

Resolução da lista de exercícios 3- Acidez e basicidade

1. Completar a tabela abaixo:

Ácido	Fórmula	pka	Base conjugada
Etano	CH ₃ CH ₃	50	CH ₃ CH ₂ [⊖]
Eteno	H ₂ C=CH ₂	45	H ₂ C=CH [⊖]
Amônia	NH ₃	30	[⊖] NH ₂
Acetileno	HC≡CH	27	HC≡C [⊖]
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻
Água	H ₂ O	15,7	-OH
Fenol	Ph-OH	10	PhO ⁻
Ácido acético	CH ₃ COOH	4,75	CH ₃ COO ⁻
Ácido benzóico	PhCOOH	4,1	PhCOO ⁻
Ácido tricloroacético	CCl ₃ COOH	0,66	CCl ₃ COO ⁻
Ácido Hidroxônio	H ₃ O ⁺	-1,78	H ₂ O
Ácido Fluorídrico	HF	-2	F ⁻

2. Dê o ácido conjugado de cada substância:

a) NH₃ b) Cl⁻ c) HO⁻ d) H₂O

a) NH₃ (NH₄⁺) b) Cl⁻ (HCl) c) HO⁻ (H₂O) d) H₂O (H₃O⁺)

3. Qual o ácido mais forte:

a) um com pK_a de 5,2 ou um com pK_a de 5,8?

b) um com K_a de 3,4 x 10⁻³ ou um com K_a de 2,1 x 10⁻⁴?

a) Quanto menor o pK_a mais ácido. O primeiro é mais ácido.

b) Quanto maior o k_a mais ácido. O primeiro é mais ácido.

4. Para a reação ácido base abaixo, indique se a posição do equilíbrio está indicada corretamente (dados pK_a do NH₄⁺ = 9,4, pK_a da H₂O ~ 15).



Sim! O NH₄⁺ é um ácido mais forte, logo deslocará o equilíbrio para a esquerda.

5. Qual a base mais forte CH₃COO⁻ ou HCOO⁻?

Dados: pK_a do CH₃COOH = 4,8; pK_a do HCOOH = 3,8. A primeira! O segundo tem ácido conjugado mais forte (é base mais fraca).

A primeira é base mais forte, pois tem o grupo $-CH_3$ que é um doador de elétrons.

6. Qual a base mais forte H_2O ou CH_3OH ?

Dados: pK_a de $H_3O^+ = -1,7$; pK_a do $CH_3OH_2^+ = 2,5$. O metanol é base mais forte.

Aqui, serve a mesma justificativa da questão 5 (o metanol tem um grupo alquila, doador de elétrons).

7. Qual é um ácido mais forte: H_2O ou H_2S ? Justifique.

H_2S . Comparando elementos do mesmo grupo prevalece a força da ligação. S-H é mais fraca que O-H, pois o raio do S > O.

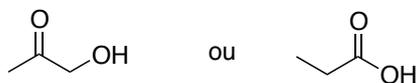
8. Indique se um ácido carboxílico com $pK_a = 5$ estará predominantemente em sua forma ácida ou básica em soluções com os seguintes valores de pH:

a) pH = 1 b) pH = 9

pH = 1 (**ácida, RCOOH**)

pH = 9 (**básica, RCOO⁻**)

9. Qual o ácido mais forte?



A base conjugada da segunda estrutura é estabilizada por ressonância. Portanto, este é o composto mais ácido.

10. Para cada um dos seguintes compostos (mostrados em suas formas ácidas) desenhe a forma na qual irá prevalecer em uma solução de pH = 7.

a) CH_3COOH ($pK_a = 4,76$)

f) $^+NH_4$ ($pK_a = 9,40$)

b) $CH_3CH_2N^+H_3$ ($pK_a = 11,00$)

g) HCN ($pK_a = 9,10$)

c) H_3O^+ ($pK_a = -1,70$)

h) HNO_2 ($pK_a = 3,40$)

d) CH_3CH_2OH ($pK_a = 15,90$)

i) HNO_3 ($pK_a = -1,30$)

e) $CH_3CH_2^+OH_2$ ($pK_a = -2,50$)

j) HBr ($pK_a = -9,00$)

a) Forma básica (com CH_3COO^-)

b) Forma ácida (com NH_3^+)

c) Forma básica (H_2O)

