

Ricardo Ferreira* e Romeu C. Rocha Filho

Departamento de Química, Universidade
Federal de São Carlos, 13560 - São Carlos, SP
(Recebido 28/9/81)

* Endereço atual: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. 20.000 - Rio de Janeiro - RJ.

O fato do fluoreto de hidrogênio ser um ácido fraco em solução aquosa diluída, enquanto seus homólogos HCl, HBr e HI são ácidos fortes, continua a ser discutido na literatura. Em um artigo recente, Giguère¹ qualifica tal comportamento de "um enigma" ("a riddle") e encontra uma explicação para o mesmo na grande estabilidade do par (H₃O⁺...F⁻). Neste trabalho mostrar-se-á que a acidez do fluoreto de hidrogênio está dentro da tendência esperada para sua série homóloga, apesar do fato, ressaltado por Politzer², de que ligações envolvendo flúor tendem a ser algo "anômalas". A força de um ácido depende de variações nas energias livres de uma série de etapas do processo de transformação de HX (solv) em H⁺ (solv) + X⁻ (solv). A percepção deste problema relatada neste trabalho é bastante semelhante àquela de Cotton e Wilkinson³, os quais chamam a atenção para o fato de que pequenas mudanças nos valores das variações de energia livre de qualquer uma das etapas deste processo poderiam tornar o HF um ácido forte em água.

Tabela 1 - Diferentes valores experimentais de pK_a aquoso para os haletos de hidrogênio (vide texto).

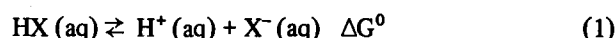
	Ref. 3	Ref. 4	Ref. 5	Ref. 6	Ref. 7	Ref. 8
HF	3,2	3,18	3	3,45	-	-
HCl	-7,4	-6,1	-7	-	-6,25	-6
HBr	-9,5	-8	-9	~-9	-	-
HI	-10,0	-9	-10	~-11	-	-9,5

A própria questão de quão fortes estes ácidos são, isto é, os valores experimentais para o pK_a aquoso destas moléculas, não está totalmente resolvida. Os valores citados por Giguère¹, por exemplo, são aqueles de Cotton e Wilkinson³, os quais não são propriamente valores experimentais pois foram obtidos de dados termodinâmicos. A tabela 1 contém uma lista de diferentes valores experimentais de pK_a⁴⁻⁸, bem como os obtidos por Cotton e Wilkinson³. Cabe ressaltar que no momento atual os erros experimentais neste tipo de determinação ainda são bastante grandes e, assim, qualquer decisão quanto a quais valores são mais confiáveis, contém um componente subjetivo. Isto se aplica especial-

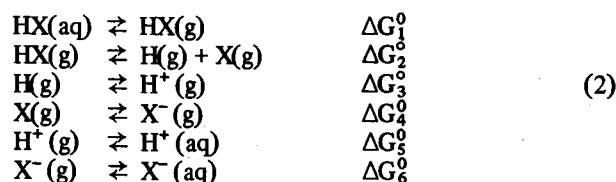
mente para os valores experimentais de pK_a para HI e HBr, os quais não podem ser medidos diretamente, requerendo extrapolações extensas⁹. Tendo em mente todas estas limitações, os valores experimentais de pK_a compilados por Gordon e Ford⁶ foram escolhidos para comparação com aqueles obtidos neste trabalho. Como Gordon e Ford não fornecem o valor para HCl, aquele relatado por Robinson e Bates⁷ foi o escolhido.

TERMODINÂMICA DA DISSOCIAÇÃO ÁCIDA

O processo de dissociação ácida para os haletos de hidrogênio em água pode ser representado pela equação:



Este processo pode ser idealmente visualizado através de um ciclo de Haber-Born:



Como não pudemos encontrar valores experimentais da energia livre de hidratação das moléculas HX, ΔG₁⁰, os valores listados na tabela 2 foram estimados como a energia de interação entre dois dipolos orientados aleatoriamente¹⁰:

$$E = - \frac{2 \mu_1^2 \mu_2^2}{3 kT r^6} \quad (3)$$

onde μ₁ e μ₂ são os momentos dipolares permanentes¹¹ de HX e H₂O, respectivamente, e r (=r₁ + r₂) é a soma dos raios de van der Waals dos halogênios¹² e da água¹³.

ΔG₂⁰ foi obtido de dois modos diferentes. Primeiro ele foi calculado usando-se a Termodinâmica Estatística¹⁴, a

Tabela 2 - Valores de ΔG_i⁰ relativos às diferentes etapas do ciclo de Haber-Born, de ΔG⁰, de pK_a e de pK_a experimental (ΔG⁰ em kJ mol⁻¹).

