

VALENTIM MARIA BRUNHETA NUNES

HIDRATAÇÃO DE NÃO-ELECTRÓLITOS  
ASPECTOS TERMODINÂMICOS



COIMBRA

1990

VALENTIM MARIA BRUNHETA NUNES

Centro de Química da Universidade de Coimbra

## HIDRATAÇÃO DE NÃO-ELECTRÓLITOS

### ASPECTOS TERMODINÂMICOS

Trabalho de síntese apresentado a provas de acesso à categoria de assistente de investigação do INIC, de acordo com o nº 16 do Decreto-Lei nº 68/88.

COIMBRA

1990

## AGRADECIMENTO

Ao apresentar este trabalho gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Doutor J. Simões Redinha, pelo apoio na sua elaboração. Dele colhi o ensinamento de que é mais importante a discussão de "ideias" do que a mera "colecção" de dados.

Quero também agradecer a todos os colegas das linhas nº 4, nº 5 e nº 7 do Centro de Química, pelo apoio e amizade, em especial à minha colega Ermelinda Eusébio, pelas discussões frutuozas que mantivemos, e pelos ensinamentos que me transmitiu.

Este trabalho é dedicado à São, minha companheira de sempre.

*"Water is the universal medium for all biological activity: it dissolves, dilutes, transports, and reacts with every chemical essential for life"*

W. Dorst-Hansen, J. L. Singleton, *The Sciences*, 1989

## **1. ASPECTOS GERAIS DA HIDRATAÇÃO DE NÃO-ELECTRÓLITOS**

## 1.1. INTRODUÇÃO

Com este trabalho pretende-se apresentar uma síntese actual de numerosos estudos efectuados no sentido de esclarecer a estrutura de soluções aquosas de não-electrólitos.

De entre as várias propriedades utilizadas, aprofundaremos o volume molar parcial e a viscosidade, pois estas propriedades foram também por nós estudadas experimentalmente, e conduzem a resultados esclarecedores acerca das interacções soluto-solvente, naquelas soluções.

Convém aqui realçar que, apesar do grande esforço experimental e teórico aplicado nestes estudos, sobretudo nas últimas 3 décadas, o nosso estado de conhecimento actual é ainda bastante limitado, para o que contribui a enorme complexidade do estado líquido e das interacções em solução.

Ao longo do trabalho focaremos sobretudo aspectos da estrutura de soluções de compostos hidroxilados, dado que estes constituem óptimos modelos de compostos biológicos mais complexos, sendo possível, variando a sua estrutura, simular diversos aspectos da hidratação.

O estudo destas soluções reveste-se de grande importância, pois é hoje aceite que as interacções soluto/solvente desempenham um papel decisivo em inúmeros sistemas biológicos. Entre estes destacamos a conformação de sacarídeos, proteínas e outros biopolímeros<sup>1,2</sup>, a existência de concentrações iónicas diferentes nos meios extra e intra-celulares<sup>1,3</sup> e, provavelmente, a regulação da temperatura no homem e noutros mamíferos<sup>3</sup>.

No entanto, dada a sua complexidade, é mais útil dissecar estes sistemas em outros mais simples experimentalmente, e procurar retirar informações do estudo termodinâmico de modelos razoáveis.

Apresentaremos seguidamente alguns aspectos da hidratação de compostos contendo grupos polares e apolares, e alguns conceitos necessários à compreensão desta.

## 1.2. HIDRATAÇÃO DE NÃO-ELECTRÓLITOS

Neste trabalho consideramos a acção sobre a água de não-electrólitos, isto é, de compostos que não originam iões em solução. Na perspectiva que nos interessa, vamos considerar dois tipos de compostos: os constituídos exclusivamente por grupos não polares, e os que contém ligados à parte apolar, grupos polares como -OH, >C=O, -NH<sub>2</sub>, -COOH, etc.

Naturalmente que para estes últimos temos, além do efeito da parte apolar, os efeitos das partes polares e eventualmente a interferência entre ambas. Por uma questão de simplicidade vamos considerar a hidratação destes dois tipos de solutos separadamente.

### 1.2.1 Hidratação de solutos apolares

Experimentalmente é fácil verificar que os solutos apolares apresentam uma pequena solubilidade em água, contrariamente ao que acontece noutros solventes. Por outro lado, alguns hidrocarbonetos de baixo peso molecular apresentam entalpias de solução negativas, ou próximas de zero. Assim, esta pequena solubilidade deve-se a uma entropia de mistura negativa, ou seja,

$$T | \Delta S^M | > | \Delta H^M | \quad 1.1.$$

o que equivale a dizer que o processo de solução é dominado pelo factor entrópico. Este dado foi primeiramente reconhecido por Butler<sup>4</sup>.

Além disso, a entropia decresce em valor absoluto, com o aumento de temperatura. Assim, para estas soluções, as capacidades caloríficas molares parciais são positivas e elevadas, o que não seria de esperar com base nas interacções soluto/solvente, relativamente fracas.

Na Tabela 1.1 encontram-se alguns dados termodinâmicos para soluções aquosas de hidrocarbonetos simples.

Tabela 1.1. – Solubilidade, e funções termodinâmicas de transferência de alguns solutos apolares do estado líquido puro, para a água, a 25° C (ref<sup>a</sup>. 5)

Composto	Solubilidade (X2 . 10 <sup>4</sup> )	$\Delta G$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta C_P$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
Benzeno	4.01	19.4	2.08	-58.06	225
Tolueno	1.01	22.8	1.73	-70.7	263
Ciclo-hexano	0.117	28.2	-0.10	-94.8	360
Pentano	0.095	28.7	-2.00	-102.8	400
Hexano	0.02	32.5	0	-109.1	440

Frank e Evans<sup>6</sup> foram os primeiros a sugerir que esta variação peculiar da entropia se deve ao facto do soluto induzir um aumento de estruturação da água em redor deste, através da formação de "icebergs". Este tipo de hidratação é conhecido como hidratação hidrofóbica.

A formação de "icebergs" traduzir-se-ia na diminuição dos graus de liberdade das moléculas na zona de hidratação. De facto observou-se, através de medidas de relaxação dieléctrica<sup>7</sup>, que as moléculas de água, na camada de hidratação hidrofóbica, possuem movimentos de rotação 2 a 3 vezes mais lentos do que no seio do solvente.

Outro argumento a favor da existência de um ordenamento de moléculas de água em torno do soluto, é o facto do decréscimo de entropia associado à transferência deste para a água ser proporcional à sua área superficial<sup>5</sup>.

Vários tipos de estrutura têm sido avançados, para explicar o comportamento destas soluções. Frank e Wen<sup>8</sup> sugeriram que o soluto estabilizaria agregados de moléculas de água, aumentando o seu tempo de vida médio. Estes autores admitem, para a estrutura da água, a existência de duas formas distintas: água monomérica, de maior densidade, e "agregados" tetraédricos, de menor densidade, e com tempo de vida médio relativamente elevado (10<sup>2</sup> a 10<sup>3</sup> vezes o período de vibração molecular).

Némethy e Scheraga<sup>9</sup> desenvolveram estatisticamente este modelo, postulando que o soluto estabilizaria, através de interações de van der Waals, somente as moléculas de água ligadas tetraedricamente. Na



Fig. 1.1, podemos visualizar este modelo para a hidratação hidrofóbica de um hidrocarboneto.