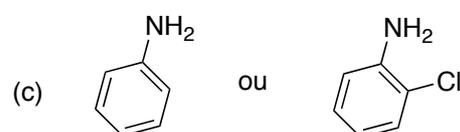
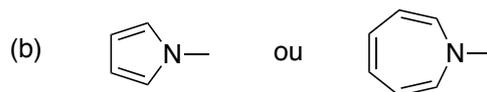
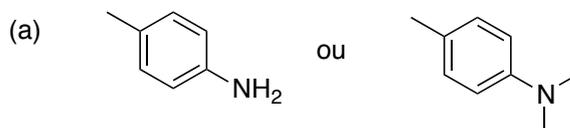
d) Forma ácida (álcool)

e) Forma básica (mesmo composto da anterior = álcool)

f) Forma ácida (já desenhada)

g) Forma ácida (já desenhada)

11. Qual é mais básico? Explique.



a.) Segundo composto. O nitrogênio está ligado a duas metilas que doam elétrons por efeito indutivo e aumentam a basicidade.

b) O segundo composto. O primeiro é aromático e os pares de elétrons do N estão envolvidos com a aromaticidade.

c) O primeiro composto. No segundo tem um Cl em *orto*, o Cl retira elétrons por efeito indutivo e reduz a basicidade.

12. Qual é mais ácido EtO^+H_2 ou EtOH ?

O primeiro é mais ácido, pois forma uma base conjugada neutra.

13. Compare a basicidade dos compostos: PhNH_2 , MeNH_2 , AcNH^- .

AcNH^- é a base mais forte, pois tem carga negativa no nitrogênio. Depois, MeNH_2 , pois não tem conjugação (e tem um grupo doador de elétrons ligado ao nitrogênio). Por último PhNH_2 , que tem conjugação do par de elétrons do N com o anel aromático.

14. Colocar em ordem crescente de acidez. Explicar a razão da ordem proposta.

Metanol, Fenol, *p*-Nitrofenol, ác. Benzóico, ác. Acético.

Ordem:

Metanol < Fenol < *p*-Nitrofenol < ác. Acético < ác. Benzóico

Quanto mais estável a base conjugada, mais forte o ácido. Todas as bases conjugadas tem a carga negativa centrada no átomo de oxigênio. Precisa-se agora comparar as estruturas das bases conjugadas e avaliar a estabilidade destas.

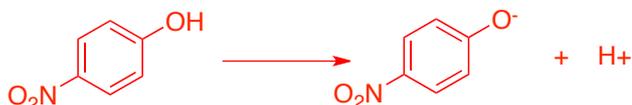
Metanol: Base menos estável de todas listadas, pois não tem estruturas de ressonância.



Fenol: a carga negativa da base pode ser deslocalizada pelo anel aromático.



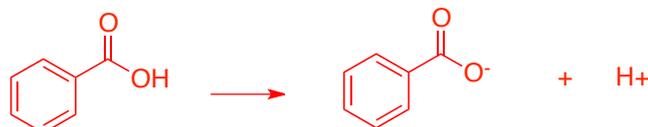
p-Nitrofenol: a carga negativa da base pode ser deslocalizada pelo anel aromático e mais estruturas de ressonância que o fenol, pois tem o grupo nitro que retira elétrons por efeito de ressonância ou mesomérico e ajuda a estabilizar a base conjugada.



Ác. acético: tem dois átomos de oxigênio para estabilizar a carga e, por isto a base conjugada é mais estável que os 3 anteriores.



Ác. Benzóico: tem dois oxigênios para deslocalizar a carga da base conjugada e ainda conta com o anel aromático.



15. Colocar em ordem crescente de estabilidade: CH_3CH_2^- , CH_2CH^- , HC_2^- .

Explicar a razão.

A ordem é : $\text{CH}_3\text{CH}_2^- < \text{CH}_2\text{CH}^- < \text{HC}_2^-$. Quanto mais próximos do núcleo estão os elétrons, mais estáveis eles são. Considerando a hibridização do carbono que retém a carga negativa, que é em ordem, sp^3 , sp^2 e sp , pode-se dizer que o mais estável contém a carga em orbital sp (que tem maior caráter s e é mais eletronegativo ou próximo ao núcleo). Depois, o orbital sp^2 estabiliza melhor. Por fim o orbital sp^3 .

