

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.

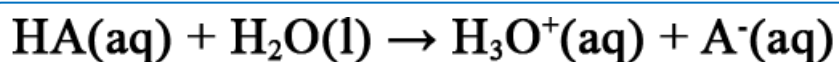
A acidez e basicidade correspondem ao quanto uma substância tende a ser ácida ou básica. O que caracteriza o meio ácido é a presença de íons H^+ ou H_3O^+ e a presença de OH^- caracteriza o meio básico. Quem estiver em maior quantidade, determina o caráter da solução, ou seja, se temos maior presença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



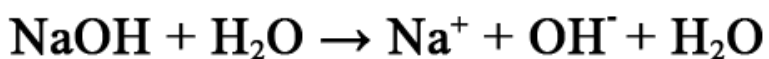
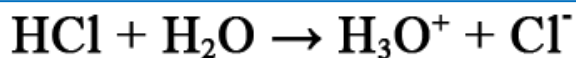
Teoria de Arrhenius

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:





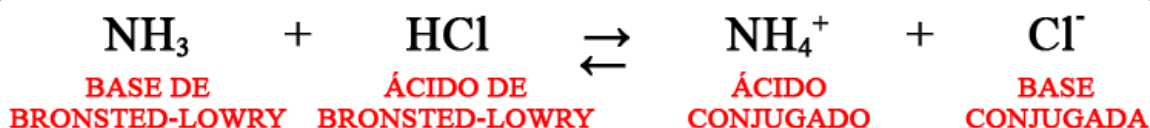
Exemplos: Ácido clorídrico e hidróxido de sódio, respectivamente, em meio aquoso:



Teoria de Bronsted-Lowry

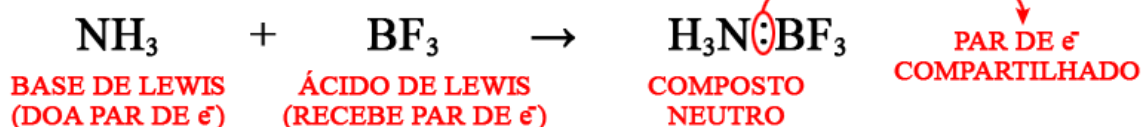
Toda substância que doa o próton H^+ é chamada de ácido e a substância que recebe o próton H^+ é chamada de base. O ácido produzido a partir de uma base de bronsted-lowry é chamado de ácido conjugado e a base produzida a partir de um ácido de bronsted-lowry é chamada de base conjugada.

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 |
|--------------------|-----------------------|--------------------|
| $\alpha \geq 50\%$ | $5\% < \alpha > 50\%$ | $\alpha \leq 50\%$ |

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

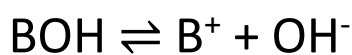


$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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:



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

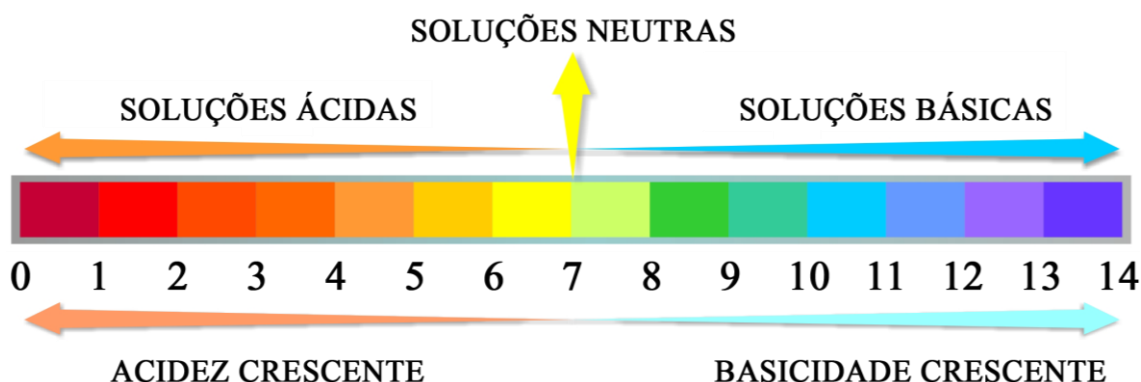
Temos também o PK_b , que é o logaritmo negativo da constante de dissociação da base. Dado pela fórmula:

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

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:

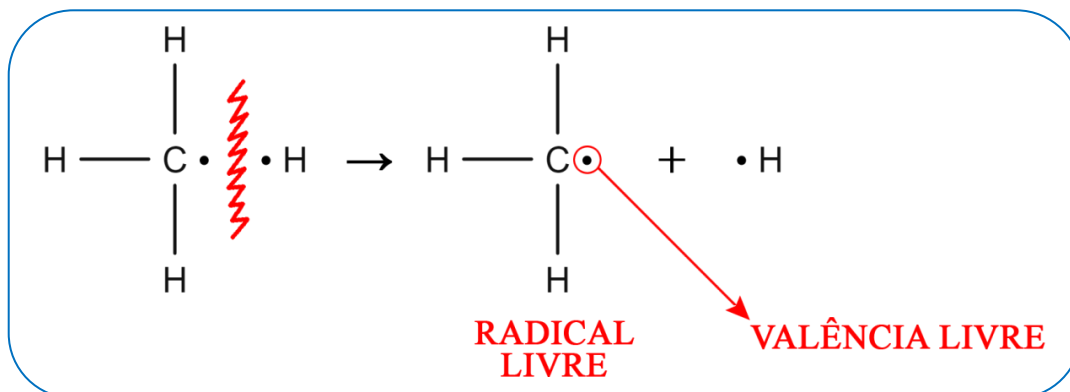
$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$



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:

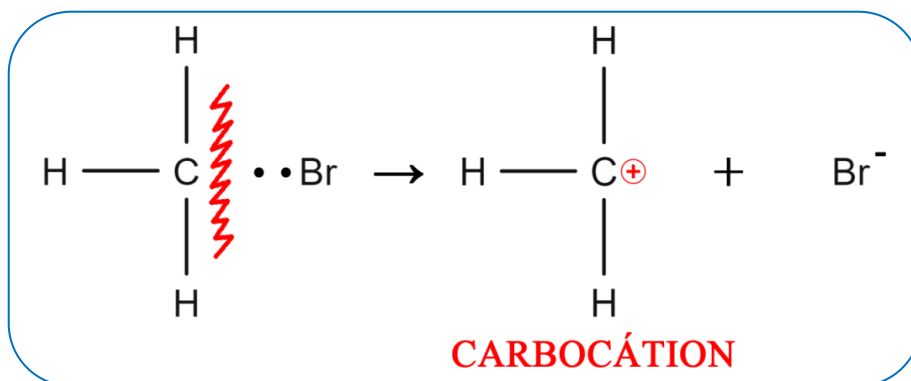
- **Cisão homolítica ou homólise:** Não ocorre perda ou ganho de elétrons, cada átomo fica com seus elétrons formando radicais livres.



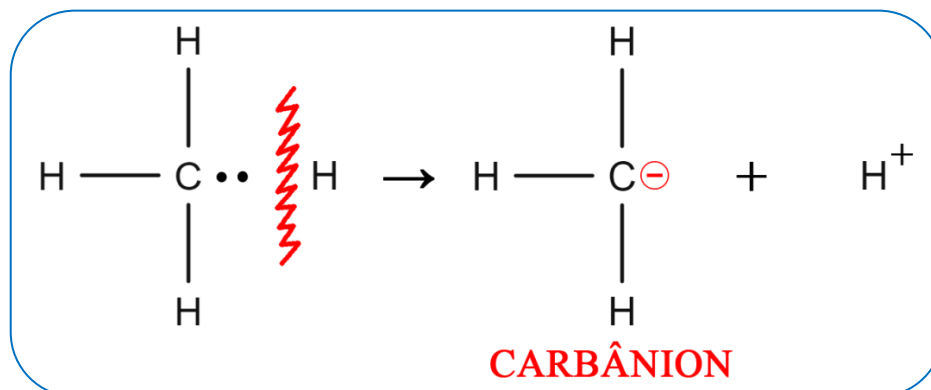
- **Cisão heterolítica ou heterólise:** O átomo mais eletronegativo fica com o par de elétrons compartilhado formando íons. Carbonos com carga positiva são chamados de carbocátions e carbonos com carga negativa são chamados de carbânions.

