



# CONCEITOS DE ÁCIDOS E BASES

## 1. Introdução

A primeira consideração que se deve ter a respeito dos ácidos e bases é que as chamadas "teorias" de ácido-base são, na realidade, conceitos de ácidos ou de bases; elas não são teorias no sentido da teoria da ligação de valência ou da teoria de orbitais moleculares. Na verdade podemos fazer um ácido ser qualquer coisa que queiramos - as diferenças entre os vários conceitos não se referem ao "certo", mas ao uso mais conveniente em uma situação particular. Todas as definições do comportamento ácido-base são compatíveis umas com as outras. De fato, um dos objetivos na apresentação que se segue, das várias definições diferentes, é enfatizar seus paralelismos e assim dirigir o estudante na direção de uma atitude cosmopolita diante dos ácidos e bases, o que dará a ele uma boa posição para lidar com as várias situações químicas, seja solução aquosa de íons, reações orgânicas, titulações não aquosas ou qualquer outra.

A palavra ácido provém do latim *acidus*, que significa azedo ou adstringente. Foi empregada originalmente para referir-se ao vinagre, fabricado desde as primeiras civilizações mediante a fermentação de sucos de frutas, especialmente uva, produzindo assim o vinho, que contém álcool etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). Ao deixar “azedar” o vinho, forma-se o vinagre, uma solução aquosa diluída de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). As bases, por outro lado, têm sabor amargo e dão a impressão de serem escorregadias, como o sabão. A palavra base vem do inglês arcaico *debase*, que significa rebaixar, significando abaixar o valor de alguma coisa, por outro lado, a palavra álcali é proveniente do árabe *al-qali*, que significa cinzas de plantas.

Ácidos e bases podem ser reconhecidos, e, portanto, classificados, por um conjunto de reações químicas específicas. Estas classificações de ácidos e bases são baseadas em reações químicas que muitas vezes têm uma aplicação geral, outras vezes se prestam para situações particulares de aplicações restritas. Mais comumente ácidos e bases são classificados de acordo com a teoria de Arrhenius (1884), Brønsted-Lowry (1923) ou de Lewis (1923). Para compostos inorgânicos, uma conceituação alternativa de ácidos e bases é a classificação em *duros* e *macios*, proposta por Pearson em 1963 que originalmente foram identificados por S. Ahrlande, J. Chat e N.R. Davies como *classe a* e *classe b*.



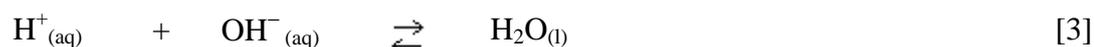
## 2 Conceitos Elementares de Ácidos e Base

### 2.1 Definição de Arrhenius (1884)

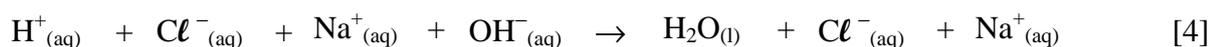
A definição de Arrhenius de ácido é uma substância que, em solução aquosa, origina íons  $H^+_{(aq)}$ . Bases são substâncias que, em solução aquosa, originam íons  $OH^-_{(aq)}$ . Por exemplo, o ácido clorídrico HCl e o hidróxido de sódio NaOH se comportam, respectivamente, como um ácido e uma base de Arrhenius, pois, ocorrem os processos de dissociação iônica quando adicionados a um volume de água.



De acordo com a definição de ácidos e bases de Arrhenius, uma reação entre um ácido e uma base, processo químico denominado de reação de neutralização, é descrita pela seguinte equação na forma iônica:



Uma equação iônica é, logicamente, aquela que mostra íons. Nestes tipos de equações, no lado esquerdo são apresentadas somente as espécies que, **em solução**, realmente reagem e do lado direito as espécies que são formadas. Note que na equação [3], em solução aquosa, os íons  $Na^+$  e  $Cl^-$  não são escritos, isto não significa que eles não estão presentes, somente que eles não são consumidos ou formados na reação química, ou seja:



De início, a definição de Arrhenius é bastante restritiva, uma vez que limita o comportamento ácido-base a soluções aquosas. Para generalizá-la, novos conceitos surgiram e um deles foi formulado por Brønsted e Lowry.



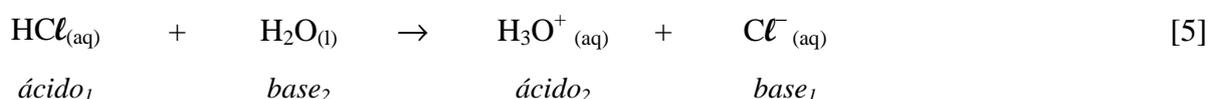
## 2.2 Definição de Brønsted–Lowry (1923)

Em 1923 J. N. Brønsted e T. M. Lowry, independentemente propuseram as seguintes definições para ácidos e bases:

Ácidos são substâncias que doam prótons ( $H^+$ ).

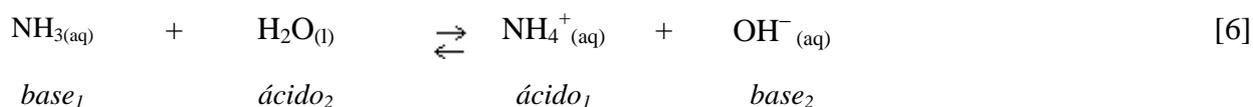
Bases são substâncias que recebem prótons ( $H^+$ ).