16. Prever a constante de equilíbrio (positiva ou negativa) para as seguintes reações:



A cte de equilíbrio se desloca no sentido de formação da espécie mais estável (ácido de maior pKa)



Keq > zero reação favorecida



Keq < zero reação desfavorecida

17. Justificar nos pares abaixo qual é a base mais forte.

a) Me₃N ou OMe₂

A primeira estrutura é base mais forte devido a menor eletronegatividade do N em relação ao oxigênio, fazendo com que os elétrons fiquem mais disponíveis.

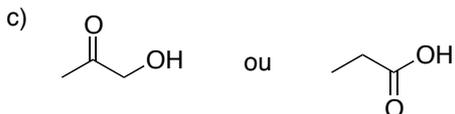
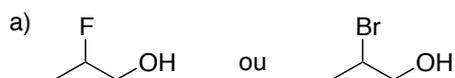
b) Me₂NH ou MeNH₂

A primeira é base mais forte, pois possui dois grupos Me, que doam elétrons mais fortemente que o H.

c) CH₃⁻ ou CH₃O⁻

A primeira é mais básica, pois o O é mais eletronegativo que C. Então a carga no carbono está mais disponível.

18. Qual é o ácido mais forte?



a) O primeiro composto. Como o F é mais eletronegativo que o Br, ele tem maior efeito retirador indutivo e estabiliza melhor a base conjugada.

b) O segundo composto. Como o O é mais eletronegativo que o N ele polariza melhor a ligação com o H e deixa o ácido mais forte. Neste caso, ambas bases conjugadas são netras.

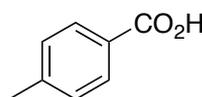
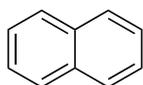
c) O segundo composto. Somente no segundo composto a base conjugada é estabilizada por ressonância.

19. HCl é um ácido mais fraco que HBr. Explique por que ClCH₂COOH é um ácido mais forte que BrCH₂COOH.

No caso de avaliar espécies do tipo HX prevalece a força da ligação, pois o H ácido está diretamente ligado ao halogênio (H-Br é mais fraca que H-Cl → HBr mais ácido). Além disso, após a saída do próton, formam-se as espécies Cl⁻ e Br⁻. A segunda espécie é mais estável.

Nos outros exemplos, o próton ácido está ligado ao O, e o halogênio pode ajudar somente com o seu efeito indutivo retirador. O Cl é mais eletronegativo (tem maior efeito indutivo retirador), logo estabiliza mais a base conjugada do ácido carboxílico.

20. Se você quiser separar a mistura de naftaleno, piridina e ácido *p*-metil benzoico, como você faria? Sabendo que os três compostos são insolúveis em água.

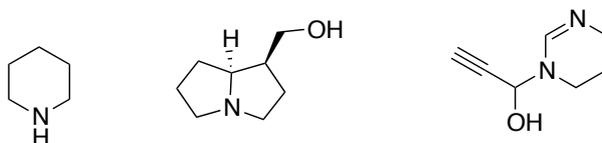


A piridina é uma base (pKaH 5,5) e pode ser dissolvida em solução aquosa ácida. O ácido *p*-metil benzóico é um ácido fraco (pKa 4,5) e pode ser dissolvido em solução aquosa básica. O naftaleno não é ácido nem básico e ainda é insolúvel em água em qualquer pH. Adicionando um solvente orgânico, imiscível em água (Et₂O ou CH₂Cl₂), na mistura dos 3 compostos e extraíndo a solução orgânica com solução aquosa pH < 4 (ácida), iremos remover a piridina na fase aquosa (forma protonada). Nova extração feita agora com solução aquosa pH > 6 (básica) irá extrair o ácido *p*-metil benzóico como um ânion. Temos agora 3 soluções. Evaporando o solvente orgânico e, procedendo uma recristalização, teremos o naftaleno puro. Acidificando a solução básica, precipita-se o ácido *p*-metil benzóico, após pode-se recristalizar para obter o composto puro. Finalmente, adicionando a base a solução

contendo piridina, pode-se extrair a piridina com um solvente orgânico como Et₂O ou CH₂Cl₂ (a Py é um líquido não pode ser precipitada/recristalizada). O solvente pode ser evaporado e a piridina pode ser purificada por destilação.