Exemplos:

Quando o carbono não é o mais eletronegativo:



Quando o carbono é o mais eletronegativo:



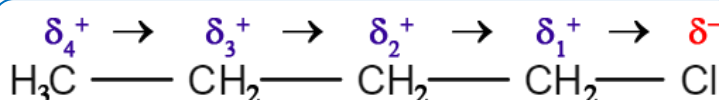
Agentes eletrófilos e nucleófilos

- **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:

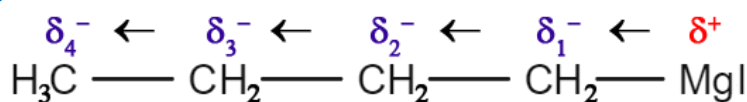


O cloro distorce a nuvem eletrônica criando uma carga parcialmente negativa pra ele e uma carga parcialmente positiva pro carbono que está ligado a ele.

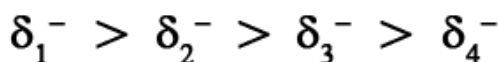
O efeito indutivo se prolonga por toda cadeia carbônica, porém é mais forte onde a nuvem eletrônica se concentra e perde a força nos carbonos que estão mais afastados. Ordem de intensidade do efeito indutivo negativo aumenta ao longo da cadeia:



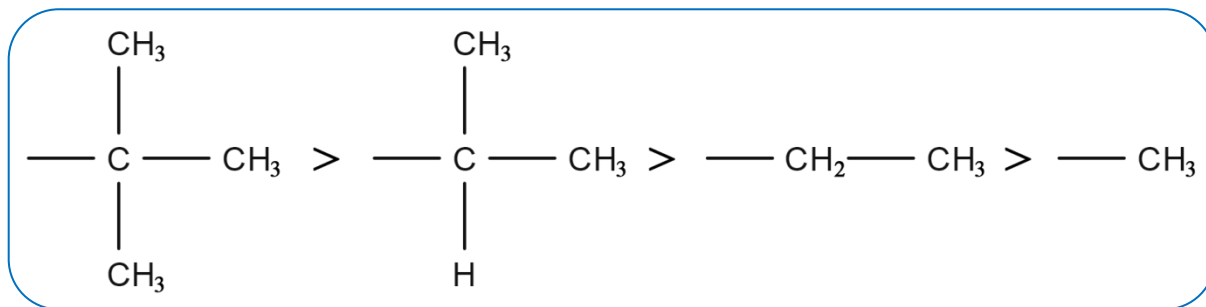
- **Efeito indutivo positivo ou grupo elétron-repelente (I^+):** Aproxima a nuvem eletrônica da cadeia carbônica por causa da ação de um elemento eletropositivo.