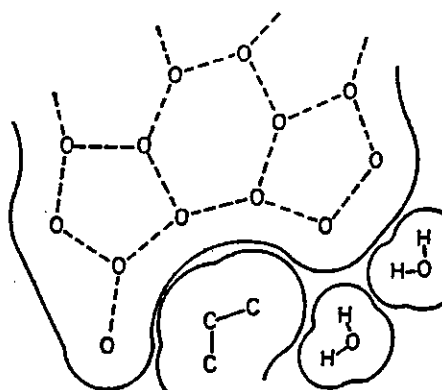


Fig. 1.1 - Esquema de um modelo para a hidratação hidrofóbica. (ref<sup>a</sup>. 9)

Outros autores sugeriram estruturas do tipo clatrato<sup>10,11</sup> semelhantes aos hidratos cristalinos de gases, com estrutura e dimensões variáveis.

O conceito de hidratação hidrofóbica ganhou rapidamente popularidade entre os bioquímicos<sup>12</sup>. Acredita-se, como exemplo, que a entropia negativa associada à hidratação de grupos apolares seja um factor determinante na estrutura de proteínas, pois o processo de interacção hidrofóbica será termodinamicamente favorável.

É também importante salientar que alguns investigadores estão em desacordo com os conceitos referidos atrás. Muller<sup>13</sup> propôs recentemente, que as capacidades caloríficas de excesso, de solutos apolares em solução aquosa, são devidas à intensificação das ligações de hidrogénio entre as moléculas de água, na zona de hidratação.

Por outro lado, têm sido efectuadas algumas tentativas no sentido de explicar várias propriedades termodinâmicas apenas com base no pequeno tamanho da molécula de água<sup>14,15</sup>.

### 1.2.2. Hidratação de solutos polares

Contrariamente à hidratação hidrofóbica, que é não específica, a

hidratação hidrofílica depende de forças específicas entre as moléculas de água e os grupos polares (-OH, -NH<sub>2</sub>, >C=O, e outros), do número destes, da possibilidade de estabelecerem ligações de hidrogénio, e da orientação e proximidade entre grupos<sup>16,17</sup>.

A hidratação de solutos polares varia, assim, com o balanço relativo entre as suas partes polar e apolar.

Dependendo desse balanço, os compostos apresentam um comportamento do tipo aquoso ( $T |\Delta S^M| > |\Delta H^M|$ ) ou não-aquoso ( $|\Delta H^M| > T |\Delta S^M|$ )<sup>18</sup>, designação esta devida ao carácter único da água, no primeiro tipo de comportamento. Na Fig. 1.2., podemos observar esta classificação para várias classes de não-electrólitos.

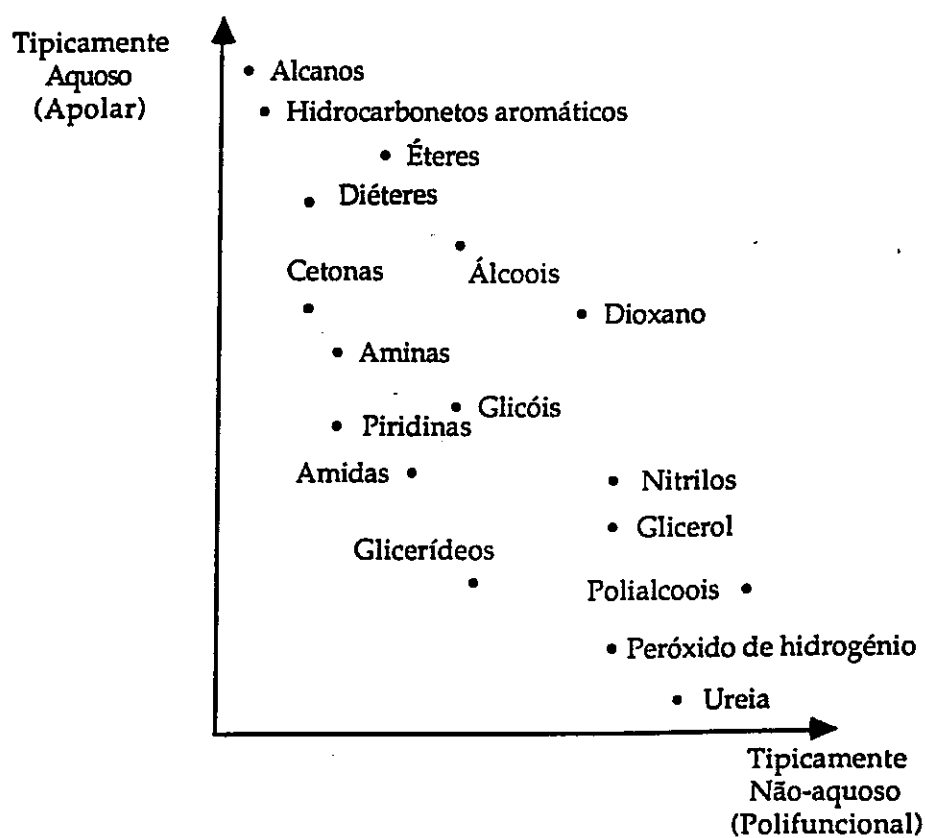


Fig. 1.2 - Classificação dos solutos de acordo com o seu comportamento em soluções aquosas diluídas. (ref<sup>a</sup>. 19)

Dado o carácter misto destes compostos é difícil prever a sua acção sobre a estrutura da água. Nos solutos em que a parte apolar continua

predominante, como, por exemplo, nos monoálcoois, verifica-se que  $\bar{C}_p^o$  é de novo positivo, e aumenta linearmente com o número de grupos  $\text{CH}_2$  da cadeia carbonada, reflectindo o efeito desta na estrutura da água.

Na Tabela 1.2. podem observar-se alguns dados termodinâmicos para estes compostos:

Tabela 1.2. – Propriedades termodinâmicas a diluição infinita, de alguns monoálcoois em solução aquosa, a 25° C (ref.<sup>a</sup>. 20)

Composto	$-\Delta H^o_{\text{sol}}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$-\Delta S^o_{\text{sol}}$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^o_{\text{sol}}$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta C_p^o$ (JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
Metanol	7.2	27.6	1.0	75.2
Etanol	10.1	44.7	3.3	141.7
Propanol	10.1	56.0	6.6	208.6
Butanol	9.3	64.0	9.8	260.0

No entanto, para solutos hidrofílicos, há que considerar outros aspectos.

A conformação do soluto parece ser um factor decisivo. Por exemplo, compostos muito semelhantes, contendo o mesmo número de grupos OH, e diferindo apenas na sua estereoquímica apresentam solubilidades totalmente diferentes: estão neste caso o *scillo*-inositol, insolúvel, e o *mio*-inositol, solúvel, que diferem apenas na orientação de um grupo OH (axial vs equatorial)<sup>19</sup>.

Warner<sup>21</sup> verificou que para vários compostos com interesse bioquímico, como os sacarídeos, a distância entre grupos OH na posição equatorial é de 4.86Å, adaptando-se excelentemente à estrutura da água, onde esta é aproximadamente a distância dos oxigénios segundo vizinhos, a 37°C. Este raciocínio põe em evidência a importância da compatibilidade entre a direcção das ligações de hidrogénio soluto/solvente, e as restantes ligações no seio do solvente.

