

Prof. Marcus Ennes

Prof. Felipe Garcia

Química Orgânica

UNIDADE 65: Acidez e basicidade dos compostos orgânicos

Quando pensamos em ácidos e bases fortes remetemos instintivamente às substâncias inorgânicas. Exemplos comuns como o ácido clorídrico, ácido nítrico e ácido sulfúrico, bem como hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio, já logo tomam espaço. Substâncias orgânicas de uma maneira geral não são vistas como ácidos ou bases fortes, entretanto existem muitos exemplos que provam o contrário, existem sim espécies fortes derivadas de compostos orgânicos. Muitas vezes a justificativa sobre a acidez/basicidade da espécie encontra-se na espécie conjugada, às vezes no efeito indutivo, por vezes os dois. O ácido pícrico (2,4,6-trinitrofenol) é um exemplo de ácido orgânico forte.

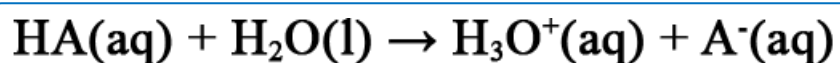
A acidez e basicidade correspondem ao quanto uma substância tende a ser ácida ou básica. O que caracteriza o meio ácido é a presença de íons H^+ ou H_3O^+ e a presença de OH^- caracteriza o meio básico. Quem estiver em maior quantidade, determina o caráter da solução, ou seja, se temos maior presença de íons H^+ ou H_3O^+ (íon hidrônio) da solução é ácida, se a maior presença for de íons OH^- (hidroxila), a solução é básica.

Para entender melhor como são determinadas essas características a nível de vestibular, estudam-se basicamente três teorias, chamadas teorias ácido-base. São as teorias de Arrhenius, Bronsted-Lowry e Lewis.



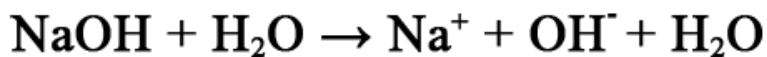
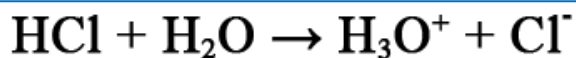
Teoria de Arrhenius

Uma substância para ser caracterizada como ácido precisa sofrer ionização em presença de água, produzindo somente H^+ ou H_3O^+ como cátion e para ser caracterizada como base precisa sofrer dissociação iônica produzindo somente OH^- como ânion. Genericamente temos, para ácidos e bases respectivamente:





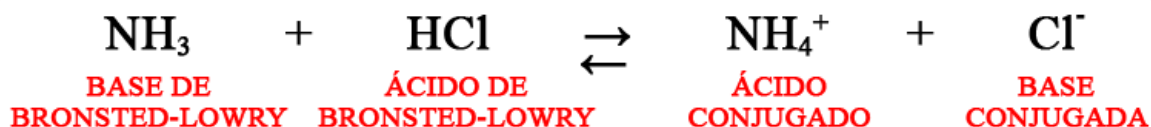
Exemplos: Ácido clorídrico e hidróxido de sódio, respectivamente, em meio aquoso:



Teoria de Bronsted-Lowry

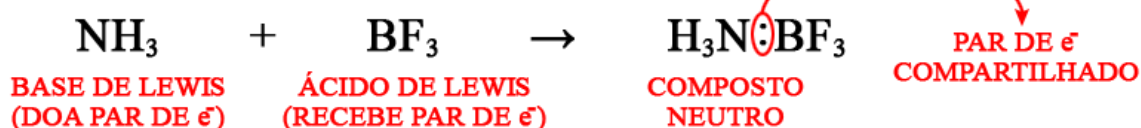
Toda substância que doa o próton H^+ é chamada de ácido e a substância que recebe o próton H^+ é chamada de base. O ácido produzido a partir de uma base de bronsted-lowry é chamado de ácido conjugado e a base produzida a partir de um ácido de bronsted-lowry é chamada de base conjugada.

Exemplo:



Teoria de Lewis

A substância receptora de um par de elétrons durante uma ligação química é chamada de ácido e a substância doadora de elétrons é chamada de base. As reações de neutralização são um exemplo da teoria de Lewis:



Podemos então resumir as teorias ácido-base em uma tabela, observe:

	ARRHENIUS	BRONSTED-LOWRY	LEWIS
ÁCIDO	Produz H^+	Doa próton	Recebe par de e^-
BASE	Produz OH^-	Recebe próton	Doa par de e^-

Além de determinar o caráter dessas substâncias também podemos medir a força delas através de algumas fórmulas:

- **Grau de ionização (α):** Capacidade de um ácido de produzir íons em meio aquoso.

$$\alpha = \frac{\text{n}^\circ \text{ de moléculas ionizadas}}{\text{n}^\circ \text{ de moléculas dissolvidas}} \times 100$$

Ácido forte	Ácido moderado	Ácido fraco
$\alpha \geq 50\%$	$5\% < \alpha < 50\%$	$\alpha \leq 5\%$

- **Constante de ionização (K_a/K_b):** Relação entre as concentrações de eletrólitos dissociados em meio aquoso. Para ácidos:



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

Temos também o PK_a , que é o logaritmo negativo da constante de dissociação do ácido. Dado pela fórmula:

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

Para bases:



$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH} \rightleftharpoons]}$$

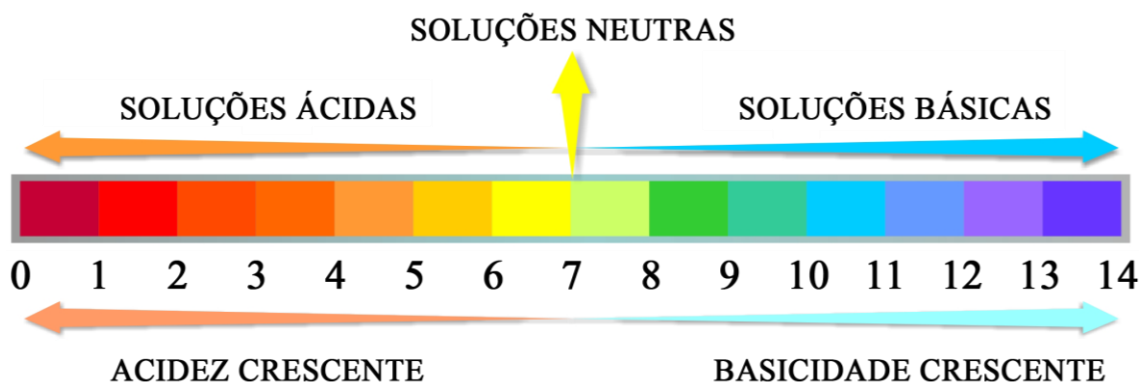
Temos também o PK_b , que é o logaritmo negativo da constante de dissociação da base. Dado pela fórmula:

$$\text{PK}_b = -\log K_b$$

As constantes de K e PK são inversamente proporcionais tanto para os ácidos quanto para as bases. Isso quer dizer que quanto maior uma menor a outra. Por exemplo, se eu tiver um ácido forte, ele vai ter um K_a alto e um PK_a baixo ou se eu tiver uma base fraca, seu K_b vai ser baixo e seu PK_b vai ser alto.

- **Potencial hidrogeniônico (pH):** Mede se a solução é ácida, neutra ou alcalina. Pode ser medido com a concentração de íons H^+ através da fórmula:

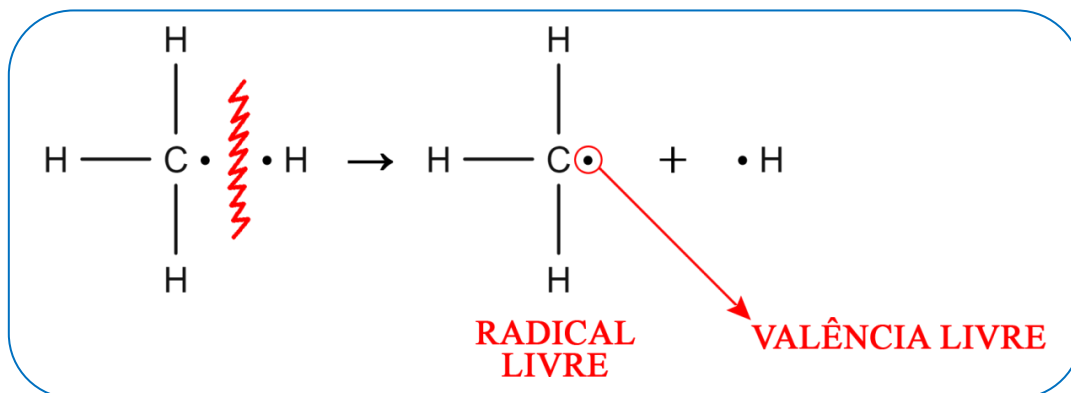
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$



Cisão nas reações

Cisão é o nome dado ao rompimento das ligações entre os átomos de uma molécula. Para que ocorra uma reação química é preciso que aconteça essa quebra nas ligações e os átomos se reagrupem formando uma nova molécula. Existem dois tipos de cisões:

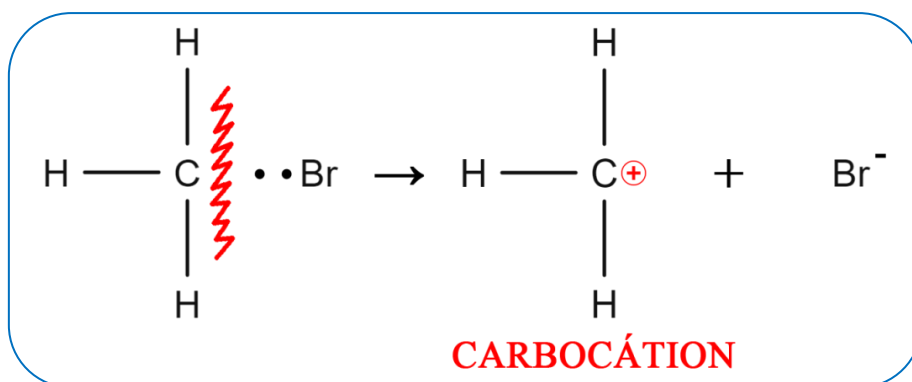
- **Cisão homolítica ou homólise:** Não ocorre perda ou ganho de elétrons, cada átomo fica com seus elétrons formando radicais livres.



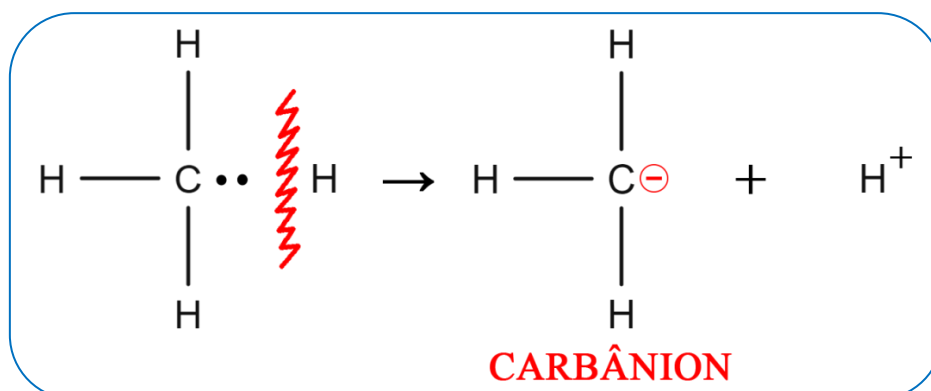
- **Cisão heterolítica ou heterólise:** O átomo mais eletronegativo fica com o par de elétrons compartilhado formando íons. Carbonos com carga positiva são chamados de carbocátions e carbonos com carga negativa são chamados de carbânions.

