

## SOBRE A FORÇA DE ÁCIDOS E BASES: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES

Eduardo J. S. Vichi<sup>†</sup> e Aécio Pereira Chagas\*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 20/11/07; aceito em 31/1/08; publicado na web em 13/8/08

ON THE STRENGTH OF ACIDS AND BASES: SOME CONSIDERATIONS. This article intends to answer the question: “what is the best way to evaluate the strength of acids and bases?” The meaning of the word *strength*, the main acid-base theories (ionotropic and electron pair), the neutralization reactions and the thermodynamical formalism are considered. Some cases are presented and discussed. In conclusion, evaluating acid-base strength is dependent on the theory (formalism) as well as on the system and measuring techniques.

Keywords: acid-base strength; acid-base theory; chemical formalism.

### INTRODUÇÃO

O tema ácido-base é, sem dúvida, um dos mais importantes da Química. Como consequência, muitas são as teorias e os debates envolvendo fatos antigos e novos e sempre há o que se destacar, haja visto dois livros que devem ser mencionados: o de Leach<sup>1</sup> e o de Costa *et al.*<sup>2</sup> Muitas vezes participamos de discussões envolvendo colegas e estudantes, nas salas, nos corredores e em outros locais menos formais e um tema sempre ressurgente é a força de ácidos e bases. Daí a razão deste artigo.

No caso, a pergunta central é: “qual a melhor maneira de se medir a força de um ácido ou de uma base?” Vamos tentar discutir um pouco essa questão e, depois, mostrar também a importância dos formalismos químicos. Entretanto, antes de entrarmos no assunto principal, são indispensáveis alguns preliminares.

### Preliminares

Inicialmente é necessário explicar o que se entende por *força*. Este termo inicialmente tem uma origem antropomórfica, metamorfoseando-se depois, nos séculos XVIII e XIX, com mais de um significado dentro das ciências, sem mencionar na linguagem comum. No presente caso, apesar da mesma origem, o termo *força* não tem nada a ver com a mesma palavra utilizada em Mecânica, com sentido diverso. Considera-se que a força de um ácido ou de uma base é a *intensidade* ou o *valor* (maior ou menor) de uma propriedade característica dos mesmos, conforme será visto. O uso do termo *força* também subentende a utilização dos atributos *forte* e *fraco*. A polissemia não é privilégio da linguagem comum.

Outro ponto a ser lembrado são as características do comportamento ácido-base, brilhantemente sintetizadas por Lewis em 1938:<sup>3</sup> a reação entre um ácido e uma base (neutralização) é rápida; um ácido (ou uma base) pode deslocar um ácido (ou uma base) mais fraco de seus compostos; ácidos e bases podem ser titulados um com o outro por meio de indicadores; ácidos e bases são capazes de atuarem como catalisadores.

As atuais teorias ácido-base, utilizadas para explicar este comportamento, já incorporam estes critérios em seus conceitos e estrutura, bem como aspectos constitucionais e/ou moleculares.

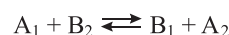
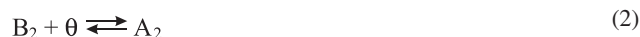
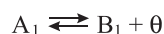
### AS TEORIAS ÁCIDO-BASE E SEUS FORMALISMOS

Para facilitar nossa discussão, pode-se dizer que há, atualmente, duas teorias principais para explicar o comportamento ácido-base das substâncias,<sup>4,5</sup> resumido por Lewis e acima citado. A estrutura de todas as teorias é semelhante: comporta uma definição de ácido e de base, que apresentam uma simetria inversa, uma definição de reação de neutralização (a reação tipo entre um ácido e uma base) e, evidentemente, uma *heurística* e uma *casuística*<sup>6</sup> próprias da aplicação destes conceitos aos fatos já conhecidos e por conhecer. Entretanto, não considerando estes aspectos heurísticos e casuísticos, algumas teorias podem ser reduzidas a outras, nos seus aspectos formais e é isto que será enfatizado nesta discussão. As duas teorias principais são a *teoria ionotrópica* e a *teoria do par eletrônico*. As outras teorias podem ser consideradas como casos particulares destas, principalmente da primeira o que, o ponto de vista dos autores, não irá alterar estas considerações. Cada uma dessas teorias tem seu formalismo, como será visto, e este é fundamental para a medida da força ácido-base.