Este modelo de hidratação específica pode justificar muitas das diferenças de propriedades entre compostos semelhantes, mas com diferente orientação dos grupos polares. De facto, Uedaira e col. obtiveram

relações quase lineares entre o número de grupos em posição equatorial, de vários sacarídeos, e algumas propriedades como a capacidade calorífica molar parcial<sup>22</sup>, coeficiente de difusão<sup>23</sup> e velocidade do som<sup>24</sup>, em soluções aquosas destes compostos.

Franks e col.<sup>16</sup> encontraram igualmente diferenças significativas para o volume molar parcial e a compressibilidade de várias soluções aquosas de sacarídeos, com diferentes orientações dos grupos OH e OCH<sub>3</sub>.

Outros autores<sup>25,26</sup> colocam este modelo em causa. Miyajima e col<sup>26</sup> obtiveram resultados de viscosidade que contradizem este modelo, pois existe uma proporcionalidade entre aqueles e o número de resíduos de glucose, em vários sacarídeos. Deste modo os resultados estariam mais de acordo com um modelo de hidratação simples (dependendo do número de grupos hidroxilo) do que um modelo de hidratação específica.

Pelo que ficou descrito é evidente que, para um melhor esclarecimento da estrutura de soluções aquosas, é necessário um estudo de diversas propriedades, sensíveis aos vários aspectos da hidratação.

### 1.3. NÚMEROS DE HIDRATAÇÃO

Considerámos até agora alguns aspectos da hidratação e de como a natureza e estrutura do soluto a influenciam. Para um melhor esclarecimento da interacção soluto/solvente é importante conhecer também o número de moléculas de água que, em média, se encontram na zona de hidratação e, conseqüentemente, o número de hidratação. Este é um conceito um pouco vago pois, como vimos, a hidratação é um fenómeno dinâmico, podendo considerar-se moléculas do solvente fortemente ligadas ao soluto, e outras que apenas apresentam um tempo de permanência elevado, junto a este. É no entanto útil para a construção de modelos de hidratação.

Para os solutos hidroxilados são teoricamente possíveis 3 moléculas de água ligadas por ligação de hidrogénio<sup>27</sup>, devido ao efeito de cooperatividade. Podemos observar essas ligações na Fig. 1.3.

Harvey e Symons<sup>28</sup>, com base em estudos de RMN, de soluções aquosas diluídas de alguns álcoois, concluíram que existem 2 moléculas de água ligadas ao soluto, por grupo OH. Convém no entanto referir que, nestes casos, uma das moléculas de H<sub>2</sub>O estará mais fortemente ligada do que as outras.

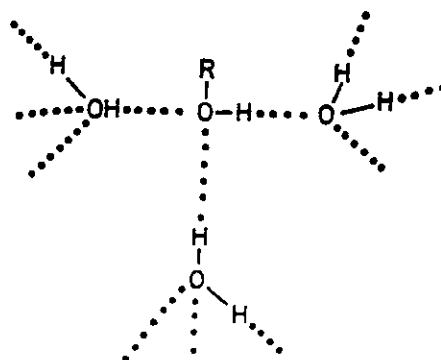


Fig. 1.3 - Esquema mostrando as ligações de hidrogénio entre um álcool (R-OH) e 3 moléculas de água (ref<sup>a</sup>. 27).

Leitão<sup>29</sup>, com base em resultados de viscosidade e volume molar parcial, observou que o número de hidratação aumenta, para os monoalcoois, com a cadeia carbonada. Este facto deve-se a considerarem-se não só as moléculas de água fortemente ligadas ao soluto, mas também as que se encontram na zona de hidratação hidrofóbica. A partir do cálculo do volume de interacção (como veremos adiante) foi possível concluir pela existência de uma molécula de H<sub>2</sub>O fortemente ligada, por grupo OH.

Este resultado não é isento de discussão, porquanto existem na literatura dados completamente díspares. Num trabalho recente<sup>30</sup>, em que se estudou a hidratação de alguns compostos poli-hidroxilados, por diferentes métodos, encontraram-se as seguintes relações, n<sup>o</sup> de grupos OH: n<sup>o</sup> de hidratação; através do infravermelho próximo, 1:3, compressibilidade, 1:1, e condutibilidade, 2:1, o que confirma que o cálculo do número de hidratação é altamente dependente da propriedade estudada. Os mesmos autores apontam que alguns métodos, como viscosidade e condutibilidade, em que a solução está sujeita a forças de tensão, devem fornecer o número de moléculas de H<sub>2</sub>O fortemente ligadas ao soluto, enquanto os métodos "estáticos", como espectroscopia ou métodos volumétricos, devem fornecer o número total de moléculas na zona de hidratação.

Podemos assim concluir, mais uma vez, que para o melhor conhecimento da hidratação destes solutos mistos, com carácter polar e apolar, é necessário o estudo de mais do que uma propriedade.

## 2. VOLUME MOLAR PARCIAL

## 2.1 INTRODUÇÃO

O efeito do soluto na estrutura do solvente manifesta-se, de forma particular, em algumas propriedades volumétricas. Abordaremos neste capítulo o volume molar parcial, e a sua variação com a temperatura.

Segundo Handa e Benson<sup>31</sup>, as alterações de volume devidas à mistura de dois líquidos podem atribuir-se a vários factores, concretamente, a diferenças de forma e tamanho das moléculas, diferenças de energia de interacção intermolecular, formação de novas espécies químicas, e alterações estruturais.

O volume molar parcial a diluição infinita,  $\bar{V}_2^\circ$ , tem sido utilizado frequentemente no estudo de soluções aquosas de não-electrólitos, existindo na literatura um trabalho com uma extensa listagem de resultados<sup>32</sup>.

Estes estudos, na zona de diluição elevada, têm colocado ênfase nas alterações estruturais no solvente, provocadas pelas partes polar e apolar do soluto.

## 2.2 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO VOLUME MOLAR PARCIAL

A obtenção de dados relevantes de  $\bar{V}_2^\circ$  depende da determinação de resultados precisos da densidade. Existe actualmente equipamento que permite a determinação desta propriedade com precisão da ordem de  $10^{-6}$  g cm<sup>-3</sup>.

O volume molar aparente,  $\varnothing_v$ , pode ser calculado, através da densidade, pela expressão:

$$\varnothing_v = \frac{1000 (d_1 - d)}{m d d_1} + \frac{M}{d} \quad 2.1.$$



onde,  $d_1$  é a densidade do solvente,  $d$  a densidade da solução,  $m$  a molalidade, e  $M$  a massa molecular do soluto.

Para soluções aquosas diluídas de não-electrólitos, existe uma relação entre  $\Phi_v$  e a molalidade, dada por

$$\Phi_v = \bar{V}_2^\circ + b_v m \quad 2.2.$$

ou seja, a diluição infinita,  $\Phi_v^\circ = \bar{V}_2^\circ$ .

Esta extrapolação linear foi criticada por Franks e Smith<sup>33</sup>, mas em soluções relativamente diluídas ( $m < 0.2 \text{ mol kg}^{-1}$ ) é perfeitamente aplicável, como podemos observar com um exemplo obtido no nosso laboratório, na Fig. 2.1.