Ainda utilizando os exemplos do ácido clorídrico e do hidróxido de sódio, teremos, para a definição de Brønsted-Lowry:



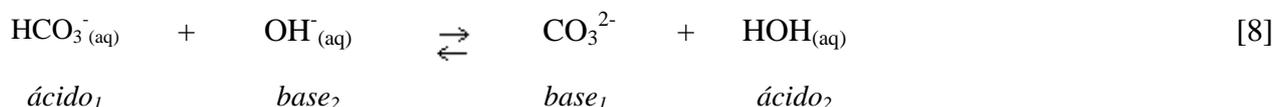
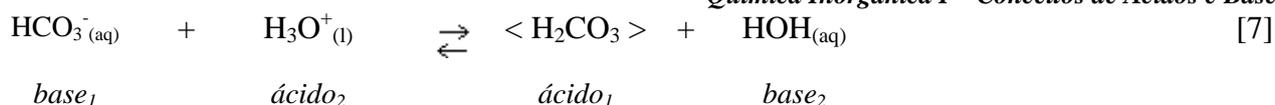
As espécies químicas que diferem uma da outra pelo próton transferido formam um par ácido e base conjugados. Portanto, na equação acima  $\text{HCl}/\text{Cl}^-$  constitui um par de ácido/base conjugado, designados como ácido<sub>1</sub> e base<sub>1</sub>, assim como,  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$  representam o outro par de ácido e base conjugados. Em todas as reações ácido–base de Brønsted – Lowry, há necessariamente a produção de dois pares ácido/base conjugados.

Como um segundo exemplo, a amônia,  $\text{NH}_3$ , é uma base de Brønsted–Lowry porque em solução aquosa ela recebe um próton da água como pode ser verificado na equação abaixo:

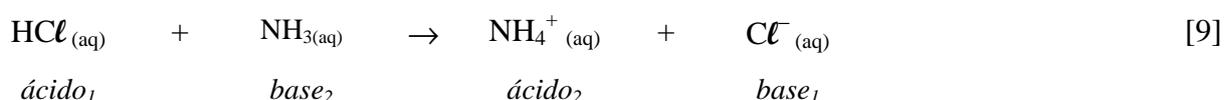


Os pares ácido/base conjugados na reação [6] são:  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ .

No contexto da definição de Brønsted-Lowry, há a possibilidade de se ter uma espécie capaz de doar ou receber prótons; esta é uma espécie denominada de anfiprótica. Como exemplo de compostos anfipróticos tem-se a água e o hidrogenocarbonato (bicarbonato). Podemos verificar, pelas reações [5] e [6], que a água pode atuar como uma base (para formar o ácido conjugado  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ou como um ácido (para formar a base conjugada  $\text{OH}^-$ ). O mesmo ocorre com o hidrogenocarbonato, cujas reações em que ele funciona, respectivamente, como ácido e base são:



Outro exemplo de reação ácido-base de Brønsted–Lowry, é a reação entre o ácido clorídrico e a amônia:



Os pares ácido/base conjugados na reação [9] são:  $\text{HCl} / \text{Cl}^-$  e  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .

Mesmo na ausência de um solvente podemos ter uma reação de ácido e base. Por exemplo, a reação ácido-base entre  $\text{HCl}$  e  $\text{NH}_3$  ocorre na fase gasosa. Tanto o cloreto de hidrogênio como a amônia são facilmente produzidos na fase gasosa: basta abrir um frasco contendo uma solução concentrada dessas substâncias em uma capela, para se observar a formação de uma névoa branca, devido à formação do sólido cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . A reação que ocorre é descrita pela equação [10]:



Um processo de neutralização, pode agora ser racionalizado como aquele em que ocorre uma transferência de prótons entre dois pares ácido/base conjugados. Portanto, todas as reações apresentadas para exemplificar as definições de Brønsted–Lowry, podem ser chamadas de reações de neutralização.

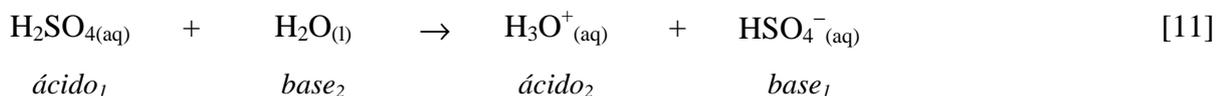
### 3 Força dos Ácidos e Bases

#### 3.1 Aspectos qualitativos

Do ponto de vista mecanístico, as reações descritas anteriormente, ocorrem na direção da formação do ácido e da base de um par conjugado mais fracos. Em cada par conjugado, o ácido mais forte e a base mais forte reagem para formar o ácido e a base mais fracos. A força de um ácido



corresponde é a sua maior tendência para doar um próton, enquanto que a força de uma base é medida por sua tendência para receber um próton. Como um exemplo, considere a dissolução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em água:



Esta reação é quantitativa, ou seja, após a adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em água nenhuma quantidade apreciável do ácido permanece em solução. Isto significa que o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tem uma tendência maior em doar um próton para a água do que o íon hidrônio  $\text{H}_3\text{O}^+$  em doar um próton para o íon  $\text{HSO}_4^-$ . Portanto, o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é um ácido mais forte que o  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Esta análise pode, analogamente, ser feita com relação às bases presentes no meio reacional. Verificamos que a base  $\text{HSO}_4^-$  tem menor tendência de receber um próton do que  $\text{H}_2\text{O}$ , a outra base presente na reação. Isto nos permite concluir que o íon hidrogenosulfato,  $\text{HSO}_4^-$ , é uma base mais fraca do que a água.