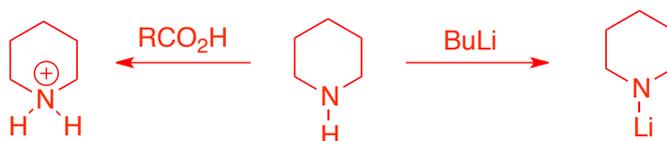
Usar a solução básica antes da ácida, a Py é base mais forte e pode causar problemas na desprotonação do ác. Bezóico.

21. Qual o sítio de protonação e desprotonação esperados nos compostos abaixo quando estes são tratados com ácidos e bases apropriados. Sugira, para cada caso, ácidos ou bases apropriados.

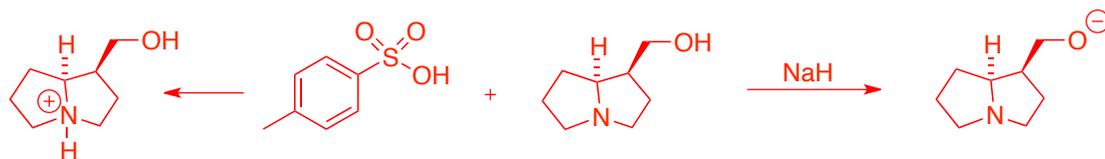


A amina simples, piperidina, tem um pK_aH de amina normal (pK_aH em torno de 11). Portanto, é fácil realizar a protonação mesmo com ácidos fracos. Qualquer ácido mineral como HCl ou mesmo ácidos mais fracos como RCO₂H irão protonar este composto. A protonação ocorre no NH, que é o grupo básico.

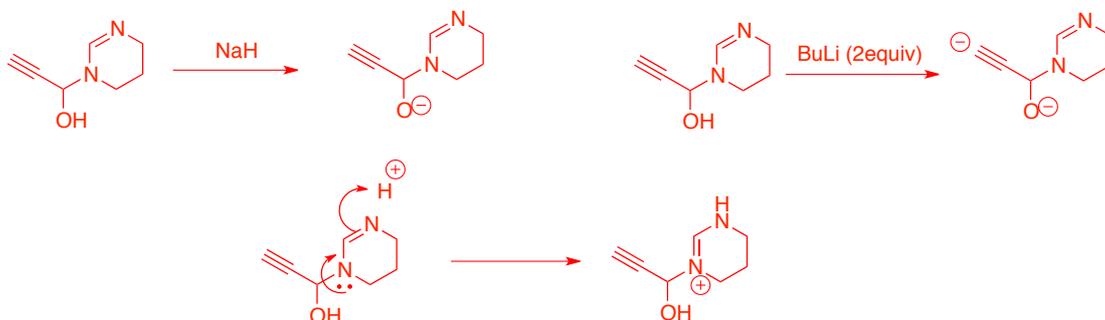
A desprotonação irá remover o próton do grupo NH, pois o N é mais eletronegativo que o C e estabiliza melhor a carga negativa formada após a saída do próton. Bases fortes são necessárias, pois o pK_a em torno de 30-35. Lembre que a reação sempre se desloca para formação das espécies mais estáveis (mais fracas, maiores pK_a). Portanto, a adição de uma base bem forte deslocaria esta reação para a formação do produto desprotonado.



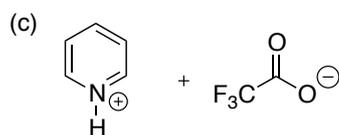
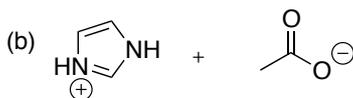
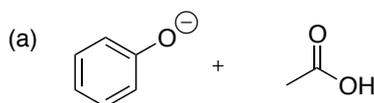
O próximo composto possui uma amina terciária (pK_aH em torno de 11) e um álcool primário (pK_a em torno de 16). A protonação ocorre no nitrogênio com a maioria dos ácidos, por exemplo TsOH, e a desprotonação ocorre no OH (O mais eletronegativo que N) e precisa uma base forte, como por exemplo NaH.