Na Fig. 2.2. encontra-se o equipamento utilizado na nossa linha de investigação, para a determinação de densidades, constituído por um densímetro de tubo oscilante, Anton Paar, modelo DMA 60/601.

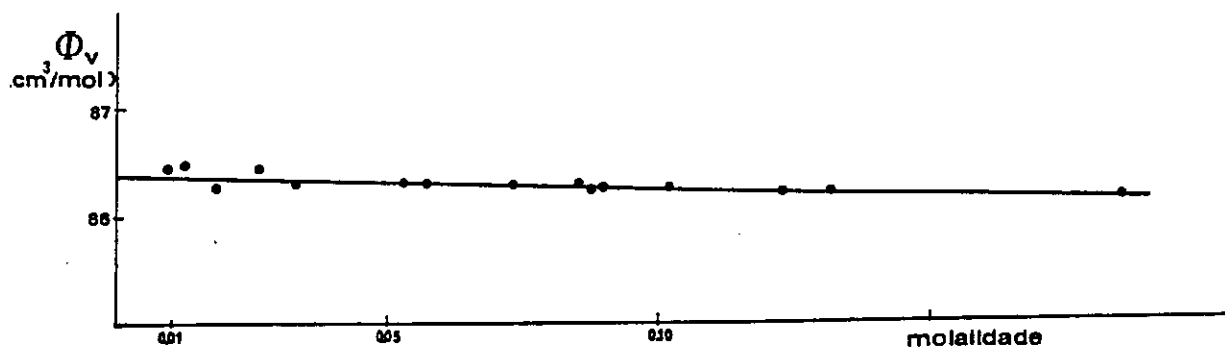


Fig. 2.1- Variação do volume molar aparente com a molalidade do butanol-2, a 25.0 °C



Fig. 2.2- Aparelhiagem para medidas de densidade

### 2.3 INTERPRETAÇÃO ESTRUTURAL

Para podermos compreender, em termos estruturais, o significado de  $\bar{V}_2^\circ$ , temos que analisar primeiro o processo de solução. A introdução de um soluto no solvente não é um fenómeno simples, sendo usualmente dividido em 3 etapas fundamentais:

- 1) criação de uma cavidade no solvente com o tamanho adequado para acomodar o soluto;
- 2) reorganização das moléculas do solvente em torno da cavidade formada;
- 3) introdução do soluto, que interaccua com o solvente.

Na Fig. 2.3. descreve-se este processo de uma forma esquemática.

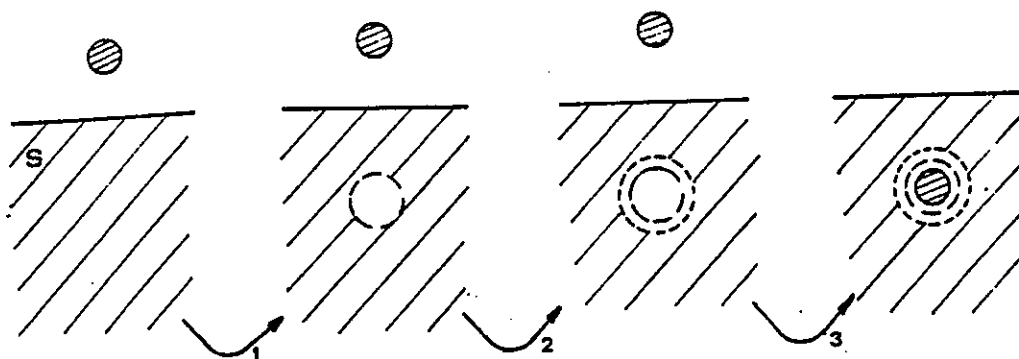


Fig. 2.3- Introdução do soluto, no solvente S

Assim, seguindo este esquema, e considerando que a 2ª etapa tem uma influência diminuta sobre o volume, podemos admitir que  $\bar{V}_2^\circ$  é o resultado de duas contribuições, uma devida ao volume intrínseco ocupado pelo soluto,  $\bar{V}_s$ , e outra devida à interacção deste com o solvente,  $\bar{V}_i$ , ou seja,

$$\bar{V}_2^\circ = \bar{V}_s + \bar{V}_i \quad 2.3.$$

O termo de interacção,  $\bar{V}_i$ , contém a informação estrutural que pretendemos. Para obtermos este dado necessitamos contudo de, por alguma forma, conhecer a contribuição do volume intrínseco para o volume molar parcial a diluição infinita.

Uma das aproximações seguidas foi considerar  $\bar{V}_s$  como sendo o volume molar,  $V_M$ , do soluto<sup>33</sup>. Tal conceito não é correcto, pois  $V_M$  depende do volume da molécula e de um volume vazio, devido ao empacotamento. Esta última parcela é necessariamente diferente no soluto puro e em solução, onde as forças intermoleculares e intramoleculares são distintas.

Høiland e col.<sup>34</sup>, também apontam que o volume molar do soluto não é um estado padrão satisfatório e comparam  $\bar{V}_2^\circ$  com o volume de van der Waals,  $V_w$ , atribuindo a diferença a um volume de vazio, ou seja,

$$\bar{V}_2^\circ = V_w + V_{\text{vazio}} \quad 2.4.$$

Através desta aproximação concluíram que o volume vazio em torno do grupo metilo, CH<sub>3</sub>, é mais elevado que noutros grupos, e que a presença de grupos OH contíguos na cadeia da molécula, contrai este volume. Estes resultados, apesar de estarem no essencial de acordo com as nossas próprias conclusões, como veremos, não invalidam que este também não seja um bom método para interpretar o volume molar parcial.  $V_w$  não é uma aproximação razoável para  $\bar{V}_s$ , e não é fácil interpretar o volume vazio em termos das interações soluto/solvente.

Alguns autores<sup>35</sup> dividem o termo interação em duas contribuições, hidrofóbica e hidrofílica, sem contudo proporem um método para o seu cálculo.

#### 2.4 CÁLCULO DO VOLUME INTRÍNSECO PELA TEORIA DAS PARTÍCULAS EM ESCALA

O método que vem sendo utilizado no nosso grupo de investigação<sup>29,36</sup>, aplicado previamente por Arakawa e col.<sup>37</sup>, no estudo de soluções aquosas diluídas de electrólitos, e por French e Criss<sup>38</sup>, a soluções de não-electrólitos, em vários solventes, é o de estimar  $\bar{V}_s$  fazendo uso da teoria das partículas em escala, desenvolvida por Reiss e col.<sup>39-41</sup>.

Esta teoria, embora desenvolvida para soluções de esferas duras, foi aplicada com sucesso no estudo de propriedades termodinâmicas de transferência, para soluções aquosas<sup>42</sup>, e da hidratação iónica. Recentemente foi utilizada no cálculo do volume e entropia intrínsecos de vários iões de tetralquilamónio, colocando em evidência o efeito da cadeia apolar na estrutura do solvente<sup>43</sup>.

Este método tem a vantagem de permitir o cálculo teórico do volume intrínseco.

