

# Teorias ácido-base do século XX

Aécio Pereira Chagas

**Esta seção contempla a história da química como parte da história da ciência, buscando ressaltar como o conhecimento científico é construído. Neste artigo, são apresentadas as diferentes teorias ácido-base propostas durante o século XX, mostrando como evoluem e como estão relacionadas entre si.**

► reações ácido-base, teorias ácido-base, história da química ◀

28

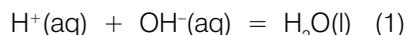
**N**ovas tendências do ensino de química procuram enfatizar os aspectos sociais, históricos, filosóficos, tecnológicos etc., e um bom tema que satisfaz várias dessas características é o desenvolvimento das teorias ácido-base no século XX. Esse tema traz muitas facetas interessantes: é parte do conteúdo usual do ensino médio e é relativamente simples do ponto de vista histórico, pois sua evolução se faz de maneira quase linear ao longo do tempo. Ele permite também mostrar como uma teoria deixa de ser 'boa', dando então espaço a outra, bem como as correlações com outras áreas da química.

O comportamento ácido-base é conhecido de longa data. Os termos 'ácido' e 'sal' datam da Antiguidade, 'álcali', da Idade Média e 'base' do século XVIII. Boyle, no século XVII, estudou os indicadores, inclusive o corante vermelho do pau-brasil. Os indicadores começaram a ser utilizados em titulações no século XVIII. As teorias ácido-base, ou seja, as teorias que procuram explicar o comportamento dessas substâncias baseando-se em algum princípio mais geral, são também bastante antigas, porém vamos considerar apenas as do século XX. As principais, cronologicamente em relação a seu surgimento, são as teorias de Arrhenius (1887)<sup>1</sup>, dos sistemas

solventes (1905), protônica (1923), eletrônica (1923), de Lux (1939), de Usanovich (1939) e ionotrópica (1954), sem esquecer as críticas de Werner (1895 a 1911). Vejamos um pouco de cada uma delas.

## Teoria de Arrhenius

Apresentada em 1887 pelo químico sueco Svante Arrhenius, como parte de sua teoria da dissociação eletrolítica. Segundo essa teoria, ácido é toda substância que em água produz íons  $H^+$  e base é aquela que produz  $OH^-$ . A neutralização seria a reação entre essas duas espécies iônicas, produzindo água:

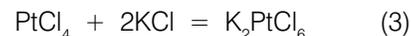


Esta teoria foi muito importante, pois além de dar conta de um grande número de fenômenos já conhecidos, provocou o desenvolvimento de várias linhas de pesquisa, inclusive contribuindo para estabelecer as bases científicas da química analítica. Alguns exemplos: aplicação da lei de ação das massas a equilíbrios iônicos e a obtenção da *lei de diluição de Ostwald* (Ostwald, 1887); a *equação de Nernst*, que relaciona a força eletromotriz das pilhas com a concentração dos íons (Nernst, 1888-1889); o *efeito tampão* (Fernbach, 1900); o primeiro estudo quantitativo de um indicador (Friedenthal, 1904); o conceito

de pH (Sørensen, 1909) etc. Apesar de todos esses avanços, desde o início a teoria mostrou-se restrita à água, sendo que em alguns casos foi possível estendê-la a outros solventes, e em sistemas sólidos não havia possibilidade de aplicá-la.

## As críticas de Werner

No período de 1895 a 1911, Alfred Werner, o fundador da química de coordenação, teceu uma série de críticas às teorias ácido-base (Arrhenius e as teorias do século XIX ainda em uso), chamando a atenção para a semelhança funcional da neutralização com outras reações:



Werner reinterpretou o processo de neutralização não como uma simples reação de *adição*, mas como uma reação de *transferência*, levando à formação de espécies coordenadas, de modo que as reações acima poderiam ser equacionadas como:

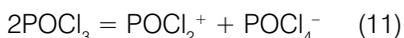


## Teoria dos sistemas solventes

Começou a ser desenvolvida em 1905 por E.C. Franklin, principalmente para a amônia ( $NH_3$ ) líquida, e depois por vários outros pesquisadores, por generalização da teoria de Arrhenius a vários outros solventes. Essa teoria considera que todo solvente sofre uma *auto-ionização*, gerando um cátion (ácido) e uma base (ânion):

solvente = cátion + ânion (8)

Ácido é tudo que faz aumentar a concentração do cátion característico do solvente e base é o que aumenta a concentração do ânion característico. A neutralização é a formação do solvente a partir desses cátions e ânions característicos.