Quantitativamente as forças relativas dos ácidos e das base podem ser medidas e ajustadas à uma escala adequada. Estas forças relativas, de alguns pares de ácido-base conjugados, são apresentadas na Tabela 1. Examinando esta tabela, notamos que quanto mais forte for um ácido, mais fraca será a sua base conjugada e vice-versa. Por exemplo, o ácido mais *forte* apresentado é o ácido perclórico,  $\text{HClO}_4$ , enquanto que a sua base conjugada, o íon perclorato  $\text{ClO}_4^-$ , é a base mais *fraca* encontrada. Na outra extremidade, a base mais *forte* apresentada é o íon hidreto,  $\text{H}^-$ , que tem o seu ácido conjugado, a molécula de hidrogênio, como o ácido mais *fraco*, entre os ácidos apresentados.

Escolhidos um ácido e uma base de interesse, essas espécies químicas terão uma maior tendência de reagirem entre si quanto mais afastados forem suas posições relativas na Tabela 1. Observe as reações abaixo:

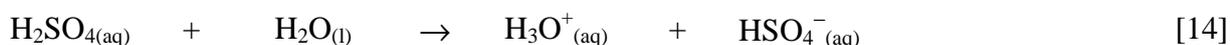
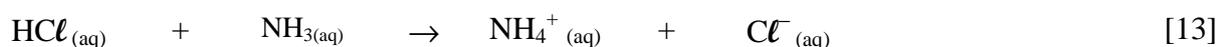
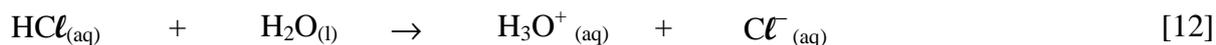




Tabela 1 - Forças relativas de pares ácido-base conjugados.

	Ácido		Base	
Mais Forte				Mais Fraca
	Ácido perclórico	$\text{HClO}_4$	$\text{ClO}_4^-$	íon perclorato
	Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	íon hidrogenossulfato
	Ácido clorídrico	$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	íon cloreto
	Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	íon nitrato
	Íon hidrônio	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	água
	Ácido sulfuroso	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{HSO}_3^-$	íon hidrogenossulfito
	Íon hidrogenossulfato	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	íon sulfato
	Ácido fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	íon dihidrogenofosfato
	Ácido nitroso	$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	íon nitrito
	Ácido fluorídrico	$\text{HF}$	$\text{F}^-$	íon fluoreto
	Ácido acético	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	íon acetato
	Ácido carbônico	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	íon hidrogenocarbonato
	Ácido sulfídrico	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	íon hidrogenossulfeto
	Íon hidrogenossulfito	$\text{HSO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	íon sulfito
	Íon amônio	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	amônia
	Ácido cianídrico	$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$	íon cianeto
	Íon hidrogenocarbonato	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	íon carbonato
	Água	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	íon hidróxido
	Íon hidrogenossulfeto	$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	íon sulfeto
	Amônia	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_2^-$	íon amideto
Íon hidróxido	$\text{OH}^-$	$\text{O}^{2-}$	íon óxido	
Mais Fraco	Hidrogênio	$\text{H}_2$	$\text{H}^-$	íon hidreto

Pelas posições relativas na Tabela 1, o ácido clorídrico tem uma maior tendência em reagir com a amônia para formar os íons amônio  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  e  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  (reação [13]) do que reagir com a própria água (o solvente) para formar os íons  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  (hidrônio) e  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ , (reação [12]). Como



uma segunda comparação, nas reações [12] e [14], pelas posições relativas que ocupam na Tabela 1, o ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tem um poder maior para reagir com a água do que o ácido clorídrico  $\text{HCl}$ .

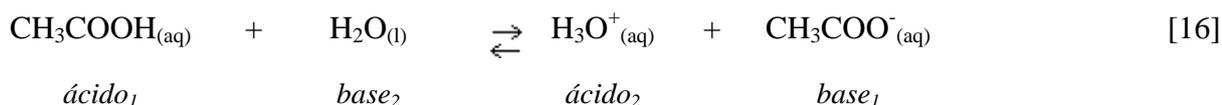
Outra observação importante, ácidos como o ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , carbônico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ou o ácido fosfórico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , entre vários outros, podem, em solução aquosa, comportar-se como ácidos de Brønsted-Lowry doando mais que um próton. São os chamados ácidos polipróticos. Porém, pela Tabela 1, podemos verificar que as forças dos ácidos sucessivamente formados são bastante diferentes. Por exemplo, o ácido sulfúrico é um ácido relativamente forte (a segunda posição na Tabela 1) para formar a base conjugada, o íon hidrogenossulfato,  $\text{HSO}_4^-$ . Esse íon, por sua vez, pode atuar como um ácido para formar como base conjugada o íon sulfato,  $\text{SO}_4^{2-}$ . O  $\text{HSO}_4^-$  é, entretanto, o sétimo ácido em força na classificação da Tabela 1, enquanto que o íon hidrônio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , é o quinto, nesta classificação. Portanto, a rigor, muito pouco do íon  $\text{HSO}_4^-$  é esperado reagir com água para produzir íons  $\text{SO}_4^{2-}$ . Esquematicamente temos:



com as forças  $f_{\text{ácido}}$  relativa de todos os ácidos participantes do processo químico, comportando-se como :