A teoria ionotrópica é uma generalização das teorias de Brønsted (próton), Lux (óxido) e outras. A reação de neutralização (vide critérios de Lewis) pode ser representada pela Equação:



em que  $A_1$  e  $B_1$  são as formas ácida e básica do sistema 1 e  $A_2$  e  $B_2$  respectivamente do sistema 2. Pode ser ainda considerada como a soma de duas outras equações:



A partícula transferida  $\theta$  pode ser o  $H^+$  ou outro cátion. Quando a partícula  $\theta$  for negativa, como  $O^{2-}$ ,  $Cl^-$  etc., tem-se que inverter o que é considerado ácido e base, ou seja, base é a doadora de  $\theta$ .

Na teoria do par eletrônico ou de Lewis, a reação de neutralização pode ser representada pela Equação:



<sup>†</sup> *In memoriam*

\* e-mail: aecio@iqm.unicamp.br

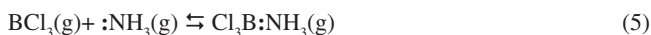
sendo A o ácido, :B a base e : representa um par de elétrons.

Na teoria ionotrópica, a reação de neutralização é uma reação de *dupla troca*. A partícula  $\theta$  vai do sistema 1 para o sistema 2. A espécie que “com ela está” é a base. Por exemplo:



em que  $\text{Ac}^-$  é o ânion acetato, sendo transferida a partícula  $\text{H}^+$  (o próton, segundo Brønsted). Aqui a base mais forte é aquela que retém a partícula. No sistema real, formado por um grande número de partículas, haverá uma distribuição estatística do  $\text{H}^+$  entre  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ac}^-$ , sendo que a base mais forte (no caso  $\text{Ac}^-$ ) reterá a maior fração de  $\text{H}^+$  que a outra ( $\text{H}_2\text{O}$ ), mais fraca.

Na teoria do par eletrônico, a neutralização é uma reação de *síntese*, o par eletrônico da base é doado ao ácido, formando então um aducto ou complexo (este nome varia conforme o contexto), em que o par eletrônico é compartilhado. Por exemplo:



Considerando um determinado ácido como referência, uma base 1 será mais forte que uma base 2 quanto mais forte (ver abaixo o significado deste termo) for a ligação formada no complexo e analogamente, quando se comparam dois ou mais ácidos, utilizando sempre uma mesma base como referência.

### Um pouco de Termodinâmica

As variações das funções termodinâmicas energia livre,  $G$ , entalpia,  $H$  e entropia,  $S$ , em um dado sistema (ver símbolos no final do artigo), podem ser interpretadas *qualitativamente* de um ponto de vista molecular. Estas funções estão relacionadas pela conhecida equação:

$$G = H - TS \quad \text{ou} \quad \Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (T \text{ e } p \text{ constantes}) \quad (6)$$

As variações da função  $H$ , sempre a  $T$  e  $p$  constantes, podem ser associadas às interações atômicas e moleculares no sistema, como a formação e quebra de ligações químicas. As variações da função  $S$  estão associadas à distribuição de energia: quanto mais níveis energéticos disponíveis há no sistema, maior será a entropia e, portanto, em transformações em que há aumento de entropia, há um aumento dos níveis disponíveis para a energia se distribuir e vice-versa. As variações da função  $G$  refletem um compromisso entre estes dois tipos de transformações, como se pode notar na Equação 6. Uma transformação termodinamicamente favorável, ou seja transformação em que  $\Delta_r G < 0$ , dependerá dos valores e sinais das outras duas funções  $H$  e  $S$  (além de  $T$ ). Uma discussão um pouco mais detalhada sobre o assunto o leitor poderá encontrar na ref. 7.

Na reação de neutralização da teoria ionotrópica (*dupla troca*), há a quebra de uma ligação entre  $\text{A}_1$  e  $\theta$  e a formação da ligação entre  $\theta$  e  $\text{B}_2$ . Se as bases  $\text{B}_1$  e  $\text{B}_2$  têm afinidades próximas pela partícula  $\theta$ , então a diferença de entalpia associada à ligação rompida e a formada será pequena, ou seja  $\Delta_r H \cong 0$ , por mais forte que sejam as ligações envolvidas, pois a quebra de uma (processo endotérmico) é compensada pela formação da outra (processo exotérmico). Se as afinidades forem muito diferentes,  $\Delta_r H$  já será apreciável. Entretanto, a distribuição estatística de  $\theta$  entre as duas bases será mais facilmente detectável e, portanto, a variação de  $\Delta_r S$  será mais interessante que a de  $\Delta_r H$ . Como medidas de  $\Delta_r G$  são mais factíveis que de  $\Delta_r S$  e estes termos estão relacionados pela Equação 6 (e  $\Delta_r H \cong 0$ ), a primeira função é então

utilizada na grande maioria das vezes. Obviamente qualquer outra grandeza diretamente proporcional a  $\Delta_r G$  pode ser utilizada, como a constante de equilíbrio (ou seu logaritmo) associada ao sistema, a posição de equilíbrio de um sistema indicador, a atividade de uma ou mais espécies (como o logaritmo da atividade do  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ou pH), constantes cinéticas (a lei de Brønsted da catálise ácido-base),<sup>8</sup> força eletromotriz de uma célula eletroquímica etc.