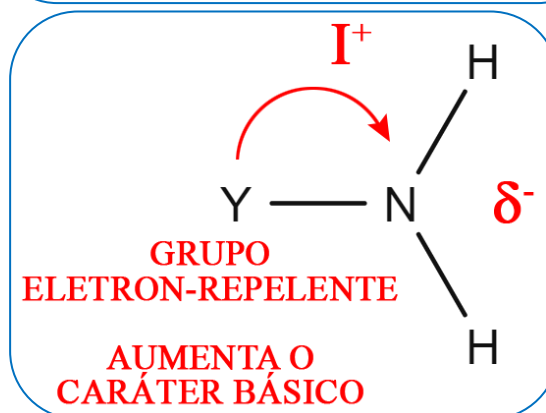
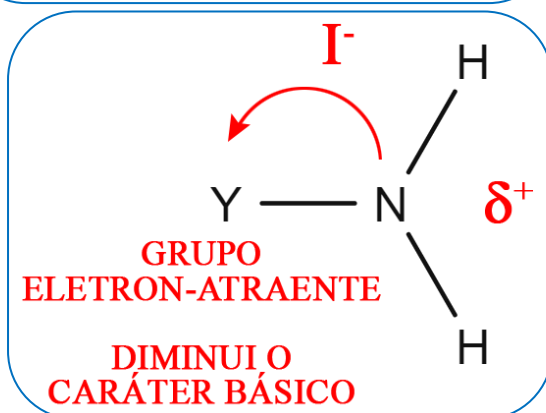
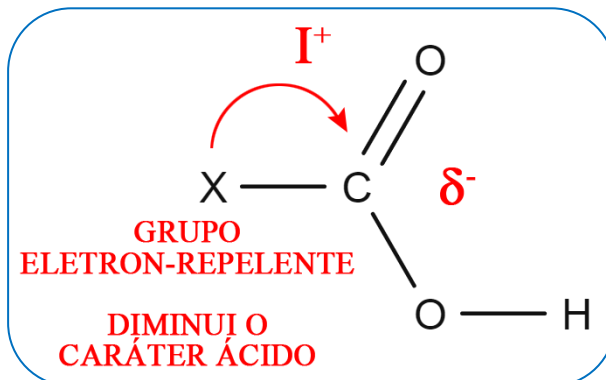
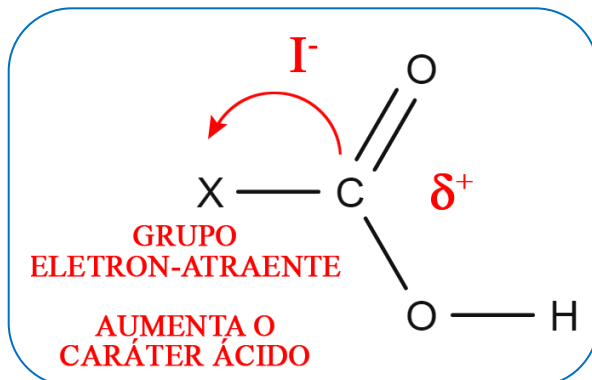
Como o magnésio é mais eletropositivo que o carbono, ele empurra os elétrons para o carbono, criando uma carga parcialmente positiva pra ele e uma carga parcialmente negativa para o carbono. Ordem de intensidade do efeito indutivo positivo ao longo da cadeia:



Principais radicais causadores do efeito indutivo positivo:

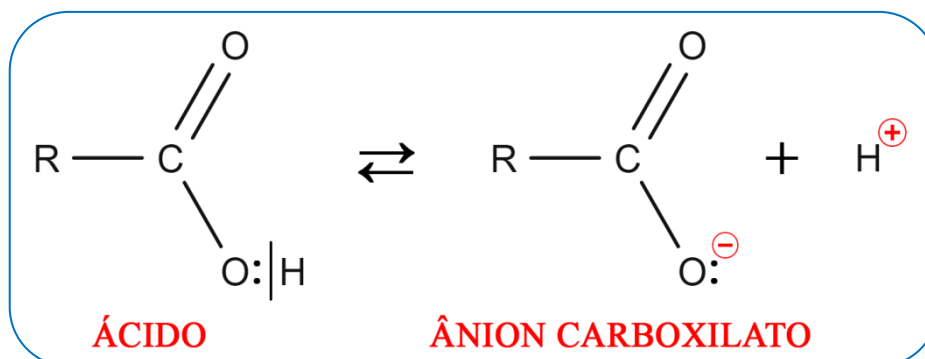


Consequências do efeito indutivo na acidez e basicidade

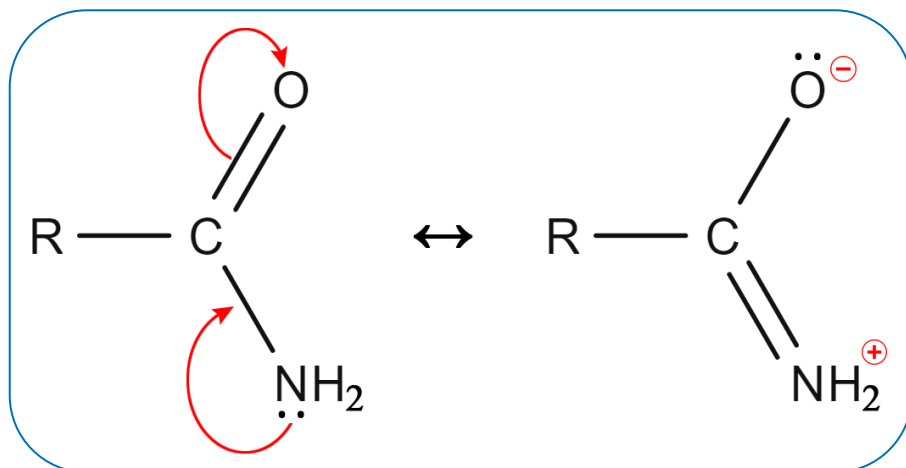


Composto orgânicos de caráter ácido

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



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



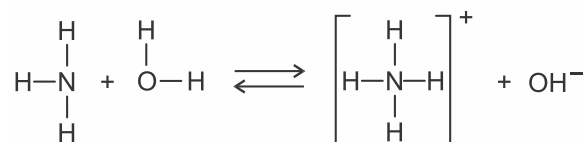
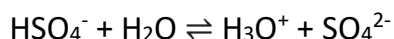
NOTAS:



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.

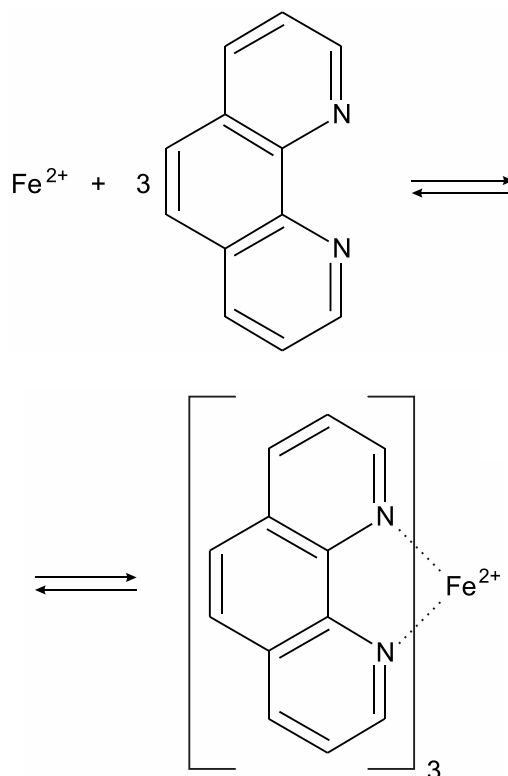
O composto BF_3 apresenta uma geometria _____ e atua como _____ ao reagir com água.

- 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

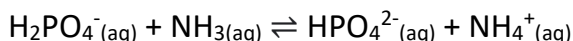
4) Diferentes métodos são utilizados por profissionais da área de Ciência Forense para determinar a quanto tempo o indivíduo veio a óbito. Pesquisadores brasileiros reportaram que existe uma relação linear entre a concentração de Fe^{2+} no corpo vítreo do olho com o intervalo pós-morte. Este método 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:

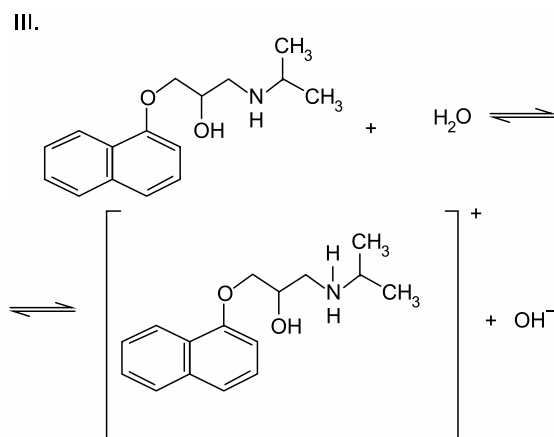
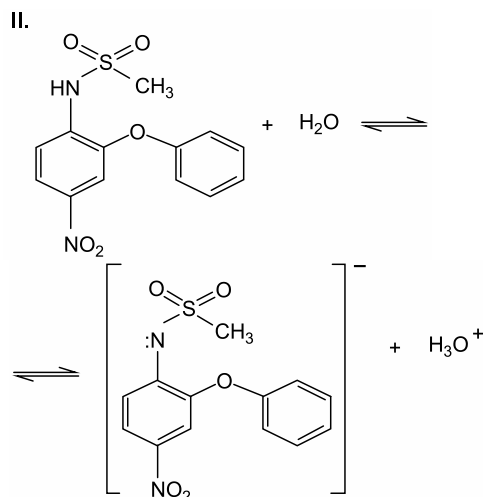
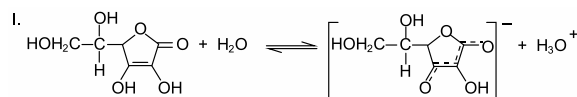
- NH_3 é a base conjugada do ácido NH_4^+
- NH_4^+ é a base conjugada do ácido HPO_4^{2-}
- H_2PO_4^- é o ácido conjugado da base NH_3
- HPO_4^{2-} é o ácido conjugado da base NH_4^+
- HPO_4^{2-} é o ácido conjugado da base NH_3

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.

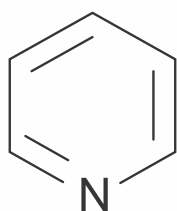
8) De acordo com as teorias de Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis, diferentes substâncias podem ser reconhecidas como ácidos ou bases. Assinale a alternativa que apresenta substâncias classificadas como ácidos de acordo com as teorias de Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis,

respectivamente.

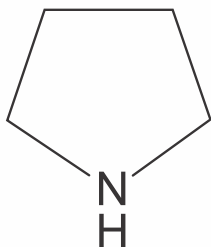
- a) HCl, H₂SO₄, NH₃
- b) NH₃, HCl, HCN
- c) H₂SO₄, CN⁻, NH₄⁺
- d) NaOH, CH₃COO⁻, SO₄²⁻
- e) H₂SO₄, HCl, NH₄⁺

TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

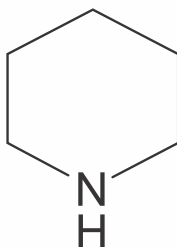
Para responder a(s) questão(ões) considere as fórmulas estruturais e suas respectivas constantes de basicidades de quatro aminas cíclicas fornecidas abaixo.



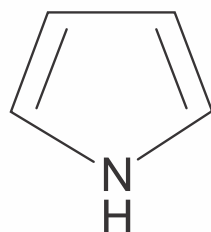
Piridina



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

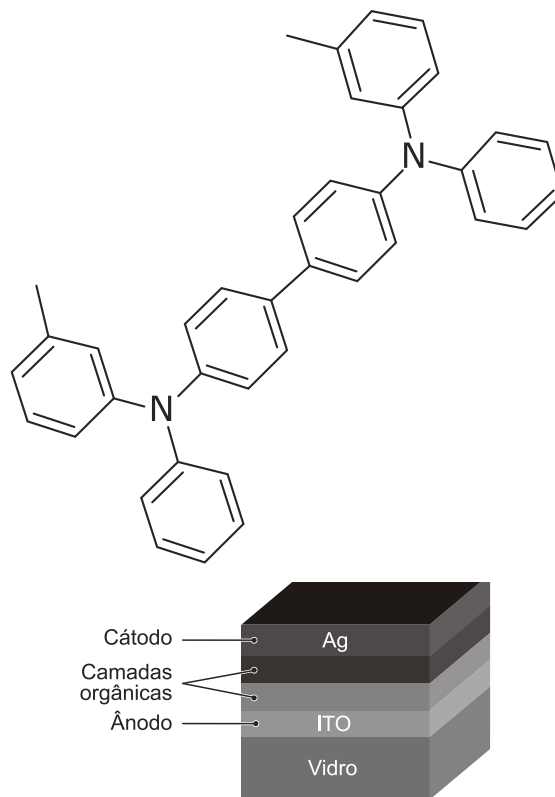
Pirrol: $K_b < 10^{-10}$.

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.



