Lista 5

Acidez e Basicidade

1. Descreva e aponte as diferenças entre as definições de Ácido de Arrhenius, Bronsted-Lowry e Lewis.

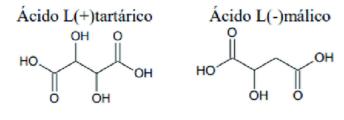
R: Na definição de Arrhenius, o ácido é uma espécie que doa prótons (H⁺) e a base é uma espécie que doa hidroxilas (OH⁻). Já para Bronsted-Lowry, o ácido ainda é uma espécie que doa prótons (H⁺) mas as bases recebem estes prótons. Para Lewis, o ácido é uma espécie que recebe par(es) eletrônico(s) numa ligação, sendo um eletrófilo e a base é uma espécie que doa pares eletrônicos para formar uma ligação, sendo um nucleófilo.

2. Comparando as estruturas a seguir, justifique quais têm menor valor de pKa.

$$H_3C$$
— CH_3 HC $\equiv CH$

R: O etino tem menor valor de pKa, já que o carbono em tripla ligação se torna mais eletronegativo e estabiliza melhor a carga.

R: A N-metieltilamina tem maior pKa, graças ao efeito indutivo doador de densidade eletrônicos dos grupos alquilas ao redor da amina, aumentando a densidade eletrônica no nitrogênio, que fica mais suscetível a abstrair um hidrogênio. Seguido da propilamina e a da trimetilamina, que tem o menor valor de pKa pois as metilas causam um impedimento estérico da aproximação de prótons.



c)

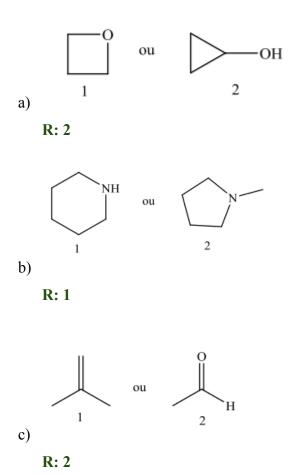
R: O ácido tartárico é tem menor pKa, pois as hidroxilas também tem hidrogênios ácidos e o oxigênio exerce efeito indutivo sobre os grupos carboxílicos.

3. Explique quais são os fatores que devem ser considerados ao analisar a acidez ou basicidade dos compostos orgânicos.

R: O primeiro fator é a ressonância, pois pode deslocalizar as cargas negativas numa molécula. O segundo fator é o efeito indutivo, que pode deslocar a nuvem eletrônica numa ligação e, assim, desempenhar um efeito sobre a densidade eletrônica do átomo que comporta

a carga. O terceiro efeito é o tamanho do átomo que carrega a carga, já que o raio atômico influencia nas forças eletrostáticas entre núcleo e elétron e, dessa maneira, átomos maiores comportam melhor cargas negativas e se estabilizam em meio aquoso. O quarto fator é a hibridização de orbitais, já que orbitais atômicos sp estabilizam melhor a carga negativa que orbitais sp³

4. Para cada par de compostos abaixo, diga qual teria o maior ponto de ebulição. Justifique sua resposta.



5. Explique a diferença de pKa entre os dois compostos abaixo.

$$_{
m pKa} = 3,63$$
 $_{
m pKa} = 4,84$

R: A primeira estrutura é um ácido mais forte (menor valor de pKa) porque, além do ácido carboxílico (deslocaliza a carga formando uma estrutura de ressonância), ele possui um grupo hidroxila (estabiliza a carga).

A segunda estrutura, apesar de apresentar ácido carboxílico, possui uma cadeia grande, o que aumenta o valor do pKa.

- 6. Indique quais afirmativas são verdadeiras ou falsas.
- (I) A relação entre basicidade e efeito indutivo são sempre inversamente proporcionais.
- (II) As aminas primárias são mais básicas em comparação com as outras, pois possuem um único grupo alquila doador de elétron (efeito indutivo positivo).
- (III) As aminas terciárias não são as mais básicas entre as aminas, por sofrerem impedimento estérico devido aos grupos metilas volumosos em volta do nitrogênio, e assim, dificultando a aproximação do par de elétrons para o ataque.

a) I-F, II-F, III-V

- b) I-F, II-F, III-F
- c) I-V, II-V, III-F
- d) I-V, II-V, III-V