Pierotti<sup>44,45</sup>, a partir de um processo de solução semelhante ao

descrito na Fig. 2.3., demonstrou que

$$\bar{V}_2^o = V_c + V_i + \beta RT \quad 2.5.$$

onde  $V_c$  é o volume de cavidade (que vamos identificar com o volume intrínseco),  $V_i$  é o volume de interacção e  $\beta$  é o coeficiente de compressibilidade isotérmica do solvente.

O último termo da equação 2.5. advém da diferença de estados de referência do soluto no estado gasoso e em solução.

Pela teoria das partículas em escala,  $V_c$  pode ser calculado através da expressão:

$$V_c = 2.52 r_2^3 + A r_2^2 + A' r_2 + A'' \quad 2.6.$$

onde  $r_2$  é o raio molecular do soluto, e os coeficientes  $A$ ,  $A'$  e  $A''$  dependem do raio do solvente, do coeficiente de compressibilidade isotérmica deste e da sua densidade. A 25°C, e para soluções aquosas, os valores de  $A$ ,  $A'$  e  $A''$ , são respectivamente, 4.311, 2.188 e 0.639.

Leitão<sup>29</sup> utilizou este método para calcular o volume de interacção de uma série de álcoois e sacarídeos, em solução aquosa.

Para o cálculo do raio da molécula do soluto, utilizaram-se os volumes de van der Waals, por sua vez obtidos através das contribuições de grupos atómicos, dadas por Bondi<sup>46</sup>.

Para todos os compostos estudados verificou-se que  $V_i$  é negativo, reflectindo modificações na estrutura do solvente.

Na Fig. 2.4. encontram-se os resultados obtidos por esta autora, em função do volume de van der Waals.

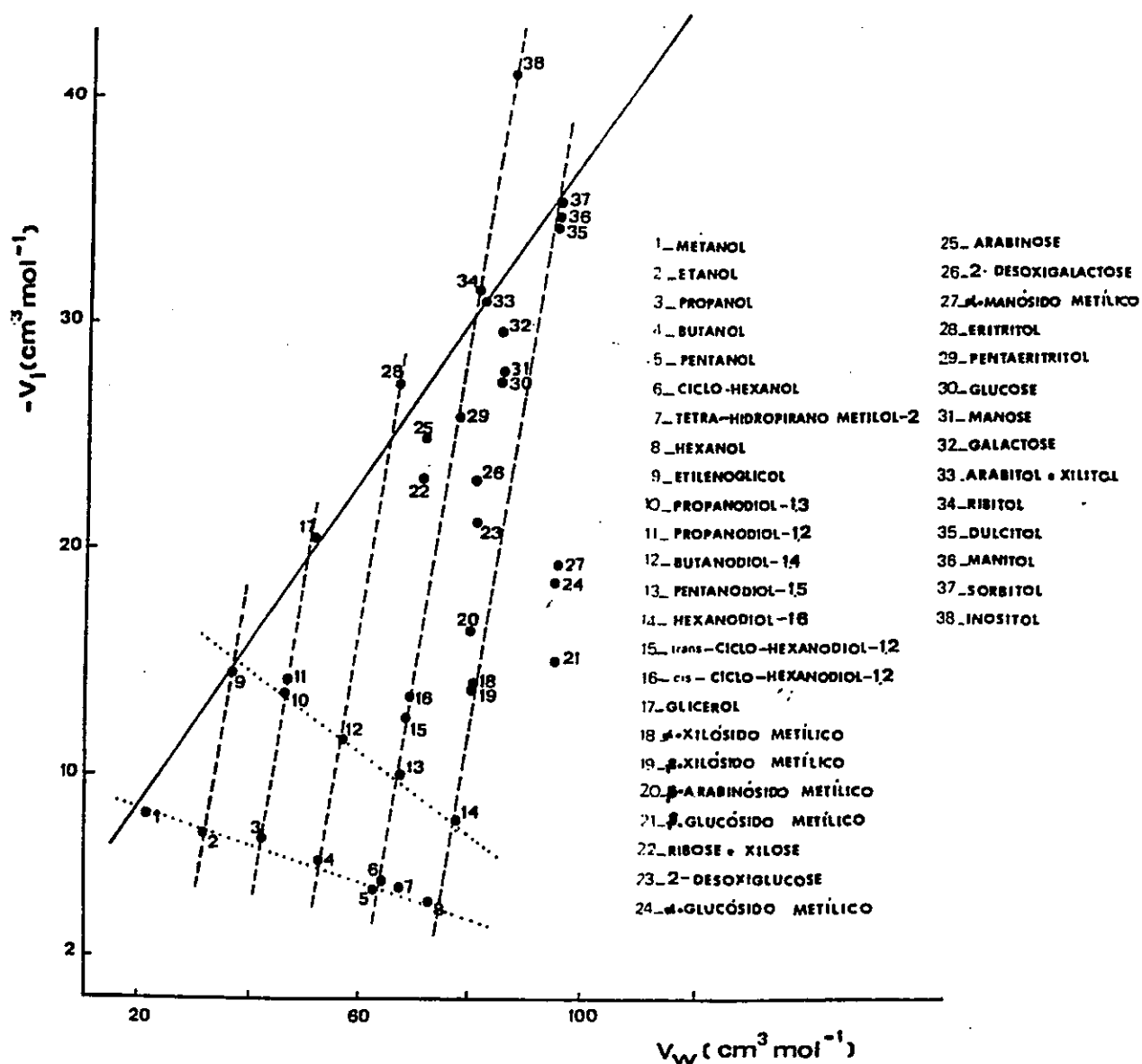


Fig. 2.4 - Volume de interacção de diversos solutos com a água em função dos respectivos volumes de van der Waals. (ref<sup>a</sup>. 29)

Da análise da Fig. 2.4. podem retirar-se duas conclusões principais: a parte apolar do soluto tem um efeito diminuto sobre o volume, embora provoque um aumento deste (diminuição em  $|V_i|$ ), e a parte polar, ou seja o grupo OH, provoca uma contracção do volume de cerca de  $6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Outra conclusão importante é que  $V_i$  depende quase linearmente do número de grupos OH.

O resultado referente à parte apolar está em contradição com outros autores<sup>12,47</sup> que apontam para uma contracção de volume. Segundo esses autores a transferência de um soluto apolar de um solvente não-aquoso para a água, provocaria uma contracção de volume, traduzida num volume molar parcial menor neste solvente. Por outro lado, o conceito tradicional de formação de "icebergs" em torno de solutos apolares, com uma estrutura semelhante ao gelo, não é compatível com este facto.

Alguns autores<sup>9</sup> resolvem esta aparente contradição, admitindo que o aumento de volume devido à estruturação da água é compensado pela diminuição de espaços livres, devido ao preenchimento de cavidades formadas nesta estrutura, por moléculas do soluto.

Contudo, não é correcto retirar conclusões da comparação de  $\bar{V}_2^\circ$  em vários solventes, negligenciando o termo de cavidade. De facto, dada a natureza da estrutura aberta, e baixa compressibilidade da água, os volumes de cavidade são menores neste solvente, relativamente aos solventes não-aquosos<sup>38</sup>, o que poderá justificar os valores de  $\bar{V}_2^\circ$  menores.