Exemplos:

Quando o carbono não é o mais eletronegativo:



Quando o carbono é o mais eletronegativo:



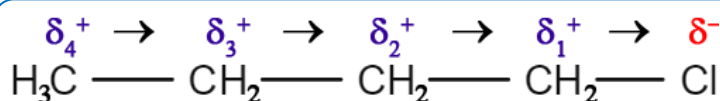
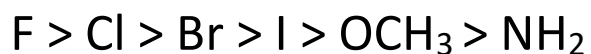
Agentes eletrófilos e nucleófilos

- **Eletrófilo ou eletrofilico:** Espécie química que aceita um par de elétrons para formar uma nova ligação química.
- **Nucleófilo ou nucleofílico:** Espécie química capaz de doar um par de elétrons para formar uma nova ligação química.

Efeito indutivo

Característico de cadeias carbônicas saturadas. Ocorre devido a uma diferença da eletronegatividade entre os átomos presentes na cadeia.

- **Efeito indutivo negativo ou grupo elétron-atraente (I⁻):** Afasta a nuvem eletrônica da cadeia carbônica por causa da ação de um elemento eletronegativo. Ordem crescente de elementos eletronegativos:

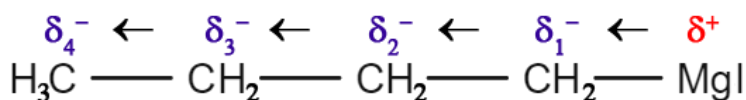


O cloro distorce a nuvem eletrônica criando uma carga parcialmente negativa pra ele e uma carga parcialmente positiva pro carbono que está ligado a ele.

O efeito indutivo se prolonga por toda cadeia carbônica, porém é mais forte onde a nuvem eletrônica se concentra e perde a força nos carbonos que estão mais afastados. Ordem de intensidade do efeito indutivo negativo aumenta ao longo da cadeia:



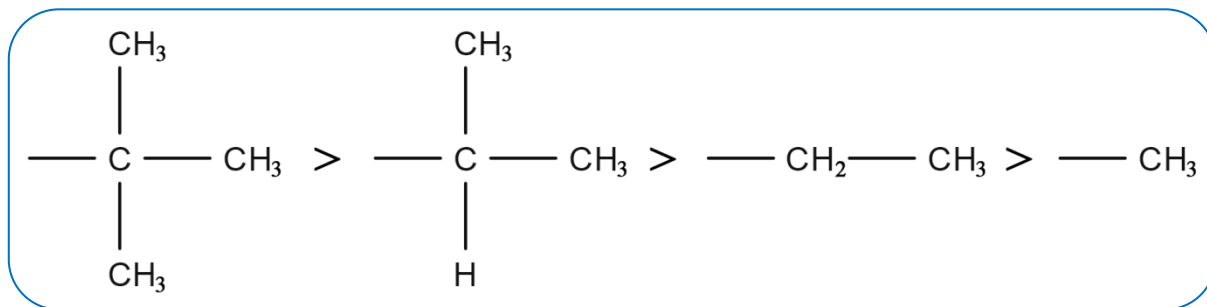
- **Efeito indutivo positivo ou grupo elétron-repelente (I⁺):** Aproxima a nuvem eletrônica da cadeia carbônica por causa da ação de um elemento eletropositivo.



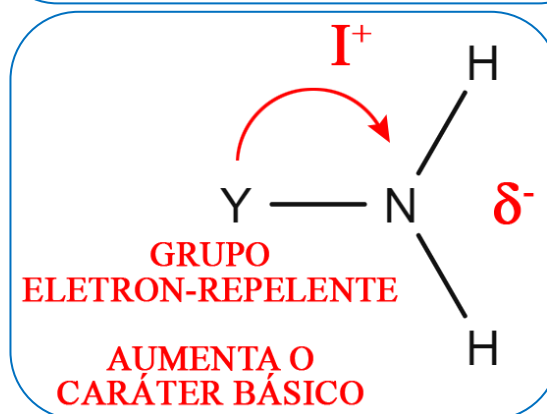
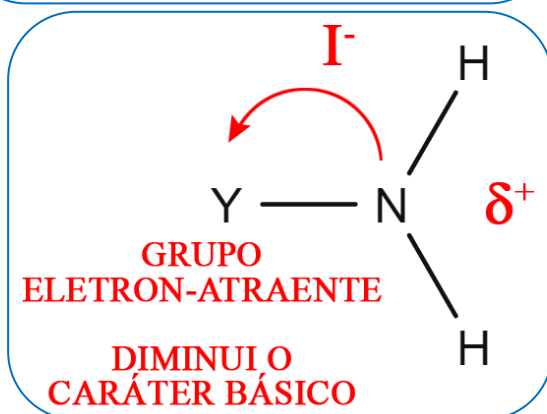
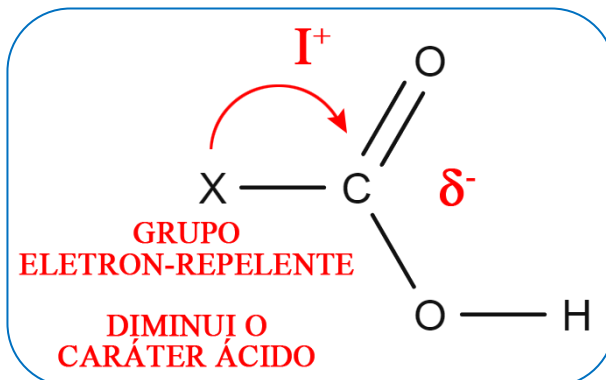
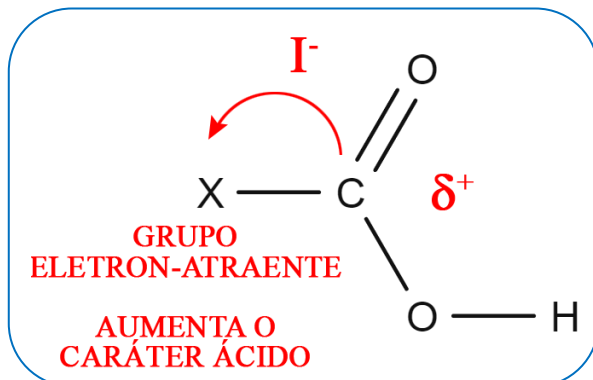
Como o magnésio é mais eletropositivo que o carbono, ele empurra os elétrons para o carbono, criando uma carga parcialmente positiva pra ele e uma carga parcialmente negativa para o carbono. Ordem de intensidade do efeito indutivo positivo ao longo da cadeia:



