

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).

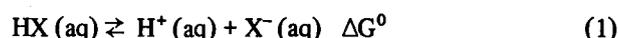
	Ref. 3	Ref. 4	Ref. 5	Ref. 6	Ref. 7	Ref. 8
HF	3,2	3,18	3	3,45	-	-
HCl	-7,4	-6,1	-7	-	-6,25	-6
HBr	-9,5	-8	-9	~-9	-	-
HI	-10,0	-9	-10	~-11	-	-9,5

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-

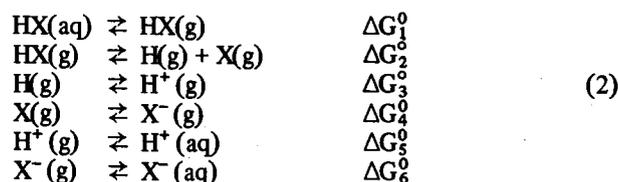
mente para os valores experimentais de pK_a para HI e HBr, os quais não podem ser medidos diretamente, requerendo extrapolações extensas⁹. Tendo em mente todas estas limitações, os valores experimentais de pK_a compilados por Gordon e Ford⁶ foram escolhidos para comparação com aqueles obtidos neste trabalho. 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-