O aumento ou diminuição de volume, produzido pela parte apolar do soluto, através da formação de "icebergs", é um facto controverso<sup>35</sup>. Através dos resultados obtidos no nosso laboratório, com base na teoria das partículas em escala, podemos apenas afirmar que a introdução de um grupo apolar na molécula do soluto, contribui positivamente para  $V_i$ , ou seja, provoca uma pequena dilatação. Podemos verificar este facto, através da variação de  $V_i$  para uma série de álcoois, com o mesmo número de grupos OH, mas com crescente volume de van der Waals (ex<sup>o</sup>: monoalcoois).

A contracção provocada pelo grupo OH não pode ser explicada apenas pela presença de fortes ligações de hidrogénio. Com efeito, Bondi<sup>46</sup>, atribui à formação desta ligação uma contracção de volume de cerca de  $1 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ , valor este muito longe dos  $6 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  já referidos. Assim, esta contracção adicional poderá apenas ser explicada pela quebra de ligações entre moléculas de água na esfera de hidratação. Esta quebra deve-se à incompatibilidade da ligação de hidrogénio, altamente direccionada, entre o grupo OH e uma molécula do solvente, e as restantes ligações de hidrogénio existentes no seio deste. Deste modo, o grupo OH comporta-se como um desorganizador de estrutura. Como já vimos atrás, e

considerando um modelo de mistura para a estrutura da água, o grupo OH ao provocar esta quebra de ligações, dá origem a uma estrutura mais densa, ou seja, a uma contracção de volume.

Tendo a parte apolar um efeito diminuto sobre esta propriedade, os efeitos de isomeria na cadeia apolar são também pouco pronunciados, facto apontado por alguns autores<sup>48</sup>. No entanto, Eusébio<sup>49</sup> encontrou valores de  $V_i$  substancialmente diferentes para o hexanol ( $V_i = -3.5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ) e o ciclo-hexanol ( $V_i = -5.2 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ), que não sendo isómeros têm igual número de átomos de carbono, tendo atribuído o facto à diferença de momento dipolar entre estes dois compostos.

Num estudo por nós efectuado sobre esta propriedade, determinou-se  $\bar{V}_2^\circ$  e  $V_i$  para uma série de compostos contendo 4 átomos de carbono e um número variável de grupos OH<sup>50</sup>. Estes valores encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. - Valores experimentais de  $\bar{V}_2^\circ$ , e calculados de  $V_w$  e  $V_i$ , de alguns álcoois, a 25°C

Compostos	$V_w$ ( $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ )	$\bar{V}_2^\circ$ ( $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ )	$-V_i$ ( $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ )
Butanol-1	52.4	86.73	6.1
Butanol-2	52.4	86.44	6.3
<i>i</i> -Butanol	52.4	86.82	6.0
<i>t</i> -Butanol	52.4	87.91	4.9
Butanodiol-1,2	57.0	86.29	13.3
Butanodiol-1,3	57.0	88.33	11.3
Butanodiol-1,4	57.0	88.31	11.3
Butanodiol-2,3	57.0	86.62	13.0
Butanotriol-1,2,4	61.6	86.00	19.8
Eritritol	66.7	86.30	26.9

Pode de facto verificar-se que as diferenças entre os 4 butanois são mínimas, embora o *t*-butanol apresente um volume de interacção mais baixo. Este pode ser explicado pela menor hidratação do grupo OH, que se encontra "protegido" por 3 grupos metilo bastante volumosos.



Mais interessante neste estudo, é o efeito da proximidade dos grupos OH, sobre esta propriedade. Como se pode observar da Tabela 2.1., o butanodiol-1,2 e o butanodiol-2,3, que possuem grupos OH vizinhos, apresentam valores de  $V_i$  semelhantes e, em módulo, mais elevados do que os restantes butanodíeis. Daqui pode concluir-se que a proximidade de grupos OH aumenta a solvatação destes, porque as forças de interacção são mais fortes ou porque, desse modo, existe um maior número de moléculas de água envolvido na hidratação. É necessário o estudo de outras propriedades para confirmar estas suposições.

Como já vimos, o volume é sensível a vários aspectos da hidratação, nomeadamente a natureza polar ou apolar do soluto, momento dipolar e proximidade de grupos polares. É também sensível à conformação do soluto e orientação dos grupos polares<sup>16,29,51</sup>, embora sejam necessários um maior número de dados, para esclarecer este aspecto.

Até agora, a nossa discussão tem colocado ênfase nas alterações de estrutura do solvente, induzidas pelas partes polar e apolar do soluto. Contudo, alguns autores têm procurado explicar os resultados experimentais, de forma alternativa.

Lee<sup>15</sup>, baseado num modelo de mistura de esferas duras, concluiu que a variação de volume que ocorre na transferência do soluto de um solvente não-aquoso, para a água, se deve ao pequeno tamanho das moléculas de água. Este facto permitiria uma maior eficiência de empacotamento das moléculas de solvente, em torno do soluto.

Analogamente, Sakurai<sup>52</sup> investigou esta propriedade para o *t*-butanol em solução aquosa, tendo concluído que o comportamento de  $\bar{V}_2$  pode ser explicado pelo pequeno diâmetro das moléculas de água. Segundo este autor, as alterações de volume podem também ser explicadas pela formação de fortes ligações de hidrogénio soluto/solvente, colocando-se de parte qualquer formação de "icebergs", em torno do soluto.

## 2.5. VOLUME MOLAR PARCIAL EM FUNÇÃO DO VOLUME DE VANDER WAALS

Como acabámos de verificar, é difícil atribuir correctamente um dado valor para o volume intrínseco de um soluto, facto que conduziu muitos autores a interpretar  $\bar{V}_2^\circ$  sem recorrer a este cálculo, nomeadamente estabelecendo equações paramétricas com  $V_w$ .

Terasawa e col.<sup>53</sup> verificaram que o volume molar parcial a diluição infinita se podia correlacionar com o volume de van der Waals, através da equação,

$$\bar{V}_2^\circ = aV_w + b \quad 2.7.$$

onde  $a$  e  $b$  são parâmetros empíricos. A equação 2.7. é aplicável dentro de uma mesma série de compostos. Assim, estes autores obtiveram os seguintes resultados: hidrocarbonetos:  $a = 1.53$ ,  $b = 9.9$ ; álcoois:  $a = 1.56$ ,  $b = 4.5$ , e dialcoois:  $a = 1.58$ ,  $b = -2.3$ . Estes valores definem rectas quase paralelas, de onde se verifica facilmente que a substituição de um grupo apolar, pelo respectivo volume polar, ocasiona uma contracção de volume. Por outro lado estes autores propuseram que os hidrocarbonetos seriam um bom padrão de comparação com os álcoois.

Considerando a expressão 2.4., e admitindo para um dado álcool um volume vazio igual ao de um hidrocarboneto hipotético com o mesmo volume de van der Waals,  $V_{\text{vazio}}^{\text{HC}}$ , então

$$\bar{V}_2^\circ = V_w + V_{\text{vazio}}^{\text{HC}} + V_i \quad 2.8.$$

Desta expressão é possível retirar o valor de  $V_i$  devido ao grupo OH, para os vários álcoois estudados. Os valores assim obtidos são semelhantes aos obtidos por Leitão<sup>29</sup>, para os mesmos compostos, sendo as conclusões retiradas também semelhantes, ou seja, a parte polar destroi a estrutura da água e a parte apolar provoca um aumento de volume.