Principais radicais causadores do efeito indutivo positivo:

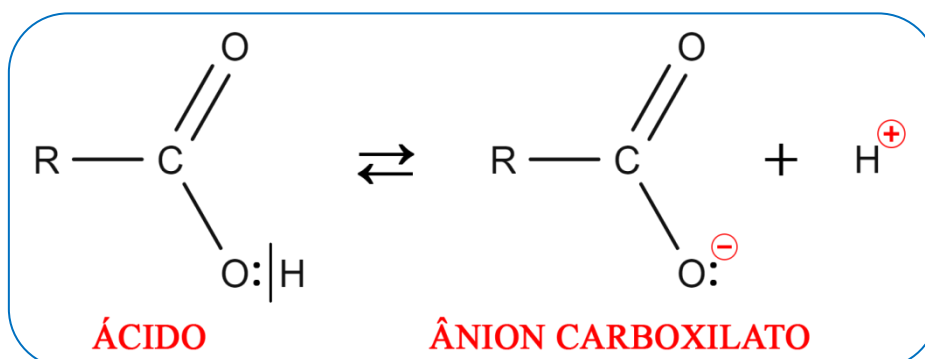


Consequências do efeito indutivo na acidez e basicidade



Composto orgânicos de caráter ácido

- **Ácidos carboxílicos:** Os ácidos carboxílicos possuem caráter ácido por sofrerem ionização em solução aquosa liberando o íon OH⁺ (Teoria de Arrhenius).



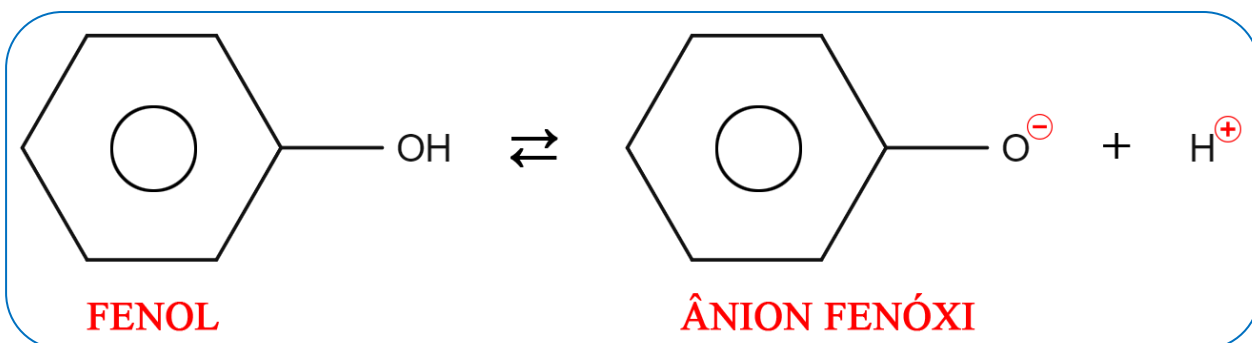
QUÍMICA DO MONSTRO

Porém, ele é considerado um ácido fraco. Sua força pode aumentar na presença de átomos eletronegativos na cadeia carbônica.



Quanto maior a cadeia carbônica, menor a acidez e quanto maior o número de elementos eletronegativos, maior a acidez.

- **Fenóis:** Os fenóis possuem caráter ácido por sofrerem ionização em solução aquosa liberando o íon OH^- (Teoria de Arrhenius).



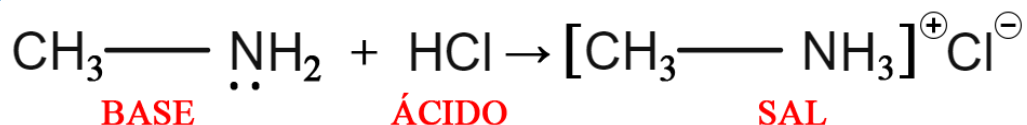
Outros compostos orgânicos ácidos: Os álcoois possuem caráter ácido muito baixo, mais baixo até do que da água. Normalmente a acidez dos álcoois primários é maior que a dos álcoois secundários, que por sua vez são mais ácidos que os terciários. Sobre os alcinos, os alcinos verdadeiros (hidrogênio na extremidade da cadeia), possuem caráter ácido muito fraco.