	ΔG ₁ ⁰	ΔG ₂ ⁰	ΔG ₃ ⁰	ΔG ₄ ⁰	ΔG ₅ ⁰	ΔG ₆ ⁰	ΔG ⁰	pK _a	(pK _a) _{exp}
H									
HF	29,5	542,1	1312,1	-332,7	-1089,0	-443,9	18,1	3,2	3,4*
HCl	3,8	406,4	1312,1	-348,6	-1089,0	-321,8	-37,1	-6,5	-6,25**
HBr	1,6	341,2	1312,1	-328,0	-1089,0	-292,9	-55,0	-9,6	~-9*
HI	0,3	274,9	1312,1	-299,1	-1089,0	-271,5	-72,3	-12,7	~-11*

* Ref. 6, ** Ref. 7.

partir das funções de partição das moléculas HX para as aproximações do oscilador harmônico e do rotor rígido. Estes são os valores listados na coluna 2 da tabela 2. Para verificar a confiabilidade destes valores obtidos, eles também foram estimados usando-se a equação ΔG₂⁰ = ΔH₂⁰ - TΔS₂⁰,

onde ΔH₂⁰ = D_e + RT, sendo que D_e é a energia de dissociação da ligação¹⁵. Os valores utilizados para ΔS₂⁰ são os compilados por Dickerson¹⁶. Os dois conjuntos de valores de ΔG₂⁰ assim obtidos apresentam uma concordância de ± 0,4 kJ mol⁻¹, o que mostra que as aproximações do os-

cilador harmônico e do rotor rígido são muito boas para estas moléculas a 25°C.

Já os valores de ΔG_i^0 , para $i = 3, 4, 5$ e 6 , foram obtidos da literatura. ΔG_3^0 e ΔG_4^0 têm valores muito bem aceitos¹⁷. Por outro lado, os valores de ΔG_5^0 e ΔG_6^0 encontrados na literatura^{13,18-22} são contraditórios. Para ΔG_5^0 utilizou-se o valor preferido por Parker²³ (coluna 5 da tabela 2). Os valores de ΔG_6^0 são da literatura recente¹³ (coluna 6 da tabela 2).

Conhecendo-se os valores de ΔG_i^0 , pode-se obter o valor de $\Delta G^0 (= \sum_{i=1}^6 \Delta G_i^0)$; os valores assim obtidos estão listados

na tabela 2, bem como os valores de pK_a correspondentes.

DISCUSSÃO

Na figura 1 estão mostrados os valores experimentais^{6,7} de pK_a , e aqueles estimados neste trabalho, como uma função do inverso das distâncias inter-nucleares de equilíbrio para os haletos de hidrogênio^{2,24}, $1/R_e$. Ambos os conjuntos de valores apresentam um comportamento linear, sendo que as duas retas, para ambos, foram encontradas pelo método dos mínimos quadrados (para a reta experimental obteve-se um coeficiente de correlação de 0,9992 e para a reta obtida para os dados calculados neste trabalho, 0,9988). Da figura 1 pode-se concluir que HF apresenta um comportamento ácido em água, exatamente como esperado a partir de sua posição na série homóloga. Além disso, o fato do coeficiente angular da reta experimental (31,3Å) diferir daquele obtido a partir dos valores estimados neste trabalho (33,8Å) deve-se essencialmente à discrepância entre os valores para HBr e HI, exatamente os valores de pK_a sujeitos a erros experimentais maiores, conforme já foi comentado.

Se é verdade que o HF apresenta um comportamento dentro de uma tendência de sua série homóloga, não há razão alguma para considerar que a sua pouca acidez aquosa necessite de uma explicação. Pauling²⁵, bem como McCoubrey²⁶, preferiram enfatizar que HF é um ácido fraco porque a ligação H-F é muito forte. Poder-se-ia argumentar, entretanto, que este fator é compensado pelo valor relativamente baixo de afinidade eletrônica do flúor (coluna 4 da tabela 2), o que desestabiliza o íon F^- . Já o argumento de Giguère¹ é essencialmente de que a interação forte entre HF e H_2O é a responsável. Novamente, este fator deve ser compensado por outro oposto, visto que HF se comporta normalmente quando comparado aos seus homólogos; a energia livre de hidratação do íon F^- , por exemplo, não é tão alta como deveria ser, devido à orientação de solvente ao seu redor, a qual leva a um decréscimo na entropia.

Finalizando, num contexto educacional não é vantajoso analisar um processo tão complexo como a ionização de HF em solução aquosa, a partir de um único fator. Seria mais valioso chamar a atenção, na mesma linha de Cotton e Wilkinson³, para o fato de que pequenas mudanças no valor numérico da variação de energia livre de qualquer das etapas termodinâmicas do processo representado pela equação(2) poderiam tornar HF um ácido forte. Por exemplo, se a afinidade eletrônica do flúor fosse 0,5 eV mais negativa (48,2 kJ mol⁻¹) o pK_a de HF seria ~ -5 , o que o caracterizaria como um ácido quase tão forte como o HCl.