O último composto tem um grupo OH normal (pK_a em torno de 16) e um composto levemente ácido, alquino, (pK_a em torno de 25). Portanto o OH será desprotonado antes. O grupo básico não é uma amina normal, mas uma amidina, onde os dois N podem se combinar (ver as setas) para capturar o próton. Precisa-se de um pK_a em torno de 12. Portanto, pode ser protonado até mesmo pelo fenol (pK_a em torno de 10). A maioria dos químicos escolheria um ácido carboxílico.



22. Sugira que espécies são formadas em cada uma destas combinações de reagentes. Você deverá utilizar os valores de pK_a para lhe ajudar a ponderar o que acontece.



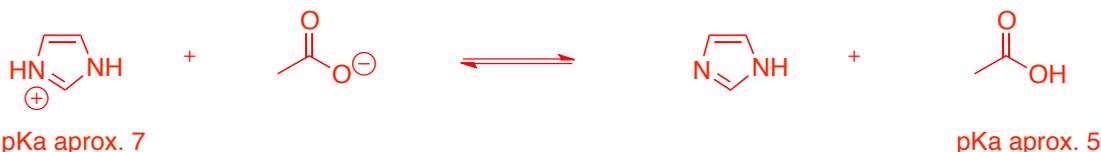
Em cada caso há uma “disputa” pelo próton e tudo depende do pK_a ou da força das espécies.

a.) Considerando os valores de pK_a do fenol (10) e do ácido carboxílico (5) vemos que a reação se desloca no sentido do maior pK_a , portanto o ânion fenóxido abstrai o próton do ácido carboxílico. Como a diferença

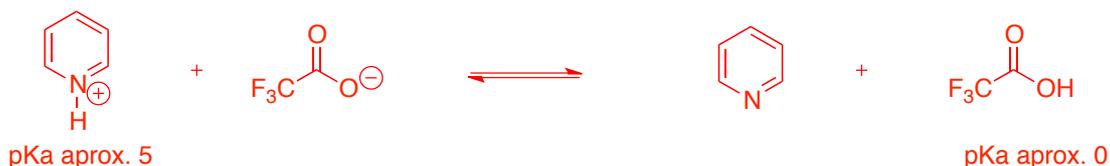
de pK_a é de 5 unidades o equilíbrio está bem deslocado para a direita e a constante de equilíbrio é 10^5 .



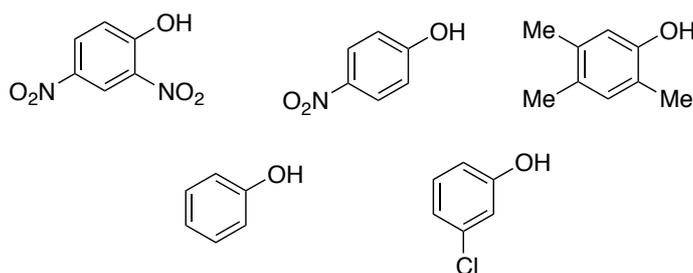
b) neste caso a diferença de pK_a é bem menor. O ácido carboxílico é levemente mais forte (pK_a 5) do que o imidazol protonado (pK_a 7). Portanto a tendência é que o imidazol permaneça protonado e a constante é 10^{-2} .



c) Este exemplo também envolve ácido carboxílico, mas este é um pouco diferente. Ele tem 3 átomos de F para estabilizar sua base conjugada e é um ácido forte, comparável com ácidos minerais. Este equilíbrio está bem deslocado para a esquerda.



23. Os fenóis listados abaixo tem valores de pK_a de 4, 7, 9, 10 e 11. Sugira qual valor pertence a qual estrutura e explique porque a escolha.

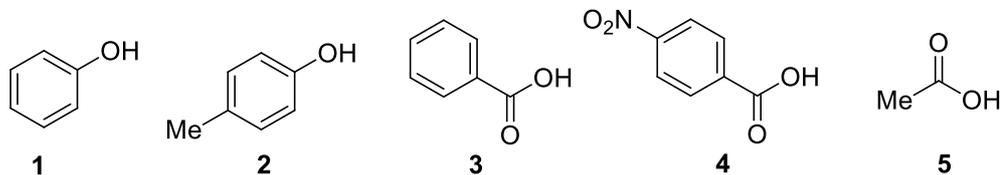


Grupos retiradores de elétrons, como Cl e mais ainda NO_2 , aumentam a acidez dos fenóis. Enquanto grupos doadores, como Me , diminuem esta acidez. O grupo nitro é muito efetivo como retirador, se puder estabilizar o ânion por conjugação.

