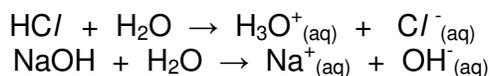


## FUNÇÕES INORGÂNICAS

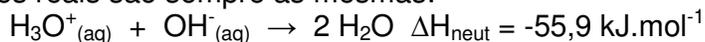
No século XVIII, Antoine Lavoisier, considerado por muitos o fundador da química moderna, acreditava que todos os ácidos continham oxigênio. De fato, há inúmeros oxi-ácidos, incluindo os ácidos sulfúrico, nítrico, fosfórico, acético e outros. Essa crença era compartilhada por muitos outros químicos, até que finalmente foi demonstrado que o ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ , não continha oxigênio. Mais tarde, tornou-se popular a idéia de que o hidrogênio combinado era responsável pelo comportamento ácido, mas a existência de muitos compostos contendo hidrogênio que não eram ácidos não podia ser explicada satisfatoriamente. Finalmente, em 1884, Svante Arrhenius elaborou uma visão coerente de soluções eletrolíticas que daria uma explicação satisfatória do comportamento ácido-base.

### 1. A DEFINIÇÃO DE ARRHENIUS

Arrhenius definiu um ácido como uma substância contendo hidrogênio que produz íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) em solução e uma base como uma base substância que produz íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) em solução.



Isto está de acordo com a observação de que, quando uma solução diluída de  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{HClO}_4$  é neutralizada por uma solução diluída de  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  ou  $\text{La}(\text{OH})_3$ , onde o *calor de neutralização* molar,  $\Delta H_{\text{neut}} = -55,9 \text{ kJ/mol}$  de água formada, é sempre o mesmo. Isto sugere que, quando algum desses ácidos é misturado com algum a dessas bases, as reações reais são sempre as mesmas:



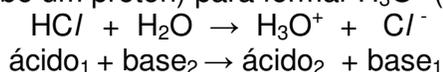
Todavia, alguns calores de neutralização molares são muito menores do que o valor dado. Quando, por exemplo, soluções de  $\text{HCN}$  e  $\text{NaOH}$  são misturados,  $\Delta H_{\text{neut}} = -10,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . O fato de que muito menos calor é liberado está de acordo com a observação de que o  $\text{HCN}$  é um ácido fraco e, assim, a maioria do  $\text{HCN}$  presente está dissolvido como moléculas de  $\text{HCN}$  e não como íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{CN}^-$ .

A visão de Arrhenius de ácidos e bases fortes e fracos é muito útil mesmo hoje em dia. Contudo, ela tem três defeitos graves: primeiro, o fato de estar limitada ao comportamento em soluções aquosas. Segundo, ela ignora muitas substâncias e outras espécies dissolvidas além dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  que se combinarão com íons  $\text{OH}^-$  e muitas outras além dos íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  que se combinarão com íons  $\text{OH}^-$ . Finalmente, muitas substâncias que não são compostas contendo hidrogênio ou hidróxido aumentam a concentração de  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$  quando adicionadas à água. Isto sugere a necessidade de definições mais abrangentes para ácidos e bases.

## 2. ADEFINIÇÃO DE BRONSTED-LOWRY

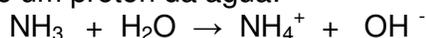
Em 1923, Bronsted na Dinamarca e Lowry na Inglaterra, independentemente, sugeriram uma definição ácido-base muito útil. A definição de Bronsted- Lowry é uma definição *protônica*. De acordo com ela, *ácido é uma espécie que tende a doar um próton e base é uma espécie que tende a receber um próton*. Além disso, uma reação ácido-base é uma reação de transferência de prótons. A definição de Bronsted- Lowry é bastante geral em muitos aspectos. O HCl, por exemplo, é um ácido em solução aquosa, de acordo com a definição de Arrhenius. Mas, também, o HCl é um ácido de Bronsted- Lowry em *qualquer outro solvente*, mesmo quando não está presente nenhum solvente. Ele é um ácido simplesmente porque pode doar um próton.

De acordo com o ponto de vista de Bronsted- Lowry, uma reação ácido-base envolve a competição por um próton entre duas bases. Por exemplo, quando uma molécula de HCl (um ácido) doa um próton à H<sub>2</sub>O (uma base que recebe um próton) para formar H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (um ácido) e Cl<sup>-</sup> (uma base)



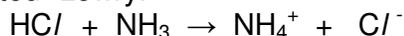
Os prótons (H<sup>+</sup>) não aparecem explicitamente na equação. Em seu lugar, a equação apresenta um ácido transferindo um próton para uma base formando uma *base conjugada* e um *ácido conjugado*, respectivamente. Nesta equação, HCl e Cl<sup>-</sup> constituem um *par ácido-base conjugado*, designados como ácido<sub>1</sub> e base<sub>1</sub>. Similarmente, H<sub>2</sub>O e H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> representam o outro par e estão designados como ácido<sub>2</sub> e base<sub>2</sub>. Em uma reação ácido-base de Bronsted-Lowry, um ácido transforma-se em uma base conjugada pela perda de um próton, e uma base transforma-se em um ácido conjugado pelo recebimento de um próton.