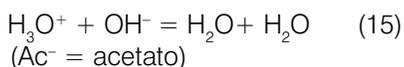
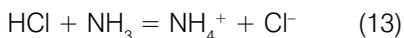
Dezenas de solventes foram estudados, principalmente visando obter novas reações e compostos.

### Teoria protônica

Foi proposta em 1923, independentemente, por G. Lewis (EUA), T. Lowry (Inglaterra) e J. Brønsted (Dinamarca). O último foi um dos que mais contribuiu para o desenvolvimento da mesma. Segundo essa teoria, ácido é um doador de prótons (seria o mesmo que o íon  $\text{H}^+$ , o núcleo do hidrogênio, porém essa definição ajuda a diferenciar a teoria da de Arrhenius) e base, um receptor de prótons. A reação de neutralização seria uma transferência de prótons entre um ácido e uma base.



Exemplos:



Essa teoria permitiu o estudo em sistemas fortemente ácidos (ácido sulfúrico como solvente), em sistemas sólidos; o desenvolvimento de indicadores para estes meios (Hammett, 1928); estudos de catálise ácido-base, com a respectiva *equação de Brønsted* (Brønsted, 1924); estudos de próton-afinidade em fase gasosa (propostos por Sherman em 1932, mas cujas medições só foram iniciadas na década de 60) etc. É uma teoria bastante utilizada e atual.

### Teoria de Lux

Proposta por H. Lux em 1939, é, em sua forma, semelhante à teoria protônica, considerando o ânion óxido ( $\text{O}^{2-}$ )

a entidade transferida. Ácido é um receptor de  $\text{O}^{2-}$  e base, um doador. Uma reação entre um óxido ácido ( $\text{CO}_2$ ) e um óxido básico ( $\text{CaO}$ ) seria uma reação de neutralização:



Essa teoria mostrou-se bastante útil para tratar de reações envolvendo líquidos iônicos (sais e óxidos fundidos) que ocorrem na metalurgia, na fabricação de vidro e cerâmica, nos sistemas geoquímicos etc.

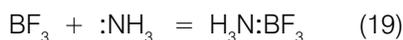
### Teoria eletrônica

Como conseqüência de sua teoria do par eletrônico para explicar as ligações químicas, G.N. Lewis propôs uma teoria ácido-base em 1923 (juntamente com a teoria protônica). Considerava que ácido (A) é toda espécie química capaz de receber um par eletrônico e que base (B) é aquela capaz de doar um par eletrônico (representado por :). De maneira geral:



O composto A:B recebe nomes diversos, conforme a circunstância: aduto, sal, complexo, complexo ácido-base, complexo doador-aceitador, etc.<sup>2</sup> A eq. 18 representa uma reação genérica de neutralização.

Como exemplos de reações de neutralização estão todas as reações já citadas e outras como:



Essa reação, e muitas outras semelhantes, passaram então a ser consideradas reações ácido-base, e não haviam sido englobadas pelas teorias anteriores.

Essa teoria foi aplicada inicialmente no estudo de reações orgânicas (Lowry, Robinson, Ingold e Lapworth, na Inglaterra) e na química de coordenação (Sidwick, na Inglaterra). Surgiram então os termos *doador* e *aceitador* (Sidwick, 1927) e *reagentes eletrofílicos* e *nucleofílicos* (Ingold, 1933). Os termos cunhados por Ingold envolviam não apenas ácidos e bases, mas também oxidantes e redutores, generalizando assim os próprios conceitos de Lewis. Porém os diversos nomes e a generalidade excessiva não contri-

buíram para popularizar a teoria, ficando a forma preconizada por Ingold restrita ao estudo dos mecanismos de reações orgânicas e a denominação de Sidwick, ao campo da química de coordenação, não figurando em textos mais gerais ou introdutórios.