O pK_a 10 é o do fenol. O composto menos ácido que o fenol (pK_a 11) é o único que tem grupos doadores, no caso o trimetil fenol. O que tem 1 Cl , é um pouco mais ácido que o fenol (pK_a 9). O que tem um grupo nitro é

ainda mais ácido (pK_a 7) e o que tem 2 grupos nitro, o mais ácido (pK_a 4).

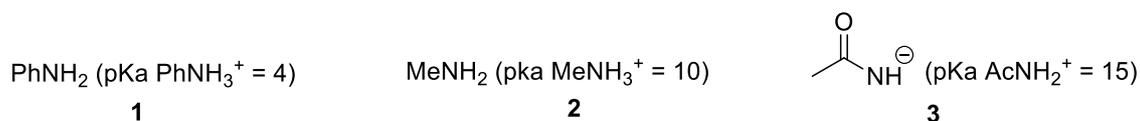
24. Indique a ordem crescente de acidez dos compostos abaixo e justifique a ordem proposta.



Os ácidos carboxílicos são em geral mais ácidos que fenóis devido as estruturas de ressonância da base conjugada (carga dividida entre dois oxigênios).

O menos ácido é o fenol com o grupo metila em *para*. A metila doa elétrons e deixa a base conjugada um pouco menos estável (o efeito é pequeno). Após vem o fenol. O ácido acético é mais ácido que o fenol, justamente pela deslocalização da carga na base conjugada. O Ác. Benzóico é ainda mais ácido, pois contém o anel aromático. E o mais ácido é o ácido p-nitro benzóico. O grupo nitro é um retirador forte e aumenta a estabilidade da base conjugada.

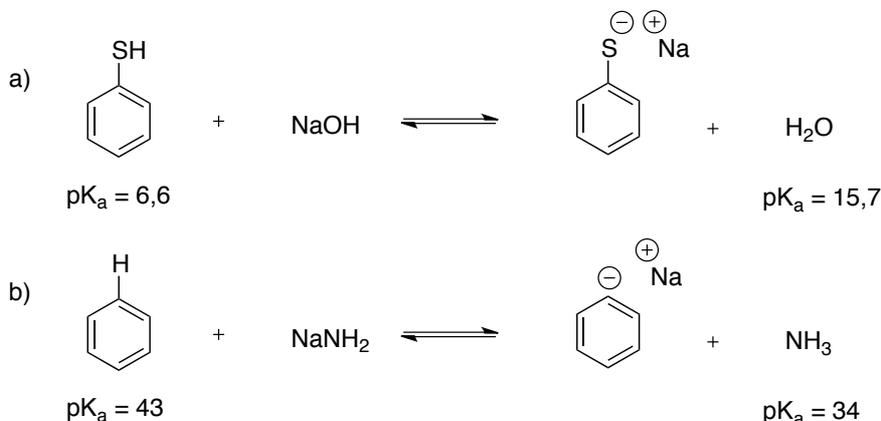
25. Indique a ordem de basicidade dos compostos abaixo sabendo os valores de pK_a do ácido conjugado de cada molécula. Justifique a ordem proposta.



Ácido mais fraco, base conjugada mais forte. O ácido mais fraco tem o maior pK_a : 1 < 2 < 3

Além disto, todos os compostos são bases nitrogenadas. O composto 3 tem carga sendo o mais forte. O composto 1 é o mais fraco, pois o par de elétrons do N está parcialmente deslocalizado para o anel aromático.

26. Baseando-se nos valores de pK_a para cada uma das equações abaixo, mostrar em que sentido o equilíbrio se deslocará. Justifique sua resposta.