Edward e Farrel<sup>54</sup>, por outro lado, propuseram uma equação do tipo

$$\bar{V}_2^\circ = 4/3 \pi N(r_w + \Delta)^3 \quad 2.9.$$

onde  $N$  é o número de Avogrado,  $r_w$  é o raio de van der Waals do soluto, e  $\Delta$  é um acréscimo devido ao volume vazio. Representando  $(\bar{V}_2^\circ/V_W)^{1/3}$  em função de  $1/r_w$  é possível calcular  $\Delta$ , através do declive dessa recta. Este é pois um parâmetro ajustável, cujo valor, segundo os autores, é igual a  $0.57 \text{ \AA}$  para compostos apolares e polares.

Esta equação é semelhante à equação obtida por Lee<sup>15</sup>, no seu modelo de mistura de esferas duras, mas para este autor  $\Delta$  não é uma constante pois varia ligeiramente com  $r_w$ , dependendo do tamanho e forma e do empacotamento do solvente puro.

De acordo com os modelos referidos,  $\bar{V}_2^\circ$  é o número de moléculas de água excluídas de um dado volume, por introdução do soluto, multiplicado pelo volume molar da água, como podemos observar na Fig. 2.5.

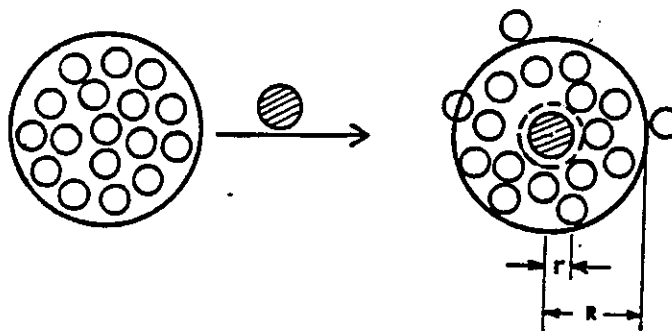


Fig. 2.5 - Representação esquemática do significado físico de  $\bar{V}_2^\circ$ ;  $R \gg r$ ,  $r = r_w + \Delta$ .  
(ref<sup>a</sup> 55)

De modo a obter resultados mais satisfatórios, Edward e col.<sup>56</sup> modificaram a equação 2.9., introduzindo um novo parâmetro,  $\sigma$ , de modo a ter em conta a variação de volume produzida apenas pela parte polar. Desta forma, o volume molar parcial vem dado por:

$$\bar{V}_2^\circ = 4/3 \pi N(r_w + \Delta)^3 - n\sigma \quad 2.10.$$

onde, para além dos símbolos manterem os significados anteriores,  $n$  é o número de grupos polares, e  $\sigma$ , a variação de volume produzida por uma mole de grupos polares.

Estes parâmetros são ajustáveis, tendo os autores concluído que, no caso dos álcoois, é necessário invocar uma contracção de  $5.9 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  por grupo OH, para que os valores de  $\bar{V}_2^\circ$ , assim calculados, estejam de acordo com a experiência.

Desta forma, efeitos de cavidade podem ser incluídos em  $\Delta$ , e o efeito destruidor dos grupos polares em  $\sigma$ , embora não se tenha feito nenhum esforço no sentido de interpretar estes valores em termos estruturais.

Do mesmo modo, não é feita qualquer referência ao efeito que poderão ter nestes parâmetros dados importantes como a orientação dos grupos polares, proximidade destes, etc.

As equações referidas neste subcapítulo têm uma aplicação reduzida, pois fornecem poucas informações estruturais.

## 2.6. VARIAÇÃO DO VOLUME MOLAR PARCIAL COM A TEMPERATURA

Também a variação do volume molar parcial com a temperatura tem sido utilizada para estudar as interacções soluto/solvente. O coeficiente de expansibilidade tem a vantagem de reduzir o efeito do tamanho do soluto pois a variação de volume intrínseco com a temperatura é diminuta, quando comparada com a variação do volume molar parcial a diluição infinita.

Neal e Goring<sup>57</sup> sugeriram que  $d\bar{V}_2^\circ/dT$  seria uma medida do efeito de não-electrólitos sobre a estrutura da água, obtendo-se valores mais elevados para compostos predominantemente hidrofílicos e mais baixos para os hidrofóbicos. Este facto é justificado pelo aumento da estrutura em torno dos solutos hidrofóbicos, cuja expansibilidade é reduzida, à semelhança do gelo. Segundo estes mesmos autores, e como exemplo, o comportamento do butanol-1 é típico de compostos hidrofóbicos: para este composto  $d\bar{V}_2^\circ/dT < dV_M/dT$ , onde o 2º termo da inequação é a variação, com a temperatura, do volume do soluto puro. Por outro lado, o glicerol, devido aos seus três grupos OH, apresenta o comportamento contrário, ou seja, é essencialmente hidrofílico.

A conclusões semelhantes chegou Hepler<sup>58</sup>. De facto, como este autor observou, um aumento de pressão ocasiona um aumento da capacidade calorífica, em soluções desorganizadas, enquanto em soluções organizadas um aumento de pressão origina quebra de estrutura e,

$$\left( \frac{\partial \bar{C}_{P_2}^{\circ}}{\partial P} \right)_T < 0 \quad 2.11.$$

Baseado na relação termodinâmica 2.12. Hepler concluiu que solutos

$$\left( \frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad 2.12.$$

destruidores de estrutura deveriam apresentar  $\partial^2 \bar{V}_2^{\circ} / \partial T^2 < 0$  e os organizadores de estrutura  $\partial^2 \bar{V}_2^{\circ} / \partial T^2 > 0$ . De acordo com estes dados, álcoois em solução, são geralmente organizadores de estrutura.

Existem vários exemplos na literatura com estes estudos<sup>52,59</sup>. Verifica-se que  $d^2 \bar{V}_2^{\circ} / dT^2$  aumenta com o aumento da cadeia carbonada dos álcoois, o que será de esperar se admitirmos a hidratação hidrofóbica devida à parte apolar. Convém no entanto realçar que, por esta aproximação, os hidrocarbonetos gasosos são destruidores de estrutura, o que é contraditório com outros resultados. Ao facto não será estranho a nossa afirmação anterior de que o volume molar parcial a diluição infinita é relativamente insensível à parte apolar.

Usando os mesmos argumentos, Cabani e col.<sup>60</sup> concluíram que, para os álcoois com vários grupos OH, os efeitos não são aditivos, e que os dialcoois com OH próximos apresentam, a baixas temperaturas, coeficientes de expansibilidade maiores do que seria de esperar a partir dos álcoois mono-hídricos, ou seja, estes grupos vizinhos têm um maior efeito destruidor na estrutura da água. Estes resultados estão de acordo com os nossos baseados no cálculo de  $V_i$ , como mostrámos anteriormente.

Estas deduções, baseadas na 1ª e 2ª derivadas de  $\bar{V}_2^{\circ}$  em ordem à temperatura, são contudo muito sensíveis aos erros experimentais e portanto, na nossa opinião, menos seguras do que com base no cálculo de  $V_i$ .

### 3. VISCOSIDADE

## 3.1 INTRODUÇÃO

A viscosidade de um líquido é uma medida da sua resistência ao movimento, causado por forças externas.