A amônia, NH<sub>3</sub>, é uma base Bronsted- Lowry. Em solução aquosa ela recebe um próton da água:



O NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NH<sub>3</sub> são um par ácido-base conjugado e H<sub>2</sub>O e OH<sup>-</sup> o outro par nesta reação.

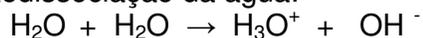
A reação entre HCl e NH<sub>3</sub> é outro exemplo de reação ácido-base Bronsted- Lowry.



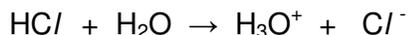
Esta reação ocorre na ausência de qualquer solvente: HCl e NH<sub>3</sub> formam NH<sub>4</sub>Cl sólido que é um sólido iônico composto de íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>.

Note que, de acordo com a idéia de Bronsted- Lowry, a água pode reagir quer como um ácido (para formar sua base conjugada OH<sup>-</sup>) quer como uma

base (para formar seu ácido conjugado  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Ambos os processos ocorrem na autodissociação da água:



De acordo com a visão de Bronsted- Lowry, a *força de um ácido* é a sua tendência para doar próton, enquanto a *força de uma base* é a sua tendência para receber um próton.



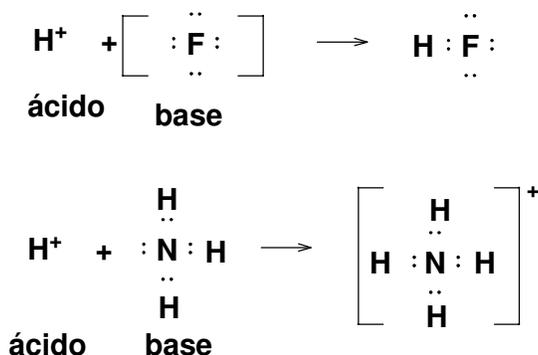
Esta reação é quantitativa, o que significa que após a adição de HCl nenhuma quantidade apreciável de HCl permanece em solução. Isso significa que o HCl tem uma tendência maior para doar um próton do que o  $\text{H}_3\text{O}^+$  e, assim destes dois ácidos, o HCl é um ácido mais forte. Similarmente, devido à menor tendência do  $\text{Cl}^-$  de receber um próton do que a  $\text{H}_2\text{O}$ , o  $\text{Cl}^-$  é uma base mais fraca do que a  $\text{H}_2\text{O}$ . Em geral, *quanto mais forte é um ácido, mais fraca será sua base conjugada. Quanto mais forte uma base, tanto mais fraco será seu ácido conjugado.*

Observe na Tabela 1 as posições dos quatro ácidos,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl e  $\text{HNO}_3$ . Cada um destes ácidos tem grande tendência para doar um próton à água. Os ácidos que *estão abaixo* da  $\text{H}_2\text{O}$  apresentam tendências muito menores para transferir um próton para água: são, portanto *ácidos fracos* do ponto de vista de Arrhenius. O fato dos ácidos chamados fortes estarem todos acima da  $\text{H}_2\text{O}$  é uma ilustração do *efeito nivelador*.

	Ácidos	Bases	
Mais Forte	$\text{HClO}_4$	$\text{ClO}_4^-$	Mais Fraco
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_4^{2-}$	
	HCl	$\text{Cl}^-$	
	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	
	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{SO}_3^{2-}$	
	$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	
	HF	$\text{F}^-$	
	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	
	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	
	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	
	$\text{HSO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	
	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$	
	$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	
Mais Fraco	$\text{OH}^-$	$\text{O}^{2-}$	Mais Forte

### 3. ADEFINIÇÃO de LEWIS

Uma definição de ácido-base ainda mais abrangente foi sugerida pelo químico americano G. N. Lewis em 1923. De acordo com Lewis, ácido é uma espécie com um orbital vazio capaz de receber um par de elétrons, enquanto uma base é uma espécie que pode doar um par de elétrons para formar uma ligação covalente. Em resumo: *ácido é um receptor de um par de elétrons e base é um doador de par de elétrons.*



#### 3.1.As estruturas não-usuais de haletos do grupo 13

Vamos investigar a estrutura molecular do gás incolor trifluoreto de boro,  $\text{BF}_3$ . Uma importante característica de sua estrutura de Lewis (**36**) é que o boro tem seu octeto incompleto: sua camada de valência consiste em seis elétrons. O átomo pode completar o octeto compartilhando como mostrado em (**37**), mas o flúor tem energia de ionização tão alta que este arranjo é desfavorável.

Evidências experimentais, tais como, os comprimentos de ligação B – F relativamente curtos, sugerem que a verdadeira estrutura do  $\text{BF}_3$ , é um híbrido de ressonância dos dois tipos de estrutura de Lewis, com a estrutura de ligações simples dando a maior contribuição.

O boro pode completar seu octeto se *outro* átomo ou íon com um par isolado de elétrons forma uma ligação doando ambos os elétrons. Uma ligação no qual os elétrons vêm de um dos átomos é chamada **ligação covalente coordenada**. Por exemplo, o ânion tetraflúorborato,  $\text{BF}_4^{1-}$  (**38**), forma-se quando o  $\text{BF}_3$  é passado sobre um fluoreto metálico. Neste ânion, a formação da ligação covalente coordenada dá ao átomo de boro o octeto.

