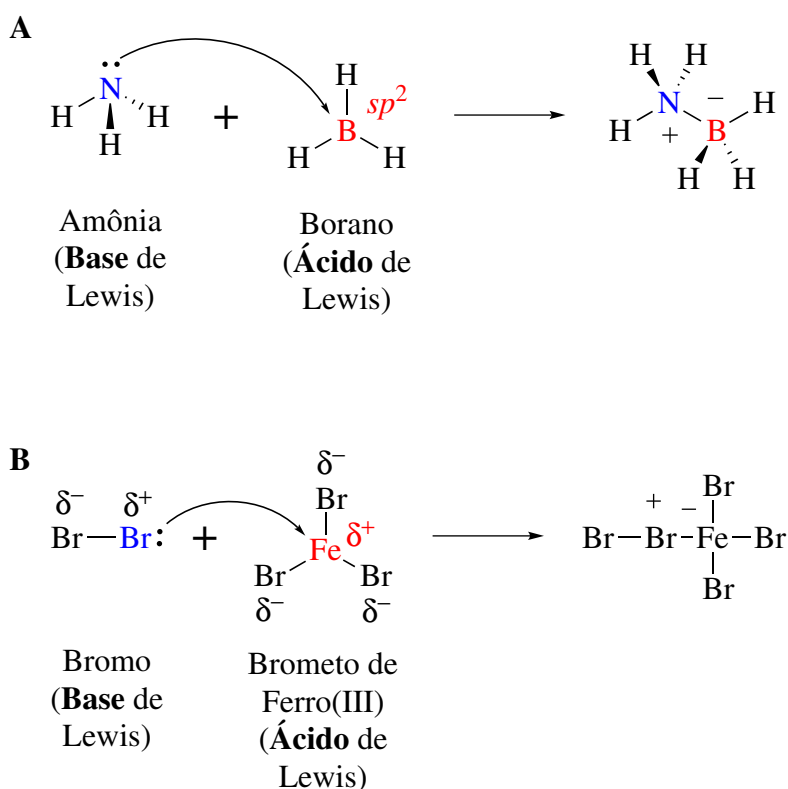


Figura 9: Reações ácido-base de Lewis entre (A) a amônia (NH_3) e o borano (BH_3) e (B) entre o bromo molecular (Br_2) e o brometo de ferro(III) ($FeBr_3$).

Para os casos mostrados na **Figura 9**, há uma interação entre o par de elétrons não-ligante da base de Lewis e um orbital vazio, seja o orbital $2p$ do boro ou algum dos orbitais d do ferro. Em ambos os casos, um par ácido-base de Lewis é formado. Outro ponto importante a ser mencionado é que bases de Lewis são comumente denominados **nucleófilos** – *i.e.*, têm avidez

por núcleos, que são cargas positivas – e ácidos de Lewis, **eletrófilos** – *i.e.*, têm avidez por elétrons, que são cargas negativas. Essa nomenclatura será importante nos próximos módulos.

Referências

ARRHENIUS, S. Electrolytic Dissociation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 34, p. 353–364, 1912. DOI: [10.1021/ja02205a001](https://doi.org/10.1021/ja02205a001). Citado na p. 2.

HAYNES, W. M.; LIDE, D. R.; BRUNO, T. J. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. [S.l.]: CRC Press, 2015. ISBN 978-1482208672. Citado nas pp. 3, 10.

LAINING, M. No rabbit ears on water. The structure of the water molecule: What should we tell the students? **Journal of Chemical Education**, v. 64, p. 124–128, 1987. DOI: [10.1021/ed064p124](https://doi.org/10.1021/ed064p124). Citado na p. 8.

LEWIS, G. N. **Valence and the structure of atoms and molecules**. [S.l.]: The Chemical Catalog Company, Inc., 1923. P. 184. Citado na p. 13.

MEISTER, E. C. et al. Confusing quantitative descriptions of Brønsted-Lowry acid-base equilibria in chemistry textbooks – A critical review and clarifications for chemical educators. **Helvetica Chimica Acta**, v. 97, p. 1–31, 2014. DOI: [10.1002/hlca.201300321](https://doi.org/10.1002/hlca.201300321). Citado na p. 11.

NEILS, T. L.; SILVERSTEIN, T. P.; SCHAERTEL, S. H₂O_(aq) Does Not Exist: Critique of a Proof-of-Concept Derivation. **Journal of Chemical Education**, v. 100, p. 1676–1679, 2023. DOI: [10.1021/acs.jchemed.3c00099](https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.3c00099). Citado na p. 11.

PAIK, S. Understanding the Relationship Among Arrhenius, Brønsted–Lowry, and Lewis Theories. **Journal of Chemical Education**, v. 92, p. 1484–1489, 2015. DOI: [10.1021/ed500891w](https://doi.org/10.1021/ed500891w). Citado na p. 2.

REED, C. A. Myths about the Proton. The Nature of H⁺ in Condensed Media. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, p. 2341–2740, 2013. DOI: [10.1021/ar400064q](https://doi.org/10.1021/ar400064q). Citado na p. 4.

SILVERSTEIN, T. P. The Aqueous Proton Is Hydrated by More Than One Water Molecule: Is the Hydronium Ion a Useful Conceit? **Journal of Chemical Education**, v. 91, p. 463–614, 2014. DOI: [10.1021/ed400559t](https://doi.org/10.1021/ed400559t). Citado nas pp. 4, 11.

WANG, B. et al. Molecular orbital analysis of the hydrogen bonded water dimer. **Scientific Reports**, v. 6, p. 22099, 2016. DOI: [10.1038/srep22099](https://doi.org/10.1038/srep22099). Citado na p. 8.