Em 1938, Lewis retornou ao tema ácido-base, especificando os critérios fenomenológicos (ou macroscópicos) para esse comportamento:

- A reação entre um ácido e uma base (neutralização) é rápida.
- Um ácido (ou uma base) pode deslocar de seus compostos um ácido (ou uma base) mais fraco(a).
- Ácidos e bases podem ser titulados um com o outro por meio de indicadores.
- Ácidos e bases são capazes de atuar como catalisadores.

Esses critérios são uma síntese brilhante do comportamento ácido-base e Lewis une essas observações fenomenológicas com a interpretação molecular (microscópica). Depois disso sua teoria 'decolou', passando a ser vista, em sua generalidade, como uma teoria unificadora, saindo dos contextos restritos em que estava antes.

O desenvolvimento posterior da teoria eletrônica foi caracterizado principalmente pela sua *quantificação*. Alguns exemplos dos estudos desenvolvidos: o ácido etilenodiamintetraacético (EDTA) e outros agentes quelantes (G. Schwarzenbach, 1940); o estudo de efeitos estéricos em adutos (H. Brown, 1940); os conceitos de ácidos duros e moles (R. Pearson, 1963); as equações EC para prever as entalpias de formação de adutos (R. Drago, a partir da década de 60); os conceitos de doabilidade ('donicidade') e aceitabilidade e suas medidas, bem como a correlação de fenômenos ácido-base e de óxido-redução (V. Gutmann, idem); a aplicação da química quântica às reações ácido-base (Klopman, idem), e a química supramolecular (Lehn, a partir da década de 70).

### Teoria de Usanovich

Em 1939, o químico soviético M. Usanovich apresentou uma teoria que pretendia generalizar todas as teorias existentes. Definia ácido como a es-

pécie que reage com a base para formar sais, doando cátions ou aceitando ânions ou elétrons, e base como a espécie que reage com o ácido para formar sais, doando ânions ou elétrons ou combinando-se com cátions. Essas definições são de certo modo semelhantes aos conceitos de reagentes eletrofílicos e nucleofílicos de Ingold. Apesar de constar por algum tempo em vários textos, e ser eventualmente mencionada, praticamente não gerou nenhuma linha de pesquisa.

### Teoria ionotrópica

É uma generalização das teorias protônica, dos sistemas solventes e de Lux proposta por I. Lindqvist e V. Gutmann em 1954. As reações ácido-base podem ser formuladas como:



Exemplos de cátions característicos:  $\text{H}^+$  (Brønsted),  $\text{NH}_4^+$  (em  $\text{NH}_3$  líquida) etc. Exemplos de ânions característicos:  $\text{OH}^-$  (em água),  $\text{O}^{2-}$  (Lux) etc.

Essa teoria praticamente não gerou nenhuma nova linha de pesquisa (problemas, previsões etc.). Seus próprios autores fizeram posteriormente contribuições valiosas para o desenvolvimento da teoria eletrônica.

### Relações entre as teorias

Pode-se notar que as teorias ácido-base foram surgindo como uma generalização da precedente, não se contrapondo frontalmente, o que é interessante. Cada uma abarca um universo próprio de reações químicas que vai se ampliando, procurando abranger cada vez mais os fenômenos conhecidos, e cada teoria antiga vai se tornando um caso particular da nova. A Fig. 1 apresenta um diagrama de Veen, mostrando a abrangência conceitual de cada uma das teorias.

Outro aspecto interessante é o formalismo químico associado a cada uma das definições de neutralização. Na teoria de Arrhenius e na dos sistemas solventes, a neutralização é uma reação de síntese ou adição (eqs. 1 e 8 a 11). Na teoria protônica, na de Lux e na ionotrópica, a neutralização é uma reação de dupla troca ou de transfe-

rência de alguma espécie química (eqs. 12 a 17). Na teoria eletrônica, a neutralização inicialmente pode ser vista como uma síntese (eq. 18), porém nos exemplos citados o par eletrônico pode ser compartilhado (síntese, eqs. 1 e 19) ou transferido (eqs. 2 a 4), conforme a estrutura eletrônica (ligação química) do produto resultante, superando a aparente oposição entre os dois esquemas formais.