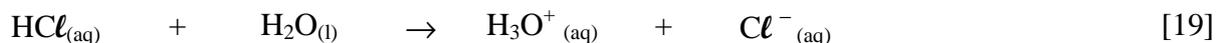
$$f_{\text{ácido}}(\text{H}_2\text{SO}_4) > f_{\text{ácido}}(\text{H}_3\text{O}^+) > f_{\text{ácido}}(\text{HSO}_3^-) .$$

Em uma reação onde ácidos e bases participam, pode não ser integralmente completada no sentido de que todo o reagente adicionado transforma-se em produtos. Normalmente um equilíbrio químico é estabelecido; ora há uma predominância de reagentes ora dos produtos. Em água, essas situações são esperadas para os casos em que um ácido que se encontra em uma posição inferior ao íon hidrônio  $\text{H}_3\text{O}^+$ , na Tabela 1. Nestes casos, o par reagirá fracamente, como no exemplo a seguir:

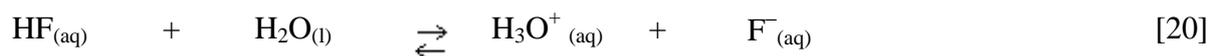


Este comportamento é também esperado para íon  $\text{HSO}_4^-$  do exemplo [14]:

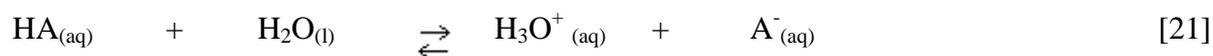




Ácidos fracos são aqueles que não estão completamente dissociados em solução aquosa.



Segundo Brønsted–Lowry, a equação correspondente à dissociação de um ácido HA qualquer, pode ser representada como:



A constante de dissociação de um ácido,  $K_a$ , pode ser expressa em termos da constante de equilíbrio da respectiva reação de dissociação. Para a reação da equação [12] temos que:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [22]$$

A concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  em soluções diluídas permanece essencialmente constante e não aparece na expressão [22].

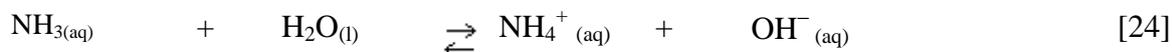
A força de um ácido, ou seja, o seu grau de dissociação em solução, é indicada pela magnitude de sua constante de dissociação. Portanto, quanto mais fraco for o ácido, menor será sua constante de dissociação. A Tabela 2 apresenta valores das constantes de dissociação de alguns ácidos fracos. Quando o ácido é forte, vimos que a dissociação é praticamente total, portanto,  $[\text{HA}] \cong 0$  e  $K_a$  é igual a infinito.

A dissociação de uma base em solução aquosa é semelhante à de um ácido, exceto pelo fato de que a atenção é focada na produção de íons  $\text{OH}^-$ . Bases fortes quando colocadas em água estão dissociadas de modo essencialmente completo, como descrito pela equação [23], desde que as soluções não sejam muito concentradas.

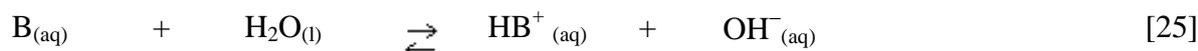




Bases fracas são aquelas que não estão completamente dissociadas em solução aquosa.



Segundo Brønsted – Lowry, base é uma substância que recebe prótons. Considerando B como uma base, a equação correspondente à dissociação pode ser representada como:



A constante de dissociação de uma base,  $K_b$ , pode ser expressa em termos da constante de equilíbrio da respectiva reação de dissociação. Para a reação da equação [25] temos que:

$$K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad [26]$$

A concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  em soluções diluídas permanece essencialmente constante e não aparece na expressão [26].

A força de uma base, ou seja, o seu grau de dissociação em solução, é indicada pela magnitude de sua constante de dissociação. Portanto, quanto mais fraca for a base, menor será sua constante de dissociação. A Tabela 3 apresenta valores das constantes de dissociação de algumas bases fracas. Quando a base é forte, vemos que a dissociação é praticamente total, portanto,  $[\text{B}] \cong 0$  e  $K_b$  é igual a infinito.



Tabela 2 - Constantes de dissociação de ácidos em solução aquosa a 25°C.