Ordem de acidez:

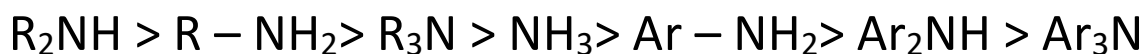


Composto orgânicos de caráter básico

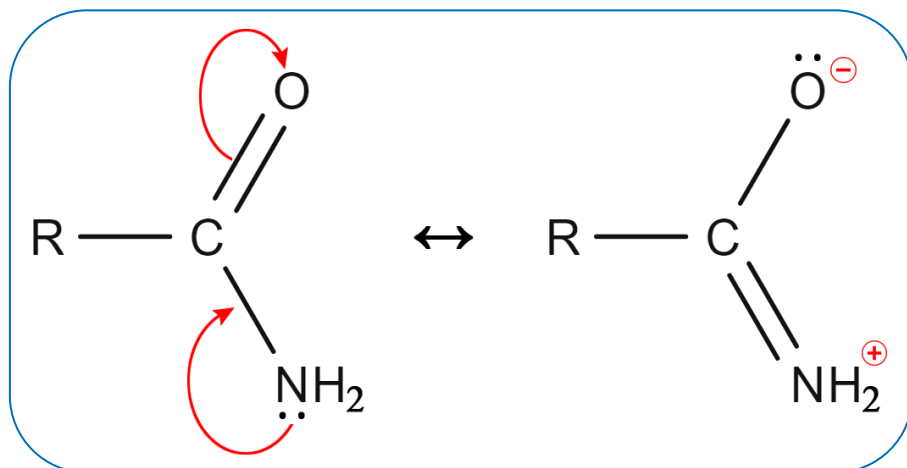
- **Aminas:** As aminas possuem caráter básico, pois são capazes de receber um próton (Teoria de Bronsted-Lowry). As aminas possuem um caráter básico fraco e podem reagir com ácidos.



Ordem de basicidade:



As amidas não possuem caráter básico por causa da ressonância do nitrogênio com os elétrons da carbonila.



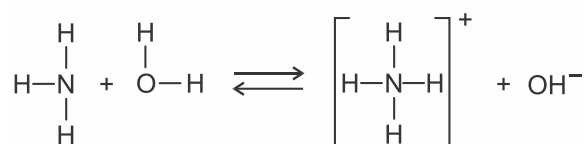
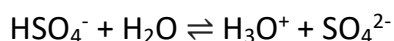
NOTAS:



ATIVIDADES PROPOSTAS

1) A teoria ácido-base de Arrhenius diz que o ácido libera somente o hidrogênio como cátion na água, e a base libera a hidroxila como ânion. Porém, sem contrariar a teoria de Arrhenius, novas teorias surgiram, como, por exemplo, os conceitos modernos de Brønsted-Lowry e de Lewis, que vieram para complementar a teoria de Arrhenius.

Sejam as reações a seguir:



Segundo os conceitos modernos de ácido-base, alguns dos ácidos que aparecem nas reações acima são:

- NH_3 , H_2O , OH^-
- NH_4^+ , NH_3 , SO_4^{2-}
- H_2O , NH_4^+ , SO_4^{2-}
- HSO_4^- , NH_3 , OH^-
- HSO_4^- , NH_4^+ , H_3O^+

2) Considere a reação abaixo.



Assinale a alternativa que preenche corretamente as lacunas do enunciado abaixo, na ordem em que aparecem.

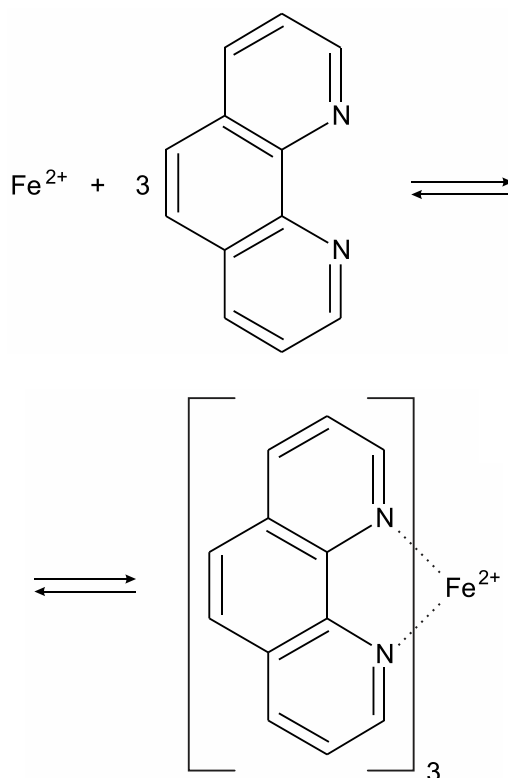
O composto BF_3 apresenta uma geometria _____ e atua como _____ ao reagir com água.

- trigonal plana – ácido de Lewis
- tetraédrica – base de Lewis
- tetraédrica – ácido de Lewis
- trigonal plana – base de Lewis
- piramidal – ácido de Lewis

3) No século XIX, o cientista Svante Arrhenius definiu ácidos como sendo as espécies químicas que, ao se ionizarem em solução aquosa, liberam como cátion apenas o íon H^+ . Considere as seguintes substâncias, que apresentam hidrogênio em sua composição: C_2H_6 , H_2SO_4 , NaOH , NH_4Cl . Dentre elas, aquela classificada como ácido, segundo a definição de Arrhenius, é:

- C_2H_6
- H_2SO_4
- NaOH
- NH_4Cl

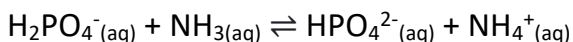
4) Diferentes métodos são utilizados por profissionais da área de Ciência Forense para determinar a quanto tempo o indivíduo veio a óbito. Pesquisadores brasileiros reportaram que existe uma relação linear entre a concentração de Fe^{2+} no corpo vítreo do olho com o intervalo pós-morte. Este método é baseado em uma reação de Fe^{2+} com orto-fenantrolina como agente cromogênico realizada em um dispositivo de papel, cujo produto da reação apresenta coloração alaranjada. Desta forma, quanto maior o tempo de intervalo pós-morte maior a intensidade de coloração do produto. A equação química da reação de Fe^{2+} com orto-fenantrolina é apresentada na figura seguir.