Conclui-se, então, que em Química situações de equilíbrio dependem de um balanceamento delicado entre termos de energia. Esta dependência se torna ainda mais acentuada quando efeitos cinéticos são considerados, e se torna realmente maravilhosa em processos tais como o controle alostérico de enzimas.

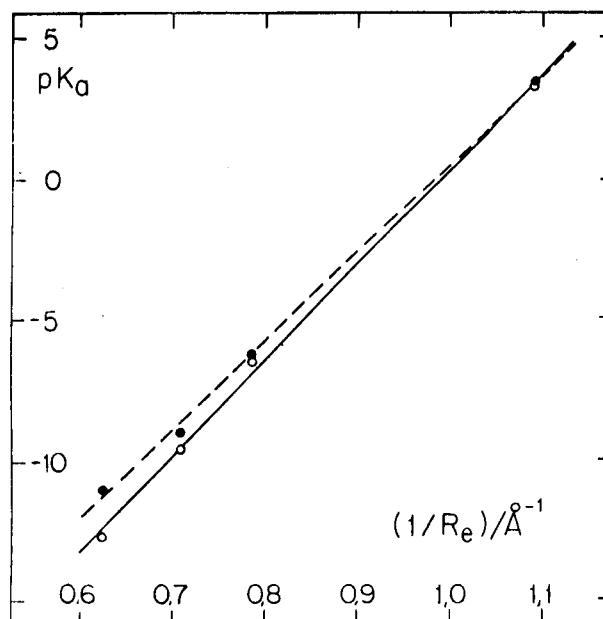


Fig. 1 - Relação dos valores experimentais de pK_a aquoso (●) e dos valores calculados neste trabalho (○), com o inverso das distâncias inter-nucleares para os haletos de hidrogênio.

BIBLIOGRAFIA

- P. A. Giguère. *J. Chem. Ed.*, 56, 571, 1979.
- P. Politzer. *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 6235, 1969.
- F. A. Cotton e G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. 2ª ed. Nova Iorque, Interscience, 1966. p. 223.
- A. Albert e E. P. Serjeant. *The Determination of Ionization Constants*. Londres, Chapman and Hall, 1962. p. 97.
- R. P. Bell. *The Proton in Chemistry*. 2ª ed. Londres, Chapman and Hall, 1973. p. 86.
- A. J. Gordon e R. A. Ford. *The Chemist's Companion*. Nova Iorque, Wiley and Sons, 1972. p. 58.
- R. A. Robinson e R. G. Bates. *Anal. Chem.*, 43, 969, 1971.
- M. Leuchs e G. Zundel. *Can. J. Chem.*, 58, 311, 1980.
- Ref. 5, p. 87-89.
- P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford, Oxford University Press, 1978. p. 761.
- Ibid*, p. 752.
- L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. 3ª ed. Ithaca, Cornell University Press, 1960. p. 260.
- R. J. Jantzi e R. Caramazza. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 72, 715, 1976.
- L. K. Nash. *Elements of Statistical Thermodynamics*. Reading, Addison-Wesley, 1968. p. 93.
- R. C. Weast (Ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*. 57ª ed. Cleveland, The Chemical Rubber Co., 1976. p. F200-F222.
- R. E. Dickerson. *Molecular Thermodynamics*. Menlo Park, W. A. Benjamin, 1969. p. 422 e 445.
- Ref. 10, p. 115.
- R. A. Robinson e R. H. Stokes. *Electrolyte Solutions*. 2ª ed. Londres, Butterworths, 1959. p. 70.
- J. E. Desnoyers e C. Jolicoeur. In - *Modern Aspects of Electrochemistry* (J. O'M. Bockris e B. E. Conway, Ed.). Londres, Butterworths, 1965. Vol. 5, p. 20.
- R. T. Sanderson. *Inorganic Chemistry*. Nova Iorque, Reinhold, 1967.
- J. O'M. Bockris e A. K. N. Reddy. *Modern Electrochemistry*. Nova Iorque, Plenum Press, 1970. Vol. 1, p. 69.
- B. E. Conway. *J. Solution Chem.*, 7, 721, 1978.
- A. J. Parker. Comunicação pessoal.
- G. Herzberg. *The Spectra of Diatomic Molecules*. 3ª ed. Princeton, D. Van Nostrand, 1961.
- Ref. 12, p. 618.
- J. C. McCoubrey. *Trans. Faraday Soc.*, 51, 743, 1955.