Nome	HA	A <sup>-</sup>	K <sub>a</sub> *
Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,8 x 10 <sup>-5</sup>
Ácido carbônico	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> **	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	K <sub>1</sub> = 4,2 x 10 <sup>-7</sup>
Íon hidrogenocarbonato	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> = 5,6 x 10 <sup>-11</sup>
Ácido cloroso	HClO <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,1 x 10 <sup>-2</sup>
Ácido cianídrico	HCN	CN <sup>-</sup>	4,0 x 10 <sup>-10</sup>
Ácido fluorídrico	HF	F <sup>-</sup>	6,7 x 10 <sup>-4</sup>
Ácido hipocloroso	HClO	ClO <sup>-</sup>	3,2 x 10 <sup>-8</sup>
Ácido nitroso	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5,0 x 10 <sup>-4</sup>
Ácido fosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sub>1</sub> = 7,6 x 10 <sup>-3</sup>
Íon dihidrogenofosfato	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> = 6,3 x 10 <sup>-8</sup>
Íon hidrogenofosfato	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	K <sub>3</sub> = 4,4 x 10 <sup>-13</sup>
Ácido sulfídrico	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	K <sub>1</sub> = 1,1 x 10 <sup>-7</sup>
Íon hidrogenossulfeto	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> = 1,0 x 10 <sup>-14</sup>
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	K <sub>1</sub> = muito grande
Íon hidrogenossulfato	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> = 1,2 x 10 <sup>-2</sup>

\* Fonte: Química Geral, vol. 2, 1994, J. B. Russell

\*\* H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>

Tabela 3 - Constantes de dissociação de bases fracas em solução aquosa a 25°C.

Nome	B	HB <sup>+</sup>	K <sub>b</sub> *
Amônia	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,8 x 10 <sup>-5</sup>
Hidroxilamina	NH <sub>2</sub> OH	NH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>	9,1 x 10 <sup>-9</sup>
Metilamina	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4,4 x 10 <sup>-4</sup>
Fosfina	PH <sub>3</sub>	PH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1 x 10 <sup>-14</sup>

\* Fonte: Química Geral, vol. 2, 1994, J. B. Russell



#### 4. Definição de Ácidos e Bases pelo Sistema Solvente

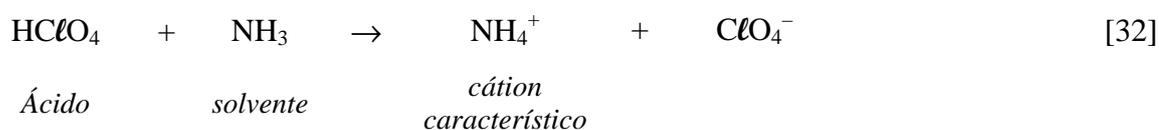
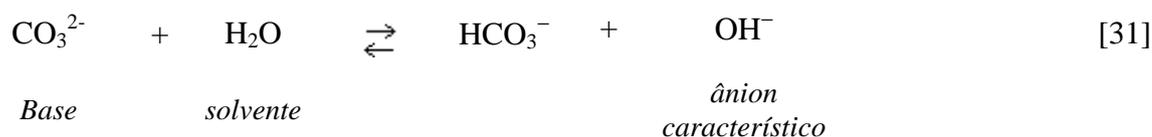
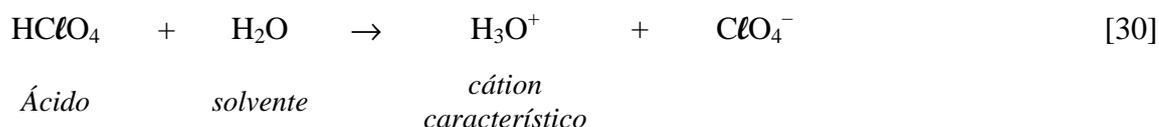
De modo semelhante ao que ocorre com a água, muitos solventes se autodissociam com a formação de espécies catiônicas e aniônicas:



A água é um eletrólito muito fraco, estando dissociada em íons somente  $2 \times 10^{-7} \%$  a  $25^\circ\text{C}$ . Como resultado, a água pura não é um bom condutor de eletricidade.

A amônia, que é uma substância líquida abaixo de  $-33^\circ\text{C}$  a 1 atm, dissocia-se formando íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e íon amideto ( $\text{NH}_2^-$ )., bem como o dióxido de enxofre, que se encontra no estado líquido entre  $-75^\circ\text{C}$  e  $-10^\circ\text{C}$  a 1 atm, é um solvente não-protônico, sofrendo autodissociação formando íons tionilo ( $\text{SO}^{2+}$ ) e sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ).

A definição pelo sistema de solvente considera que um *ácido* é uma substância que aumenta a concentração do cátion característico do solvente e *base* é uma substância que aumenta a concentração do ânion característico do solvente.





Nos exemplos apresentados, equações químicas [30] a [32], o  $\text{HClO}_4$  é um ácido porque aumenta a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  que são os cátions característicos do solvente, água e amônia líquida. O íon carbonato é uma base porque aumenta a concentração de  $\text{OH}^-$  que é o ânion característico do solvente, no caso água.

Quantitativamente, pode-se tratar as constantes de equilíbrio características de sistemas formados por solventes não aquosos de forma análoga ao desenvolvido para os sistemas onde o solvente é a água. Por exemplo, se

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad [33]$$

é a chamada constante do produto iônico da água, e

$$K_{\text{AB}} = [\text{A}^+][\text{B}^-] \quad [34]$$

é a constante do produto iônico de um solvente não-aquoso AB geral. Na eq. [34],  $[\text{A}^+]$  e  $[\text{B}^-]$  são as concentrações das espécies catiônicas e aniônicas, características de um solvente AB de interesse.