Considerando os conceitos, as definições de ácido e base e a reação química apresentada, assinale a alternativa correta.

- O íon Fe^{2+} é uma base de Lewis e a molécula de orto-fenantrolina é um ácido de Bronsted.
- O íon Fe^{2+} é um ácido de Lewis e a molécula de orto-fenantrolina é uma base de Lewis.
- O íon Fe^{2+} é um ácido de Arrhenius e a molécula de orto-fenantrolina é uma base de Bronsted.
- O íon Fe^{2+} é uma base de Arrhenius e a molécula de orto-fenantrolina é um ácido de Arrhenius.
- O íon Fe^{2+} é um ácido de Bronsted e a molécula de orto-fenantrolina é uma base de Arrhenius.

5) Considere o equilíbrio químico abaixo:



De acordo com o conceito de Brønsted-Lowry que define, num equilíbrio, o ácido e a base levando em conta a espécie que doa e a espécie que recebe prótons (H^+), é correto afirmar que:

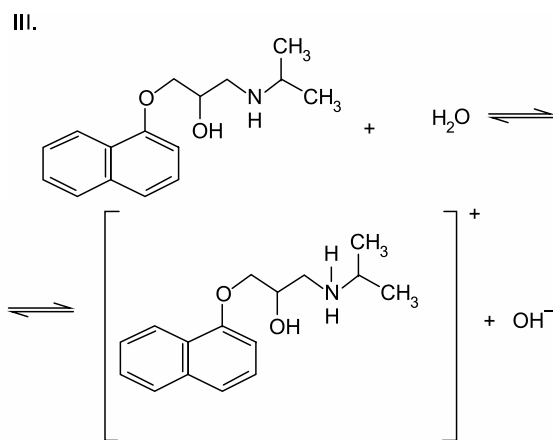
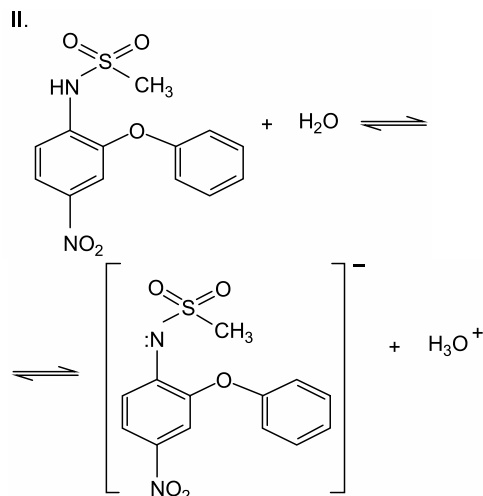
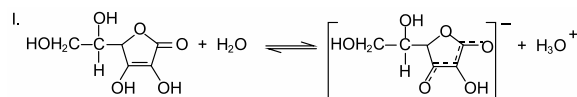
- NH_3 é a base conjugada do ácido NH_4^+
- NH_4^+ é a base conjugada do ácido HPO_4^{2-}
- H_2PO_4^- é o ácido conjugado da base NH_3
- HPO_4^{2-} é o ácido conjugado da base NH_4^+
- HPO_4^{2-} é o ácido conjugado da base

6) Considere a reação química representada pela equação $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{NBF}_3$. Pode-se afirmar que o BF_3 age

- como ácido de Bronsted.
- como ácido de Lewis.
- como base de Bronsted.
- como base de Lewis.
- tanto como ácido como base.

7) O faturamento da indústria farmacêutica no Brasil vem aumentando nos últimos anos e mantém forte potencial de crescimento. A população utiliza medicamentos preventivos de doenças, como a vitamina C, anti-inflamatórios de última geração, como a nimesulida, e medicação de uso continuado, como o propranolol.

Nas reações, apresentam-se as reações de hidrólise com os reagentes da vitamina C (I), da nimesulida (II) e do propranolol (III).



De acordo com o conceito de ácidos-bases de Brønsted-Lowry, a água nas equações I, II e III é classificada, respectivamente, como:

- base, ácido e base.
- base, ácido e ácido.
- base, base e ácido.
- ácido, ácido e base.
- ácido, base e ácido.

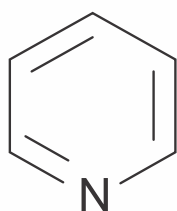
8) De acordo com as teorias de Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis, diferentes substâncias podem ser reconhecidas como ácidos ou bases. Assinale a alternativa que apresenta substâncias classificadas como ácidos de acordo com as teorias de Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis,

respectivamente.

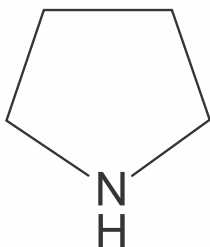
- a) HCl, H₂SO₄, NH₃
- b) NH₃, HCl, HCN
- c) H₂SO₄, CN⁻, NH₄⁺
- d) NaOH, CH₃COO⁻, SO₄²⁻
- e) H₂SO₄, HCl, NH₄⁺

TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

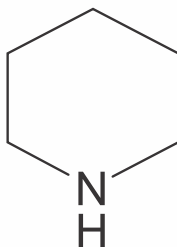
Para responder a(s) questão(ões) considere as fórmulas estruturais e suas respectivas constantes de basicidades de quatro aminas cíclicas fornecidas abaixo.