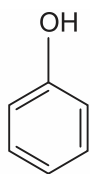
A figura também mostra a representação da molécula de um desses emissores de luz orgânico. Pode-se observar que possui _____, portanto pode reagir como _____ de Lewis na presença de cloreto de alumínio (AlCl₃).

As lacunas do texto são corretamente preenchidas por

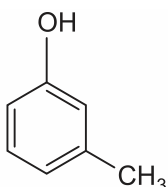
- a) amidas terciárias – ácido.
- b) aminas terciárias – base.
- c) aminas alifáticas – base.
- d) amidas aromáticas – ácido.
- e) aminas aromáticas – ácido.

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

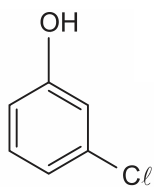
aquoso. Considere as estruturas de três fenóis apresentadas a seguir.



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 pKa é o fenol.
- dentre as três substâncias, a de menor pKa é o m-cloro-fenol.
- dentre as três substâncias, a de menor pKa é o m-cresol.
- as três substâncias devem apresentar o mesmo valor de pKa.
- as três substâncias devem apresentar valores de pKa 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 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) possui um caráter ácido fraco, mas ainda assim ele pode doar íon H^+ quando reage, por exemplo, com uma base forte.

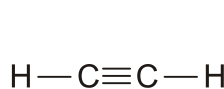
É correto **APENAS** o que se afirma em

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

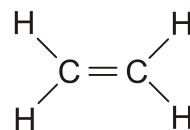
13) O ácido tricloroacético é uma substância aquosa com grande poder cauterizante e muito utilizado no tratamento de feridas, em doenças de pele, calos, verrugas, entre outros males. Seu caráter ácido é maior que o do ácido acético. Essa diferença pode ser explicada pelo

- 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.

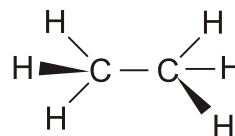
14) Considere as estruturas dos hidrocarbonetos e os seus respectivos pKas.



Etino
 $\text{pK}_a = 25$



Eteno
 $\text{pK}_a = 44$



Etano
 $\text{pK}_a = 50$

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

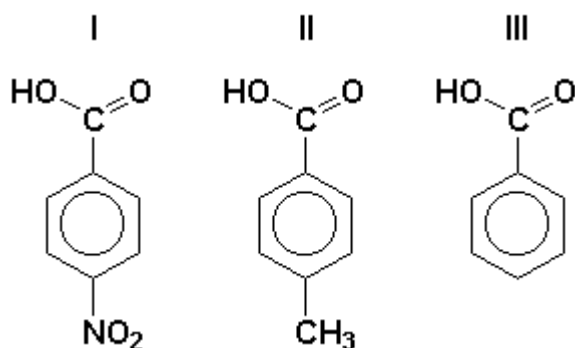
- Os prótons do etano, H^+ , são os de menor acidez.
- O etino é o hidrocarboneto de menor acidez.
- O íon carbânio do eteno é o de maior basicidade.
- O ânion $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^-$ é a base conjugada do etino.

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:

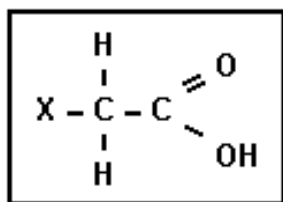


A ordem crescente de acidez destes compostos em água é:

- 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

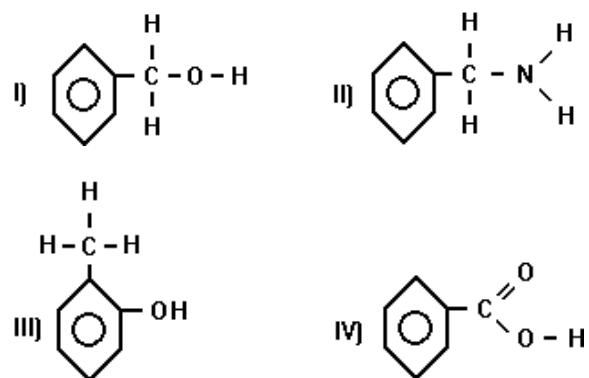
19) Considere os compostos:

- 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