Escala logarítmica análoga à escala de pH ( $= -\log[\text{H}^+]$ , onde  $[\text{H}^+]$  é a concentração de íons  $\text{H}^+$  em solução) utilizadas em sistemas aquosos podem ser construídas. Neste caso, o chamado ponto neutro é, por definição, igual a  $-\frac{1}{2} \log K_{\text{AB}}$ . No caso de sistemas aquosos, o ponto neutro corresponde à concentração de íons  $\text{H}^+$  igual  $10^{-7}$  ( $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ ). Este número corresponde à concentração de íons  $\text{H}^+$  presentes na água pura à temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e pressão de 1 atm. Alguns exemplos das características ácido-bases de solventes não aquosos são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 - Produtos iônicos, intervalos de pH e ponto neutro de alguns solventes.**

Solvente	Produto iônico	Intervalo de pH	Ponto neutro
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$10^{-4}$	0 – 4	2
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$10^{-13}$	0 – 13	6,5
$\text{H}_2\text{O}$	$10^{-14}$	0 – 14	7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$10^{-20}$	0 – 20	10
$\text{NH}_3$	$10^{-29}$	0 – 29	14,5



## 5. Definição de Lewis (1923)

Em 1923, o químico americano Gilbert N. Lewis propôs a definição do comportamento ácido-base em termos mais físicos, baseados em propriedades dos sistemas eletrônicos de átomos e moléculas. Os conceitos-chaves do conceito de ácidos e base de Lewis é a capacidade de doação ou recepção de par de elétrons.

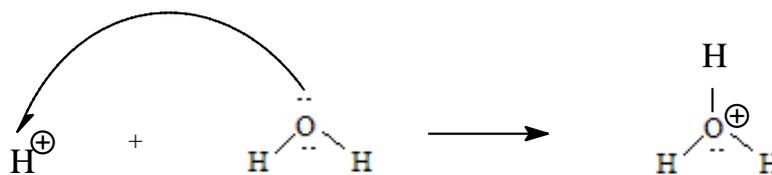
De acordo com Lewis, *ácido* é uma espécie capaz de receber par de elétrons, enquanto que a *base* é uma espécie capaz de doar par de elétrons.

A capacidade de doar ou receber elétrons é formulada corretamente pelos resultados da Mecânica Quântica aplicada a sistemas atômicos ou moleculares.

Alguns exemplos de reações ácido-base de Lewis são apresentados a seguir:



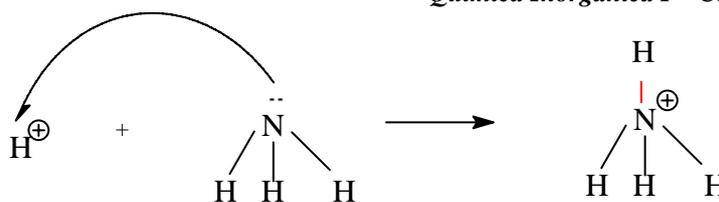
Na reação química [35] o íon  $\text{H}^+$  não possui elétron e pode, assim, receber um par de elétrons; por outro lado, a molécula de água tem dois pares de elétrons não compartilhados. Um dos pares de elétrons da água pode ser compartilhado entre o íon  $\text{H}^+$  e a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , formando uma ligação  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}$ , dando origem ao íon hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ).



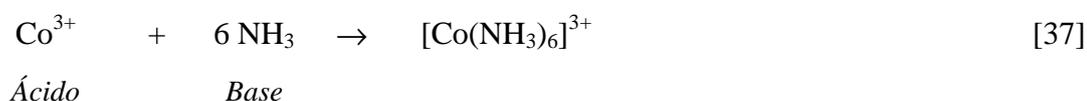
Um segundo exemplo é a reação química:



Nesta reação, a molécula de amônia tem um par de elétrons não compartilhado, o qual é compartilhado entre o íon  $\text{H}^+$  e  $\text{NH}_3$ , formando uma ligação  $\text{H}_3\text{N}-\text{H}$ , dando origem ao íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ).



Um exemplo mais elaborado tem o íon cobalto(III) como um ácido para receber 6 moléculas de amônia (base), ou seja, seis pares de elétrons, e formar o complexo aniônico hexaaminocobalto(III):



Mais tarde, nesta disciplina, aprenderemos os fundamentos da chamada Teoria de Ligação de Valência (TLV) que irá fornecer um quadro teórico simples e seguro para ser utilizado nas previsões e explicações para a formação de ligações químicas nestes complexos inorgânicos.

Como um último exemplo, temos a formação do tetrafluoreto de boro a partir da reação do trifluoreto de boro, um ácido de Lewis, com o íon fluoreto, uma base de Lewis:



Nesta reação, o átomo de boro na molécula  $\text{BF}_3$  apresenta uma deficiência de 2 elétrons para ter seu nível de valência completo com 8 elétrons e, assim, pode receber um dos quatro pares de elétrons disponíveis no íon fluoreto,  $\text{F}^-$ , para formar íon  $\text{BF}_4^-$ .

Em geral, nas reações ácido-base de Lewis, os ácidos são cátions ou moléculas neutras que apresentam pelo menos uma vacância no seu nível eletrônico de valência que pode receber um ou mais pares de elétrons. Bases são ânions ou moléculas neutras com pelo menos um par de elétrons disponível para ser doado.

O conceito de ácidos e bases de Lewis, por ser mais abrangente, tem muitas aplicações na compreensão da formação de ligações químicas, a estabilidade e formas geométricas de moléculas e suas reatividades em processos envolvendo reações do tipo ácido e base. Este conceito engloba todas as reações incluindo íon hidrogênio ou interações com solventes, em geral, assim



como a formação de adutos do tipo ácido-base e complexos inorgânicos, como veremos nas próximas aulas.