Outro exemplo da formação é o  $\text{BF}_3(\text{g})$  e o  $\text{NH}_3(\text{g})$ .

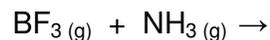
Entretanto o  $\text{AlCl}_3$ , que está no mesmo grupo do boro, é um sólido que sublima a  $180^\circ$  dando um gás de moléculas de  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . As moléculas de  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  existem porque um átomo de cloro de uma molécula de  $\text{AlCl}_3$  usa um dos pares isolados para formar uma ligação covalente coordenada com o átomo de Al de outra molécula de  $\text{AlCl}_3$  vizinha (39).

*Compostos de boro e alumínio podem ter estruturas de Lewis não-usuais, nas quais o boro e o alumínio têm octetos incompletos ou átomos de halogênios agindo como pontes.*

### 3.2. Os complexos ácidos-bases de Lewis

As espécies que fornecem o par isolado são chamadas de **bases de Lewis**, e as espécies que aceitam são os **ácidos de Lewis**. Em outras palavras, um ácido de Lewis é um *receptor de par de elétrons*, e uma base de Lewis um *doador de pares de elétrons*. O produto da reação de um ácido de Lewis e uma base de Lewis é um **complexo**.

Acido + : base  $\rightarrow$  complexo



A Tabela 2 contém uma lista de ácidos comuns e as reações que estes sofrem para produzir soluções ácidas.

<b>Ácidos</b>				
<b>Ácidos monoprotóticos</b> $HX \rightarrow H^+ + X^-$	HF	Ácido fluorídrico	$HC/O_3$	Ácido clórico
	HC/	Ácido clorídrico	$HC/O_4$	Ácido perclórico
	HBr	Ácido bromídrico	$HIO_4$	Ácido periódico
	HI	Ácido iodídrico	$HNO_2$	Ácido nitroso
	$HC/O$	Ácido hipocloroso	$HNO_3$	Ácido nítrico
	$HC/O_2$	Ácido cloroso	$HC_2H_3O_2$	Ácido acético
<b>Ácidos diprotóticos</b> $H_2X \rightarrow H^+ + HX^-$	$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico	$H_2S$	Ácido sulfídrico
	$H_2SO_3$	Ácido sulfuroso	$H_3PO_3$	Ácido fosforoso
$HX^- \rightarrow H^+ + X^{2-}$	$H_2CO_3$	Ácido carbônico		
	$H_2C_2O_4$	Ácido oxálico		
<b>Ácidos triprotóticos</b> $H_3X \rightarrow H^+ + H_2X^-$ $H_2X^- \rightarrow H^+ + HX^{2-}$ $HX^{2-} \rightarrow H^+ + X^{3-}$	$H_3PO_4$	Ácido fosfórico		
<b>Óxidos ácidos típicos</b>	$SO_2$	$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$	$N_2O_5$	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$
	$SO_3$	$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	$P_4O_6$	$P_4O_6 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_3$
	$N_2O_3$	$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_2$	$P_4O_{10}$	$P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$
<b>Bases</b>				
Bases moleculares	$NH_3$	amônia		
	$N_2H_4$	hidrazina		
	$NH_2OH$	hidroxilamina		
<b>Bases iônicas</b>		Hidróxidos metálicos		$M(OH)_x$
<b>Óxidos Básicos</b>	$Na_2O$	$M_2O + H_2O \rightarrow 2MOH$	CaO	$MO + H_2O$
	$K_2O$		SrO	$\rightarrow M(OH)_2$
			BaO	

## Exercícios

01. Dê a base conjugada de cada um dos seguintes ácidos de Bronsted-Lowry:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .

02. Classifique as seguintes substâncias em ácidos ou bases de Bronsted-Lowry:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OCl}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ . Escreva as equações que justificam a sua classificação.

03. Classifique as seguintes substâncias em ácidos ou bases de Lewis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{AlCl}_3$ . Escreva as equações que justificam a sua classificação.

04. Escreva as equações de dissociação por etapas do ácido  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : a) de acordo com Arrhenius e b) segundo Bronsted-Lowry.

05. Escreva as equações de dissociação por etapas do ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : a) de acordo com Arrhenius e b) segundo Bronsted-Lowry.

06. Escreva as equações de dissociação por etapas do ácido  $\text{H}_3\text{PO}_3$ : a) de acordo com Arrhenius e b) segundo Bronsted-Lowry.

07. Identifique as seguintes espécies como ácidos ou bases de Lewis: (a)  $\text{NH}_3$ ; (b)  $\text{BF}_3$ ; (c)  $\text{Ag}^+$ ; (d)  $\text{F}^-$ ; (e)  $\text{H}^+$ ; (f)  $\text{Al}^{3+}$ ; (g)  $\text{NO}_2^-$ .

08. Identifique o ácido e a base de Lewis, e então escreva o produto formado (complexo) para as seguintes reações ácido-base de Lewis;