Em resumo, na teoria ionotrópica, a posição de equilíbrio correspondente à reação de neutralização é a maneira mais conveniente de medir a força relativa de bases em relação a um ácido ou vice-versa.

A neutralização, segundo a teoria do par eletrônico, é uma reação de síntese, onde há a formação de uma nova ligação.  $\Delta_r G$  será quase que exclusivamente dependente de  $\Delta_r H$ , pois o termo  $T\Delta_r S$  será praticamente constante na maior parte das reações (em fase gasosa corresponderia à perda de três graus de liberdade,  $3/2RT$ ). Então a força ácido-base será proporcional à estabilidade da ligação formada e esta poderá ser medida por  $\Delta_r H$  ou outro parâmetro que possa caracterizar uma ligação química, como distância interatômica, densidade eletrônica etc., ou ainda grandezas proporcionais a estas, estabelecidas empiricamente, como, por exemplo, o deslocamento de uma banda espectral. De modo geral, três grandezas são as mais utilizadas para caracterizar uma ligação química entre dois átomos M e N: a energia associada à formação da ligação M-N (ou a dissociação dos mesmos), a distância interatômica M-N e a distribuição da densidade eletrônica entre M e N e, em princípio, qualquer parâmetro que possa ser tomado como uma medida de uma dessas grandezas pode também ser utilizado para medir a força ácido-base de Lewis. Em resumo, na teoria do par eletrônico a maneira mais conveniente de medir a força relativa de uma base com outra em relação a um ácido é caracterizando a ligação formada, ou analogamente para comparar dois ou mais ácidos.

### O CASO DA ÁGUA

Consideremos novamente a Equação 1 e vamos aplicar a *lei dos equilíbrios químicos* ou *lei da ação das massas* ao sistema:

$$K = a(\text{B}_1) a(\text{A}_2) / a(\text{A}_1) a(\text{B}_2) \quad (7)$$

Em um sistema aquoso em que  $\text{B}_2 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $a(\text{B}_2) \cong 1$  (soluções diluídas) e  $a(\text{A}_2) = a(\text{H}_3\text{O}^+)$ , a Equação 7 torna-se:

$$K = a(\text{B}_1) a(\text{H}_3\text{O}^+) / a(\text{A}_1) \quad (8)$$

sendo que a utilização e a medida de  $a(\text{H}_3\text{O}^+)$  são bastante convenientes. A Equação 8 pode ser escrita na forma logarítmica:

$$\log K = \log [a(\text{B}_1) / a(\text{A}_1)] + \log a(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (9)$$

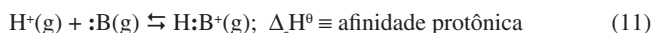
utilizando a notação  $-\log x = \text{p}x$ , esta Equação torna-se:

$$\text{pH} = \text{p}K + \log [a(\text{A}_1) / a(\text{B}_1)] \quad (10)$$

fórmula bastante conhecida e utilizada em sistemas aquosos.

Então, a medida da força ácido-base depende da teoria utilizada, ou seja, do formalismo da reação de neutralização e da interpretação molecular das variações das funções termodinâmicas.

Há ainda a considerar as circunstâncias do sistema em estudo, como as fases presentes, a possibilidade de se utilizar uma determinada técnica ou não etc. Como exemplos, a medida do pH em sistemas aquosos, a utilização da Equação de Langmuir em sistemas com uma interface sólido-gás ou sólido-líquido,<sup>9</sup> a determinação da *afinidade protônica*,<sup>10</sup> ou seja:



utilizando técnicas para estudo de interações íon-molécula (espectrometria de massa e congêneres). A afinidade protônica é também considerada uma *medida absoluta* da basicidade de um substância.

Como se sabe, a teoria do par eletrônico é mais abrangente que a ionotrópica, porém, em sistemas que podem ser tratados por uma teoria ou outra, a escolha é muitas vezes determinada pelas circunstâncias acima mencionadas.