## 6. Ácidos e Bases Duros e Macios

Sabe-se, há muito tempo, que os íons metálicos podem ser divididos em dois grupos, de acordo com as preferências, pelos diversos ligantes. Da mesma forma, os ligantes podem ser classificados em dois grupos de acordo com as preferências, pelos diversos íons metálicos. A classificação das substâncias como ácidos e bases duros e macios foi introduzida por R. G. Pearson e é uma generalização da distinção entre dois tipos de comportamento que foram identificados inicialmente como “*classe a*” e “*classe b*”.

As duas classes são identificadas empiricamente baseando-se no valor das constantes de formação dos complexos ( $K_f$ ) lembrando que quanto maior é o valor de  $K_f$ , mais estável é o complexo formado. A Tabela 5 apresenta a classificação dos metais.

**Tabela 5 - Classificação dos íons metálicos**

Íons metálicos da <i>classe a</i>	Íons metálicos da <i>classe b</i>
Metais alcalinos	Metais de transição mais pesados
Metais alcalino-terrosos	Metais de transição mais pesados com $N_{ox}$
Metais de transição mais leves com $N_{ox}$ elevado como: $Ti^{4+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $Co^{3+}$	baixo como: $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Hg^+$ , $Hg^{2+}$ , $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$

De acordo com suas preferências pelos íons metálicos da *classe a* ou *classe b*, os ligantes podem ser classificados, respectivamente, nos tipos (*a*) e (*b*). A estabilidade destes complexos é apresentada de forma resumida na Tabela 6.

**Tabela 6 - Classificação dos ligantes**

Tendência a complexar com íons metálicos da classe ( <i>a</i> )	Tendência a complexar com íons metálicos da classe ( <i>b</i> )
$N \gg P > As > Sb$	$N \ll P > As > Sb$
$O \gg S > Se > Te$	$O \ll S < Se \sim Te$
$F > Cl > Br > I$	$F < Cl < Br < I$



*Química Inorgânica I – Conceitos de Ácidos e Bases*

Esta ordenação empírica é muito útil para avaliar e, até certo ponto, prever as estabilidades relativas de complexos. Por exemplo, fosfinas ( $R_3P$ ) e tioéteres ( $R_2S$ ) têm tendência muito maior a se coordenarem com  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  e  $Pt^{2+}$  enquanto que amônia ( $NH_3$ ), aminas ( $R_3N$ ), água e fluoreto preferem  $Be^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

Pearson observou que seria possível generalizar e incluir uma faixa mais ampla de interações ácido-base. Sugeriu o termo duro para descrever os membros da *classe a* e macio para descrever os membros da *classe b*. Notou que os íons metálicos do tipo (*a*) – **ácidos duros** – eram espécies pequenas, pouco polarizáveis com alta carga positiva e que preferiam ligantes também pequenos, que apresentavam baixa polarizabilidade e alta eletronegatividade os quais foram denominados de **bases duras**. Inversamente, os íons metálicos do tipo (*b*) – **ácidos macios** – eram espécies maiores, mais polarizáveis com pequena carga positiva ou zero e que preferiam ligantes também maiores, que apresentavam alta polarizabilidade e baixa eletronegatividade os quais foram denominados de **bases macias**.

Uma explicação simples das interações duro-duro seria considerá-las como interações iônicas ou eletrostáticas em princípio, enquanto que, as interações macio-macio o fator predominante é a covalência.

Uma regra simples, chamada Princípio de Pearson ou Princípio de Ácidos e Bases Duros e Macios, permite fazer uma previsão qualitativa da estabilidade de complexos: **ácidos duros preferem se ligar a bases duras e ácidos macios preferem se ligar a bases macias**.

Provavelmente o primeiro a apresentar um exemplo da regra acima foi Berzelius que tinha verificado que nos minerais, alguns metais tais como: magnésio, alumínio e cálcio são encontrados como óxidos ou carbonatos enquanto que outros como: cobre, mercúrio e cádmio como sulfetos. Aplicando o que foi visto, podemos dizer que os íons magnésio, alumínio e cálcio são ácidos duros por isso eles se combinam com óxidos e carbonatos que são bases duras, enquanto que, os íons cobre, mercúrio e cádmio são ácidos macios e preferem se ligar ao íon sulfeto que é uma base macia.

Outro exemplo interessante é quando se utiliza  $SCN^-$  como ligante. O íon tiocianato se liga através do enxofre ao se complexar com a platina(II) –  $[Pt(SCN)_4]^{2-}$  – ao passo que, com ferro(III) a coordenação ocorre através do nitrogênio –  $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ . A platina(II) por ser um ácido macio prefere o enxofre que é uma base macia, entretanto o ferro(III) que é um ácido duro prefere uma base dura, no caso o nitrogênio.

