

Estudo das Propriedades Volumétricas de Soluções Aquosas de Cloreto e Citrato de Amônio em Função da Temperatura

Thalita Dallapícula Ramos^{1*} (IC), Raphael da Costa Cruz¹ (PQ) *thalitadr@hotmail.com

Laboratório de Termodinâmica e Reologia – Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Outeiro de São João Batista, S/N, Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, RJ, CEP: 24020-150.

Palavras Chave: densidade, propriedades de soluções, propriedades volumétricas, termodinâmica, citrato de amônio, cloreto de amônio.

Introdução

Muitos exemplos de fenômenos volumétricos têm sido observados em sistemas químicos e biológicos. Em particular, o estudo das propriedades volumétricas de soluções eletrolíticas é também um campo da química de soluções de grande importância no esclarecimento das interações entre as espécies iônicas e o solvente. Tais interações são fundamentais na atividade e estrutura de proteínas, no transporte celular, na regulação da condutividade elétrica, constante dielétrica e potencial eletrostático nas células, e em diversos outros exemplos fisiológicos.

Embora alguns trabalhos sobre propriedades volumétricas de sais possam ser encontrados na literatura, estudos sistemáticos sobre a dependência com a temperatura e com tamanho dos íons não têm sido reportados. Neste trabalho, propriedades volumétricas de soluções aquosas de cloreto e de citrato de amônio foram estudadas em função da temperatura (298,15, 308,15, 313,15 e 323,15 K) e em toda faixa de concentrações, até a saturação das soluções, a fim de se determinar suas dependências com a temperatura, bem como de avaliar a influência do tamanho do cátion nessas propriedades.

Resultados e Discussão

Através da Teoria de Soluções de Hill¹, é possível expressar o volume específico de excesso de uma solução, v^E , por uma expressão tipo virial em termos da razão ponderal do soluto w :

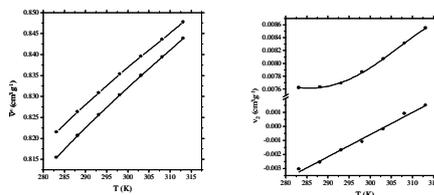
$$v^E = v - v_{\text{solv}}^0 = \bar{v}_{\text{soluto}}^{\infty} w + v_2 w^2 + v_3 w^3 + v_4 w^4 + \dots$$

onde v é o volume específico de uma solução por unidade de massa do solvente; v_{solv}^0 , o volume específico do solvente puro; $\bar{v}_{\text{soluto}}^{\infty}$, o volume parcial específico do soluto a diluição infinita; e v_2 , v_3 , v_4 , representam a contribuição de pares, tripletos e quartetos de moléculas do soluto, respectivamente.

A diluição infinita, pode-se considerar que apenas as interações soluto-solvente são significativas. A Figura 1 mostra os valores de $\bar{v}_{\text{soluto}}^{\infty}$ dos sistemas estudados de cloreto e de citrato de amônio em função da temperatura. É possível interpretar os valores de $\bar{v}_{\text{soluto}}^{\infty}$ em termos de um reordenamento da estrutura da água desde o “bulk” até a co-esfera

de hidratação, o qual leva em conta a capacidade do soluto de criar ou de destruir o ordenamento da água². Pode-se, assim, concluir que as co-esferas de hidratação dos eletrólitos aumentam com a temperatura.

A Figura 2 apresenta a dependência de v_2 com a temperatura. Os valores de v_2 podem fornecer informações tanto sobre interações soluto-soluto como soluto-solvente. Em relação às interações soluto-solvente, pode-se afirmar que o citrato de amônio, por possuir apenas valores positivos de v_2 , é um destruidor da estrutura da água. Além disso, a equação anterior mostra que valores positivos de v_2 contribuem para um aumento de v . Assim, pode-se também afirmar que moléculas de citrato de amônio tendem a ter interações soluto-soluto predominantemente repulsivas. Observa-se que esse comportamento varia dependendo do tamanho do cátion, uma vez que o cloreto de amônio exibiu comportamento semelhante ao do citrato apenas em temperaturas superiores a cerca de 305 K. Em temperaturas menores, o cloreto de amônio mostrou-se ser um formador da estrutura da água.



Figuras 1 e 2. Dependências com a temperatura das propriedades estudadas para soluções de: (■) cloreto de amônio, (●) citrato de amônio.

Conclusões

Pôde-se verificar que o processo de hidratação das moléculas do soluto é profundamente afetado pela temperatura. Foi observado também que os dois eletrólitos possuem diferentes características formadora ou destruidora da estrutura da água, bem como interações soluto-soluto predominantemente atrativas ou repulsivas, dependendo do tamanho do cátion e da temperatura.

Agradecimentos

FAPERJ, Proppi/UFF

¹ Hill, T. L. *J. Chem. Phys.*, **1959**, *30*, 93.

² Wurzbarger, S., Sartorio, R., Guarino, G., Nisi, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988**, *84*, 2279.