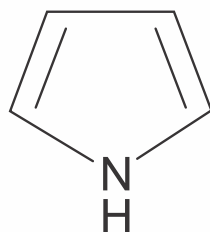
Piridina



Pirrolidina



Piperidina



Pirrol

Dados: Piridina: $K_b = 1,8 \cdot 10^{-9}$,

Pirrolidina: $K_b = 1,9 \cdot 10^{-3}$

Piperidina: $K_b = 1,3 \cdot 10^{-3}$ e

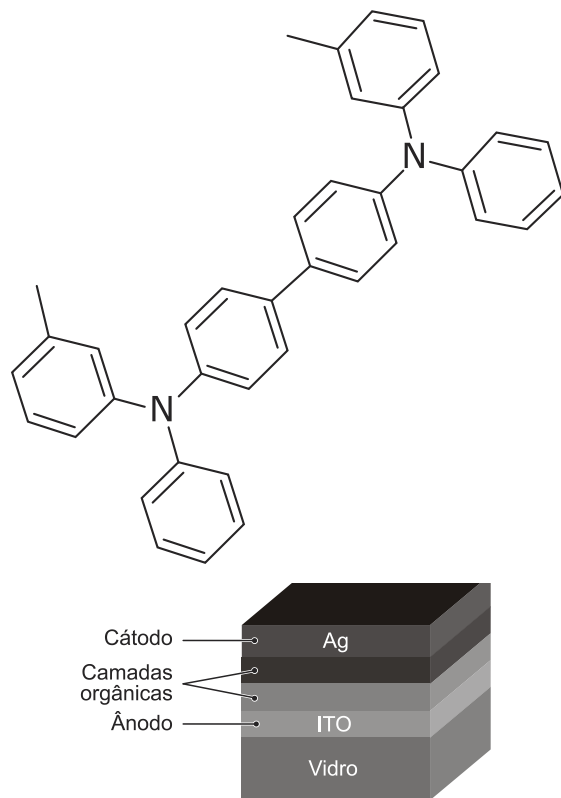
Pirrol: $K_b < 10^{-10}$.

9) Considerando o caráter ácido-base das espécies químicas citadas anteriormente, podem ser classificadas como base de Bronsted-Lowry:

- a) apenas piridina e pirrol.
- b) apenas piperidina, pirrolidina e pirrol.
- c) piridina, piperidina, pirrolidina e pirrol.
- d) apenas piridina.

10) Durante as duas últimas décadas, diodos orgânicos emissores de luz (do inglês, *OLEDs*) têm atraído considerável interesse, devido às

suas aplicações promissoras em monitores de tela plana, substituindo tubos de raios catódicos (CRT) ou telas de cristal líquido (LCDs). A configuração típica de um diodo orgânico emissor de luz é mostrada na figura abaixo, sobre um material transparente, que pode ser vidro. São depositados o ânodo de óxido de titânio (transparente), duas camadas de emissores orgânicos e um cátodo, a prata.



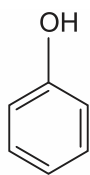
A figura também mostra a representação da molécula de um desses emissores de luz orgânico. Pode-se observar que possui _____, portanto pode reagir como _____ de Lewis na presença de cloreto de alumínio (AlCl₃).

As lacunas do texto são corretamente preenchidas por

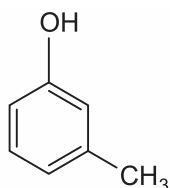
- a) amidas terciárias – ácido.
- b) aminas terciárias – base.
- c) aminas alifáticas – base.
- d) amidas aromáticas – ácido.
- e) aminas aromáticas – ácido.

11) Os fenóis são substâncias de caráter levemente ácido devido a sua capacidade de liberar o hidrogênio da hidroxila em meio

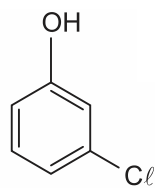
aquoso. Considere as estruturas de três fenóis apresentadas a seguir.



fenol



3-metil-fenol
(m-cresol)



3-cloro-fenol
(m-cloro-fenol)

A análise das estruturas apresentadas sugere que, para soluções aquosas de mesma concentração,

- dentre as três substâncias, a de menor pK_a é o fenol.
- dentre as três substâncias, a de menor pK_a é o m-cloro-fenol.
- dentre as três substâncias, a de menor pK_a é o m-cresol.
- as três substâncias devem apresentar o mesmo valor de pK_a .
- as três substâncias devem apresentar valores de pK_a inferiores a uma solução equimolar de ácido acético.

12) Considere as seguintes afirmações a respeito da acidez e da basicidade dos compostos orgânicos citados.

- Metilamina (CH_3NH_2) possui caráter básico, pois o par de elétrons livres do átomo de nitrogênio pode receber próton dando origem a uma ligação.
- Metilamina (CH_3NH_2) possui caráter básico, pois um dos átomos de hidrogênio ligados ao átomo de nitrogênio pode ser doado facilmente.
- Fenol (C_6H_5OH) possui um caráter ácido fraco, mas ainda assim ele pode doar íon H^+ quando reage, por exemplo, com uma base forte.