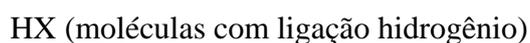
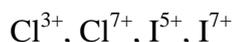
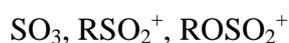
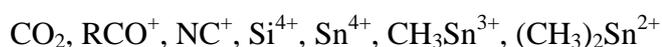
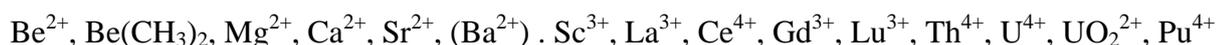
As Tabelas 7 e 8 apresentam uma série de ácidos e bases de Lewis que podem ser classificados como duros ou macios. Naturalmente, como há uma variação contínua na dureza e na



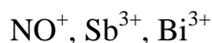
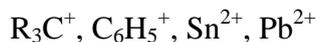
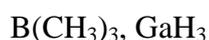
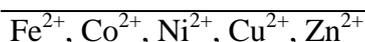
maciez, não há uma linha divisória nítida entre eles, portanto é necessária uma terceira categoria denominada de ácidos e bases intermediários ou de fronteira.

**Tabela 7 - Classificação dos ácidos**

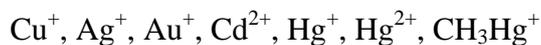
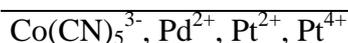
**Ácidos duros:**



**Ácidos intermediários:**



**Ácidos moles**



Aceitadores  $\pi$ : trinitrobenzeno, cloroanil, quinonas, tetracianoetileno, etc.

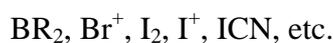
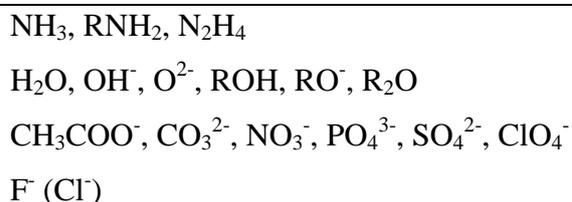
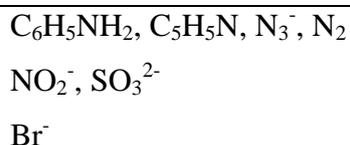
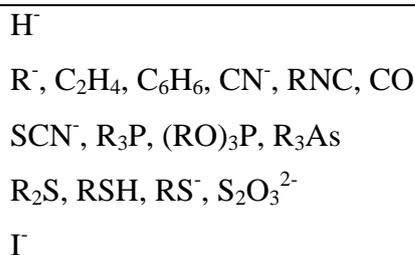
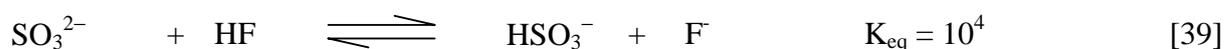




Tabela 8 - Classificação das bases

**Bases duras:****Bases intermediárias****Bases moles****6.1 - Força do Ácido e da Base X Dureza e Maciez**

Não se deve confundir a força de um ácido e de uma base com o caráter duro e macio que se referem em especial à estabilidade das interações duro - duro e macio - macio. Os íons  $\text{OH}^-$  e  $\text{F}^-$  são bases duras, entretanto o íon hidróxido é uma base muito mais forte do que o fluoreto. É possível um ácido ou base forte deslocar o mais fraco, mesmo que isto pareça violar o princípio de Pearson. A reação [ 39 ] é um exemplo do que acabamos de afirmar.

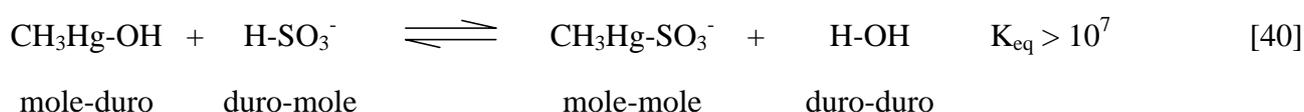


Considerando apenas a dureza e maciez, seria esperado um valor de  $K$  menor, ou seja, que o equilíbrio estivesse deslocado para o lado dos reagentes, uma vez, que o íon sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ )

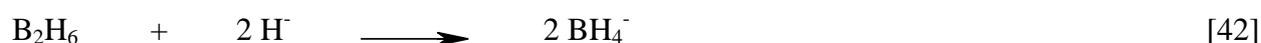


uma base intermediária teria dificuldade de deslocar o fluoreto uma base dura, de um ácido duro ( $H^+$ ), para formar o íon hidrogenossulfito ( $HSO_3^-$ ). Entretanto, o sulfito é uma base mais forte do que o fluoreto (Tabela 1), neste caso, a força das bases é o fator preponderante fazendo com que o equilíbrio seja deslocado para a direita, apesar das considerações sobre dureza e maciez.

Quando se tem uma situação de competitividade nas quais ambas, força e dureza-maciez, estão em jogo, a regra duro-duro / macio-macio predomina, como mostrado no exemplo [40].



De modo similar, a molécula dura  $BF_3$  vai preferir se ligar a um outro íon fluoreto, mas o ácido mole  $BH_3$  vai preferir o íon hidreto mais mole:



Em uma reação competitiva, portanto, a seguinte reação vai ocorrer para a direita:



## 7. Bibliografia

- Huheey, J.E.; Keiter, .A.A.; & Keiter, R.L.; *"Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity"*; Fourth Edition - Harper Collins College Publishers (1993).
- Russel, J.B.; *"Química Geral – volume 1"*; 2ª Edição – Makron Books (1994).
- Russel, J.B.; *"Química Geral – volume 2"*; 2ª Edição – Makron Books (1994).
- Shriver, D.F. et al.; *"Química Inorgânica"*; 4ª Edição – Bookman (2008).