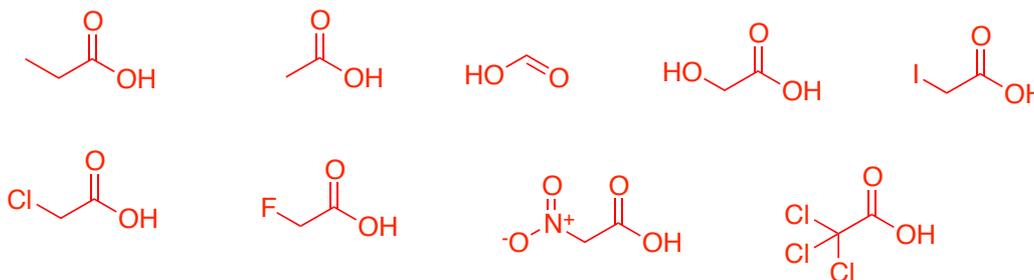


a) o equilíbrio se desloca no sentido do maior pK_a (espécie mais estável).
Deslocado para direita.

b) Deslocado para esquerda (não ocorre desprotonação).

27. Explicar a ordem de acidez dos ácidos carboxílicos, cujos valores de pK_a estão entre parênteses:

Ác. Propiônico (4,88), ácido acético (4,76), ácido fórmico (3,77), ácido hidroxiaçético (3,63), ácido iodoacético (3,12), ácido cloroacético (2,86), ácido fluoroacético (2,59), ácido nitroacético (1,68), ácido tricloroacético (0,65).



Podemos explicar com base na estabilidade da base conjugada, observando os efeitos dos grupos presentes na estrutura.

O ácido carboxílico de maior acidez é o tricloroacético. Este possui 3 átomos de cloro retirando elétrons por efeito indutivo (grupo CCl₃ diretamente ligado a C=O).

O segundo mais ácido é o nitroacético. O grupo nitro é um retirador forte (neste caso não está conjugado e tem somente efeito indutivo retirador).

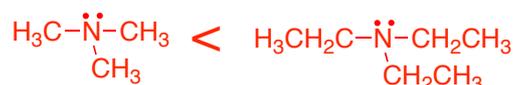
O próximo é o fluoroacético, que tem uma ligação C-F. O F retira elétrons por ser muito eletronegativo. Na sequência vem o cloro e o iodoacético. Como Cl e I são menos eletronegativos o efeito retirador é menor.

Após vem o hidroxiaacético. Como os pares de elétrons do OH não estão conjugados, este tem somente indutivo retirador pela eletronegatividade do oxigênio.

Em seguida vem o ácido fórmico, que tem somente um H ligado ao grupo ácido. E por último vem o ácido acético e propiônico, que tem grupos alquila que doam elétrons por efeito indutivo e diminuem a estabilidade da base conjugada e, por isto a acidez.

28. Prever qual das bases dos pares abaixo é a mais forte. Justifique.

(a) Trimetilamina ou Trietilamina



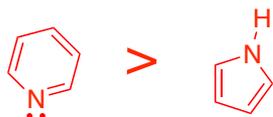
Etila tem efeito indutivo doador maior que metila.
Com isto trietilamina é mais básica

(b) Piridina ou N-metilpiperidina



N da piridina é sp^2
N da N-metilpiperidina é sp^3
N sp^3 é menos eletronegativo e mais básico.

(c) Piridina ou Pirrol



No Pirrol os elétrons do N estão envolvidos com a aromaticidade: não é básico.
Na piridina os elétrons não estão envolvidos com a aromaticidade.