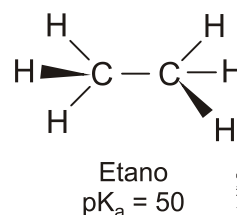
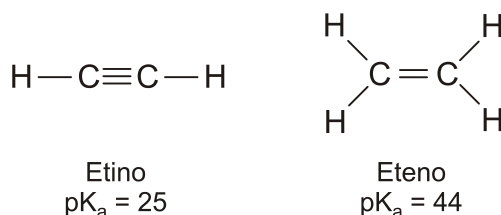
É correto **APENAS** o que se afirma em

- I
- II
- I e II
- I e III
- II e III

13) O ácido tricloroacético é uma substância aquosa com grande poder cauterizante e muito utilizado no tratamento de feridas, em doenças de pele, calos, verrugas, entre outros males. Seu caráter ácido é maior que o do ácido acético. Essa diferença pode ser explicada pelo

- elevado grau de ionização do H^+ no ácido acético, que disponibiliza mais esse íon para a solução.
- valor da constante ácida (K_a) do ácido acético ser maior do que a constante ácida (K_a) do ácido tricloroacético.
- efeito que os átomos de cloro exercem na estrutura do ácido tricloroacético.
- número de átomos de cloro na estrutura do tricloroacético, que fixa melhor o hidrogênio ionizável, aumentando a acidez.

14) Considere as estruturas dos hidrocarbonetos e os seus respectivos pK_a s.



Em relação à acidez e a basicidade relativa dos hidrocarbonetos e de seus íons, e **CORRETO** o que se afirma em

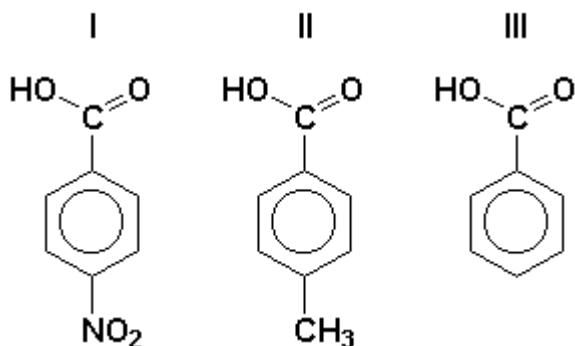
- Os prótons do etano, H^+ , são os de menor acidez.
- O etino é o hidrocarboneto de menor acidez.
- O íon carbânio do eteno é o de maior basicidade.
- O ânion $H_2C=CH^-$ é a base conjugada do etino.

15) O caráter ácido dos compostos orgânicos difere bastante um dos outros. Uma comparação da acidez pode ser feita por meio das estruturas e das constantes de ionização, K_a . Os valores das constantes ao redor de 10^{-42} , 10^{-18} e 10^{-10} podem ser atribuídos,

respectivamente, a

- a) fenóis, álcoois e alcanos.
- b) fenóis, alcanos e álcoois.
- c) álcoois, fenóis e alcanos.
- d) alcanos, fenóis e álcoois.
- e) alcanos, álcoois e fenóis.

16) Ácidos orgânicos são utilizados na indústria química e de alimentos, como conservantes, por exemplo. Considere os seguintes ácidos orgânicos:

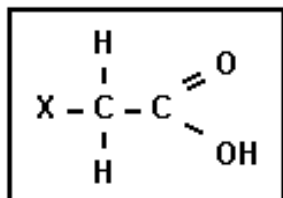


A ordem crescente de acidez destes compostos em água é:

- a) I < II < III
- b) II < I < III
- c) III < II < I
- d) II < III < I
- e) I < III < II

17) Os ácidos orgânicos, comparados aos inorgânicos, são bem mais fracos. No entanto, a presença de um grupo substituinte, ligado ao átomo de carbono, provoca um efeito sobre a acidez da substância, devido a uma maior ou menor ionização.

Considere uma substância representada pela estrutura a seguir:



Essa substância estará mais ionizada em um solvente apropriado quando X representar o seguinte grupo substituinte:

- a) H
- b) I
- c) F
- d) CH₃

18) Os ácidos orgânicos

- (1) CH₃COOH,
- (2) CH₂ClCOOH,
- (3) CHCl₂COOH,
- (4) CH₃CH₂CH₂COOH,
- (5) CCl₃COOH

têm a ordem decrescente de acidez indicada pelos números:

- a) 3, 5, 2, 4, 1
- b) 5, 3, 2, 1, 4
- c) 2, 3, 5, 1, 4
- d) 1, 3, 5, 2, 4
- e) 4, 1, 3, 5, 2

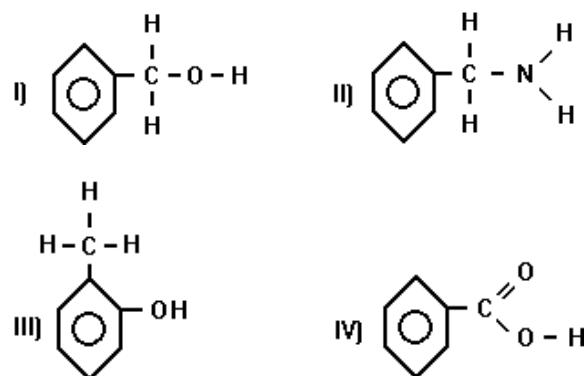
19) Considere os compostos:

- I - Éter etílico
- II - Fenol
- III - n-Propanol

Marque a opção que apresenta os compostos indicados em ordem crescente de acidez.

- a) I, III, II
- b) II, I, III
- c) III, II, I
- d) I, II, III
- e) III, I, II

20) Observe os compostos numerados de I a IV:



De acordo com a teoria Ácido - base de Bronsted Lowry, "ácido é toda substância capaz de ceder prótons (H⁺)". Assim, na série de

compostos orgânicos acima, a sequência correta em ordem decrescente de acidez é:

- a) I > II > III > IV
- b) II > I > IV > III
- c) III > IV > I > II
- d) IV > III > I > II
- e) IV > III > II > I



GABARITOS

- 1) E
- 2) A
- 3) B
- 4) B
- 5) A
- 6) B
- 7) C
- 8) E
- 9) C
- 10) B
- 11) B
- 12) D
- 13) C
- 14) A
- 15) E
- 16) D
- 17) C
- 18) B
- 19) A
- 20) D