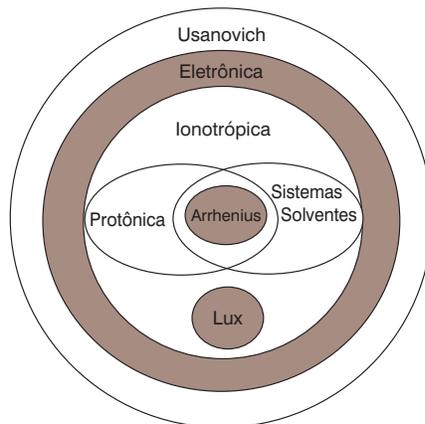


Figura 1: Diagrama de Veen mostrando as relações conceituais entre as teorias consideradas (baseado na Fig. 2.2 do livro de Jensen).

Uma 'boa' teoria, além de explicar os fatos de seu domínio, tem também que gerar pesquisas, propor problemas e fazer previsões que, ao serem confirmadas, além de darem um embasamento mais forte à teoria, geram também novas pesquisas e assim por diante. Uma 'boa' teoria necessita também ser prática, simples e funcional, para que possa ser facilmente utilizada pelos pesquisadores e também ensinada. Todas as teorias mencionadas foram 'boas' no sentido de explicar. Todas geraram novas linhas de pesquisa, cada uma em seu tempo, exceto a de Usanovich e a ionotrópica. Pode-se dizer também que foram práticas, simples e funcionais, também em seu tempo. As que mais se destacam por todas essas características citadas, sendo também as mais utilizadas, são as teorias protônica e eletrônica.

**Aécio Pereira Chagas**, bacharel e licenciado em química pela USP, doutor em ciências (química) também pela USP, é livre-docente (físico-química) pela Unicamp. Foi professor titular de físico-química no Instituto de Química da Unicamp até 1994, quando se aposentou. Atualmente é professor convidado na mesma instituição.

1. Nem sempre as épocas históricas coincidem com o calendário. Pode-se dizer que a Teoria de Arrhenius é o início da química do século XX.

2. Essa circunstância muitas vezes é mais de caráter 'social' que químico, pois as denominações variam conforme a área da química onde se empregam os termos.

### Referências bibliográficas

CHAGAS, A.P. *Como se faz química*. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 1992.

DAVANZO, C.U. e CHAGAS, A.P. Gilbert Newton Lewis e a revolução dos pares eletrônicos. *Química Nova* v. 16, n. 2, p. 152-154 e 262 (errata), 1993.

DRAGO, R.S. e MATWIYOFF, N.A. *Ácidos y bases*. Barcelona: Ed. Reverté, 1972.

GUTMANN, V. *The donor-acceptor approach to molecular interactions*. Nova Iorque, Plenum Press, 1978.

JENSEN, W.B. *The Lewis acid-base concepts*. Nova Iorque: Wiley, 1980.

NYE, M.J. *From chemical philosophy to theoretical chemistry*. Berkeley, CA: University of California Press, 1993.

SERVOS, J.W. *Physical chemistry from Ostwald to Pauling*. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1990.

VÖGTLE, F. *Supramolecular chemistry*. Chichester: Wiley, 1991.

### Para saber mais

Para se ter uma visão ampla sobre história, comportamento e teoria ácido-base, recomendamos o excelente texto de Jensen, citado nas referências bibliográficas. Uma boa introdução à teoria eletrônica é o pequeno livro de Drago e Matwiyoff, também citado nas referências. Alguns aspectos da teoria eletrônica relacionados com as interações moleculares e a formação de adutos podem ser encontrados nos artigos:

AIROLDI, C. e CHAGAS, A.P. A química de adutos do Brasil: de 1934 a 1981. *Química Nova* v. 6, n. 1, p. 13, 1983.

CHAGAS, A.P. e AIROLDI, C. Os livros-texto e alguns aspectos da ligação química. *Química Nova* v. 6, n. 2, p. 60, 1983.