29. Quais os critérios para comparar a acidez do etano com o etino? E do fenol com o etanol?

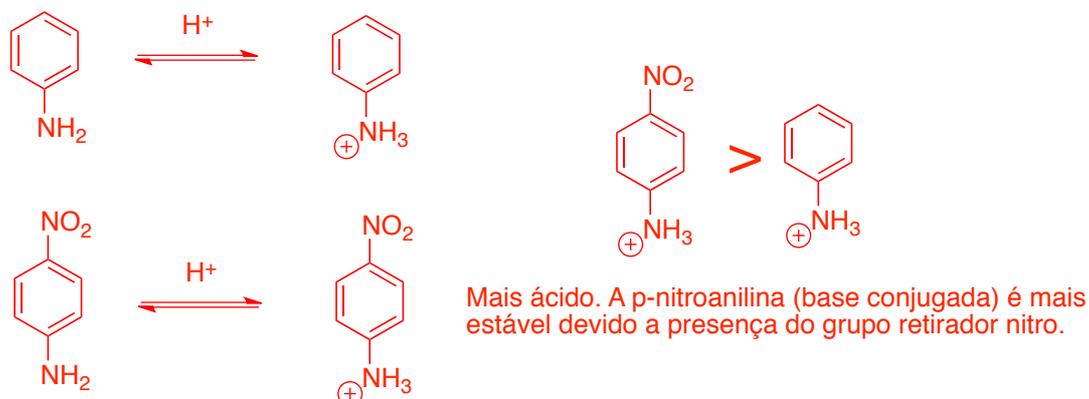
Etano x Etino: hibridização do carbono

O etino tem maior caráter s (sp mais eletronegativo). Com isto o etino é mais ácido, pois a base conjugada teria uma carga negativa em orbital sp .

Fenol x Etanol: efeito de ressonância/deslocalização

O fenol é mais ácido, pois sua base conjugada pode ser estabilizada por deslocalização da carga para o anel benzênico.

30. Conhecida a acidez do íon anilínio (ácido conjugado da anilina), como estimar a acidez do ácido conjugado da *p*-nitroanilina?

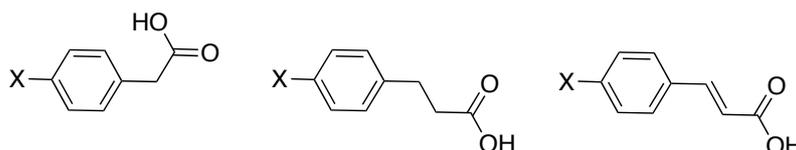


31. Explique a diferença de acidez do ácido *o*-hidroxibenzóico (pK_a 2,98) e do ácido *o*-metóxibenzóico (pK_a 4,09).

O ácido benzóico, que tem OH em *orto*, forma ligação de hidrogênio, que ajuda a estabilizar a carga conjugada. Em contrapartida o ác. com -OMe em orto não tem esta possibilidade (e ainda tem o efeito doador por ef. mesomérico do OMe diminuindo a acidez).

32. Sabendo que um valor de ρ mostra uma reação menos sensível ao efeito do substituintes atribua o correto valor de ρ para os compostos abaixo. Justifique.

Valores de ρ : 0,47, 0,49 e 0,23



Primeiramente, sistemas que contém um valor de ρ positivo tem sua constante de reação aumentada com substituintes retiradores de elétrons ligados ao anel aromático. Estamos falando de uma desprotonação que gera uma base conjugada com carga negativa a ser estabilizada.

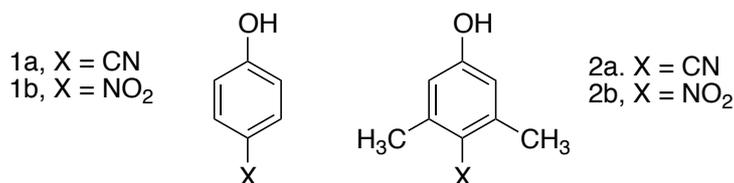
Quanto menor é o valor de ρ , a reação é menos sensível ao efeito do substituinte. A desprotonação do ácido benzóico tem ρ . Neste caso, a carboxila está diretamente ligada ao anel aromático, sentindo mais o efeito dos substituintes alocados em *para*. Quanto mais distante a carboxila (grupo que será desprotonado) estiver do anel aromático,

menos ele sentirá o efeito do substituinte e mais distante de 1 será o valor de ρ .

Com isto temos que para os dois primeiros compostos os valores de ρ são 0,49 e 0,23, respectivamente.

O terceiro composto tem a carboxila na mesma distância que o segundo, mas é um sistema conjugado que deve sentir mais o efeito de um substituinte, por isto o valor ρ é 0,47. O valor é menor que quando há somente um CH_2 , mas maior que quando há 2 grupos CH_2 sem conjugação entre a carboxila e o anel aromático.

33. Explique porque a acidez observada para os compostos 1a e 2a são as mesmas enquanto o composto 1b apresenta acidez significativamente maior que o composto 2b.



Para haver efeito mesomérico, os orbitais devem estar coplanares. No segundo caso, isto não pode acontecer quando X = NO₂ devido ao impedimento estereo.