### UMA ANOMALIA

A escolha e a utilização destes formalismos, para se comparar ácidos e bases, está condicionada às restrições de cada um:  $\Delta_r \text{H} \equiv 0$  para o formalismo ionotrópico e  $\Delta_r S$  constante para o formalismo do par eletrônico, além da única reação envolvida ser a neutralização. Quando estas condições não são satisfeitas surgem as *anomalias*.

Airoidi e Santos,<sup>11</sup> estudando a interação entre algumas bases orgânicas de Lewis e sílica gel, com seu grupo silanol ( $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ ) comportando-se com ácido, em solução de 1,2 dicloroetano (DCE), ou seja:



encontraram os resultados que estão na Tabela 1. Nesta estão apresentados os valores de  $DN$  (*Donor Number*, de Gutmann)<sup>12</sup> e os valores de  $\Delta_r \text{H}$ ,  $\Delta_r G$  e  $\Delta_r S$  correspondentes à reação representada pela Equação 12. Como se pode observar, a menos do metanol, os valores de  $DN$  e de  $-\Delta_r \text{H}$  crescem na mesma direção. Os valores de  $\Delta_r S$  não são regulares, mas afetam menos  $\Delta_r G$  que o termo entálpico. O metanol apresenta um valor de  $-\Delta_r \text{H}$  bem mais alto que as outras bases, há uma grande diminuição do valor de  $\Delta_r S$ , e, entretanto, enquadra-se na regularidade de  $\Delta_r G$ . Airoidi e Santos atribuem a anomalia do metanol a uma provável formação de *clusters* de hidrogênio ligados. Há também que se considerar o efeito do solvente, que nem sempre é pouco solvatante,<sup>13,14</sup> a heterogeneidade da superfície e o uso do modelo de Langmuir.<sup>9</sup>

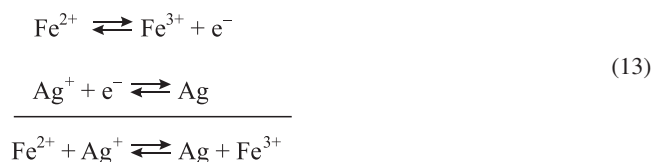
**Tabela 1.** Parâmetros termodinâmicos da interação de sílica-gel com algumas bases orgânicas em 1,2-dicloroetano a 298 K e 0,1 MPa (baseada na ref. 11)

Base	$DN^*$	$-\Delta_r \text{H} /$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$-\Delta_r G /$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r S /$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Acetonitrila	14,1	1,28	2,24	4,03
Metanol	19,0	12,78	2,40	-34,56
Acetona	17,0	1,29	2,69	3,98
N,N-dimetilformamida	26,6	2,25	2,89	0,77
N,N-dimetilacetamida	27,8	5,84	3,07	-11,26
Piridina	33,1	7,09	3,07	-15,50

\* *Donor Number* (ver ref.12).

### Estendendo o formalismo

Mencionou-se que na teoria ionotrópica a partícula transferida  $\theta$  poderia ser:  $\text{H}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  (Equação 2). A estas pode-se acrescentar também o elétron,  $e^-$ , este mesmo formalismo e algumas equações termodinâmicas bem conhecidas, para serem utilizados nas reações de óxido-redução. Exemplificando:



aplicando a lei de ação das massas:

$$K = a(\text{Fe}^{3+}) a(\text{Ag}) / a(\text{Fe}^{2+}) a(\text{Ag}^+) \quad (14)$$

escrevendo na forma logarítmica:

$$\ln K = \ln [a(\text{Fe}^{3+}) / a(\text{Fe}^{2+})] + \ln [a(\text{Ag}) / a(\text{Ag}^+)] \quad (15)$$

Multiplicando-se ambos os membros dessa equação por  $-RT/v(e^-)FE$ , em que  $R$  = constante dos gases,  $T$  = temperatura termodinâmica,  $v(e^-)$  = coeficiente estequiométrico do elétron,  $F$  = constante de Faraday e  $E$  = força eletromotriz da célula eletroquímica associada à reação, tem-se:

$$[RT/v(e^-)FE] \ln K = [RT/v(e^-)FE] \ln [a(\text{Fe}^{3+}) / a(\text{Fe}^{2+})] + [RT/v(e^-)FE] \ln [a(\text{Ag}) / a(\text{Ag}^+)] \quad (16)$$

lembrando que

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K^0 \text{ ("Equação isoterma de Van't Hoff")}^{7,15} \quad (17)$$

e

$$\Delta_r G^0 = -v(e^-)FE^0 \text{ ("Equação fundamental da Eletroquímica")}^{7,15} \quad (18)$$

substituindo-se estas duas últimas equações na Equação 16 e simplificando, tem-se

$$E^0 = E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + E(\text{Ag}/\text{Ag}^+) \quad (19)$$

A Equação 19, que permite calcular a força eletromotriz de uma pilha, é usualmente obtida através da Equação de Nernst e as respectivas definições de "potencial de eletrodo" associadas.<sup>7</sup>

Este formalismo pode ser estendido também para outras situações. Convidamos o leitor a considerar a teoria ácido-base de Usanovich, bem como a de Ingold.<sup>5</sup>

### CONCLUSÃO

Finalizando a presente discussão, pode-se concluir que a medida da força de um ácido ou de uma base depende da teoria (reação de neutralização) que se está considerando, de outras circunstâncias relativas ao próprio sistema e às técnicas de medida.

Notar a "força heurística" destes formalismos inerentes às teorias, porém é preciso não esquecer que o mesmo é termodinâmico, macroscópico, e não representa um mecanismo no nível molecular. Esta confusão é muito comum e, muitas vezes, leva a equívocos e ambigüidades, dificultando a aprendizagem e utilização destas teorias e conceitos. Assim também, a interpretação molecular das funções termodinâmicas, aqui considerada, é qualitativa e pequenas alterações não implicam necessariamente em alterações maiores nos aspectos quantitativos das medidas e das equações.

O objetivo da presente discussão foi tentar aclarar a questão da força de ácidos e bases e os conceitos envolvidos e não propriamente conduzir a uma visão puramente formalista do problema e da Química em geral. Como foi mencionado, cada teoria tem sua heurística e casuística próprias e este formalismo não pretende quebrá-las.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. C. Airoidi pela discussão e valiosas sugestões.

## SÍMBOLOS UTILIZADOS

$\Delta_r X \equiv \sum_B \nu_B X$ , sendo  $\nu_B$  o coeficiente estequiométrico da espécie B, associado à equação química genérica  $0 = \sum_B \nu_B B$ .

$X$  = funções termodinâmicas de estado:  $G, H, S, ST$ .

$G$  = função de Gibbs ou energia livre de Gibbs.

$H$  = entalpia.

$S$  = entropia.

$T$  = temperatura termodinâmica.

$p$  = pressão.

$p^\theta$  = pressão padrão = 0,1 MPa. O expoente  $\theta$  em outras funções ( $G^\theta, H^\theta$ ) denota-as também como padrão (para mais detalhes ver ref. 7).

$K$  = constante de equilíbrio termodinâmica.

$E$  = força eletromotriz de uma célula galvânica.

$F$  = constante de Faraday.

$R$  = constante dos gases.

## REFERÊNCIAS E NOTAS

1. Leach, M. R.; *Lewis Acid/Base Reaction Chemistry*, Meta-Synthesis. Com: Brighton (U.K.), 1999.
2. Costa, P. R. R.; Ferreira, V. F.; Esteves, P. M.; Vasconcellos, M. L. A.; *Ácidos e Bases em Química Orgânica*, Bookman: Porto Alegre, 2005.
3. Lewis, G. L.; *J. Franklin Inst.* **1938**, 226, 293
4. Chagas, A. P.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 126
5. Jensen, W. B.; *The Lewis Acid-Base Concepts*, J. Wiley & Sons: New York, 1980.
6. Estamos entendendo estes vocábulos como: *heurística* é o conjunto de regras e métodos que conduzem à descoberta, à invenção e à resolução de problemas e *casuística* é a discussão e/ou análise dos casos dentro de um determinado contexto que podem levar à ampliação da compreensão deste contexto e/ou esclarecimento de outros casos (ver ref. 4).
7. Chagas, A. P.; *Termodinâmica Química*, Editora da Unicamp: Campinas, 1999.
8. Dill, K. A.; Bromberg, S.; *Molecular Driving Forces*, Garland Science: New York, 2003.
9. Chagas, A. P.; Simoni, J. de A. Em *Encyclopedia of Surface & Colloid Science*; Hubbard, A., ed.; Marcel Dekker: New York, 2002, p. 5455-5364.
10. Drago, R. S.; Matwiyoff, N. A.; *Ácidos y Bases*, Editorial Reverté: México, 1972.
11. Airoldi, C.; Santos Jr., L. S.; *Termochim. Acta* **1986**, 104, 111.
12. Gutmann, V.; *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press: New York, 1978.
13. Olofsson, G.; Olofsson, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 7231.
14. Rolim, G. L.; Simoni, J. A.; Chagas, A. P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1990**, 1, 95.
15. Simoni, J. de A.; Chagas, A. P.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 501.