Consideremos duas placas A e B separadas pela distância  $y$ , e entre as duas um líquido com várias camadas paralelas, de espessura  $dy$  (Fig. 3.1).

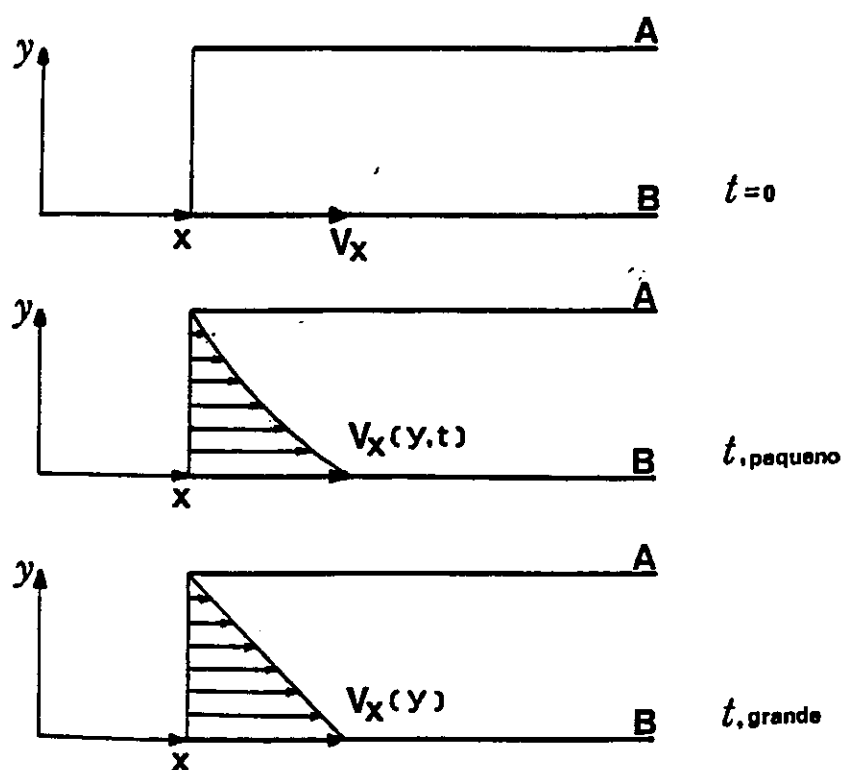


Fig. 3.1 - Movimento de um líquido entre duas placas A e B, com velocidade  $V_x$ , em função do tempo,  $t$ . (ref<sup>a</sup> 61).

Se B é deslocado relativamente a  $x$ , o líquido move-se também, sendo a velocidade dependente da distância  $y$ , e do tempo. O movimento é transmitido por um plano ao plano seguinte.

De acordo com a lei de viscosidade de Newton, a tensão de corte necessária para mover duas camadas de líquido de área unitária,

localizadas à distância  $dy$  uma da outra, na direcção  $x$ , e com a velocidade relativa  $dV_x$  é:

$$\tau = \eta \frac{dV_x}{dy} \quad 3.1.$$

onde  $\eta$  é uma constante, a viscosidade absoluta,  $\tau$  a tensão de corte e  $dV_x/dy$  o gradiente de velocidade na direcção perpendicular à deslocação do fluido.

Outro conceito importante é o de viscosidade relativa,  $\eta_r$ , dada por

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_1} \quad 3.2.$$

onde  $\eta$  é a viscosidade de uma dada solução e  $\eta_1$  a viscosidade do solvente. Este conceito é importante, sobretudo no estudo de soluções diluídas, como veremos.

A viscosidade de um líquido, sendo uma medida da sua resistência ao movimento, depende das interacções ao nível molecular, ou seja, da sua estrutura.

Actualmente não existe uma teoria molecular que possa justificar a viscosidade de soluções, contrariamente aos gases mais simples, pelo que o recurso a equações semi-empíricas, como as que abordaremos neste capítulo, é o método mais adequado para o estudo destas soluções.

### 3.2. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA VISCOSIDADE

Para o tipo de soluções em que estamos interessados, o método mais adequado para a determinação da viscosidade, é o do viscosímetro capilar.

Na Fig. 3.2., encontra-se um vaso viscosimétrico do tipo Ubbelohde, geralmente associado a um sistema de detecção fotoeléctrico<sup>62</sup>, ou outro, dos tempos de escoamento.



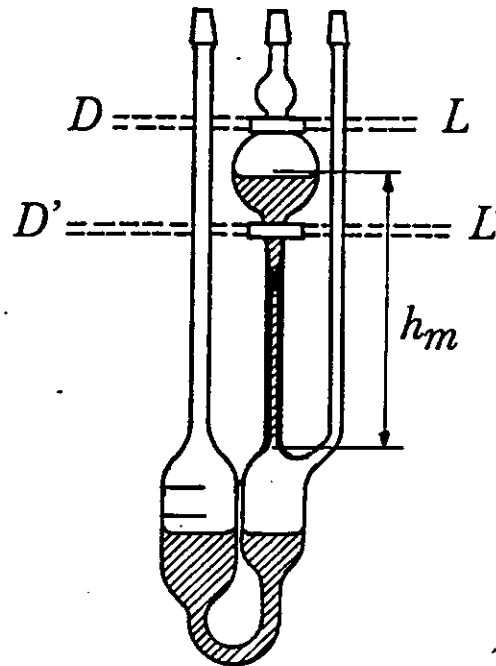


Fig. 3.2 - Viscosímetro de Ubbelohde; D e D', fotodiodos; L e L' lâmpadas;  $h_m$ , altura média da coluna de líquido (ref<sup>a</sup> 63).

Um viscosímetro capilar como o da Fig. 3.2., é constituído por um reservatório para o fluido, um capilar de dimensões conhecidas, um sistema para determinar os tempos de escoamento, e uma unidade para controlo de temperatura.

Em condições de escoamento apenas por acção da gravidade, a viscosidade é dada pela equação de Poiseuille:

$$\eta = \frac{\pi R^4 h_m g d t}{8 V L} \quad 3.3.$$

onde R é o raio do capilar, e L o seu comprimento, t o tempo de escoamento do volume V de líquido através do capilar, d é a densidade do líquido,  $h_m$  a altura média da coluna deste, e g a aceleração da gravidade.

Para a viscosidade relativa virá, obviamente,

$$\eta_r = \frac{d t}{d_1 t_1} \tag{3.4.}$$

onde  $d_1$  e  $t_1$  são a densidade e o tempo de escoamento do solvente, e  $d$  e  $t$  os respectivos valores para a solução.

Esta equação é válida para um líquido Newtoniano incompressível, e quando o fluxo é não turbulento, paralelo às paredes do capilar e sem aderências a estas.

Podem contudo existir algumas correcções a aplicar à equação 3.4., dependendo do viscosímetro usado, que é contudo objecto de calibração<sup>64</sup>. Não vamos aqui desenvolver esse aspecto.

Na Fig. 3.3. encontra-se o equipamento para medidas de viscosidade AVS 440 da Schott Geräte, que permite a contagem electrónica dos tempos de escoamento, e a detecção destes por um método fotoeléctrico ou por condutividade térmica.

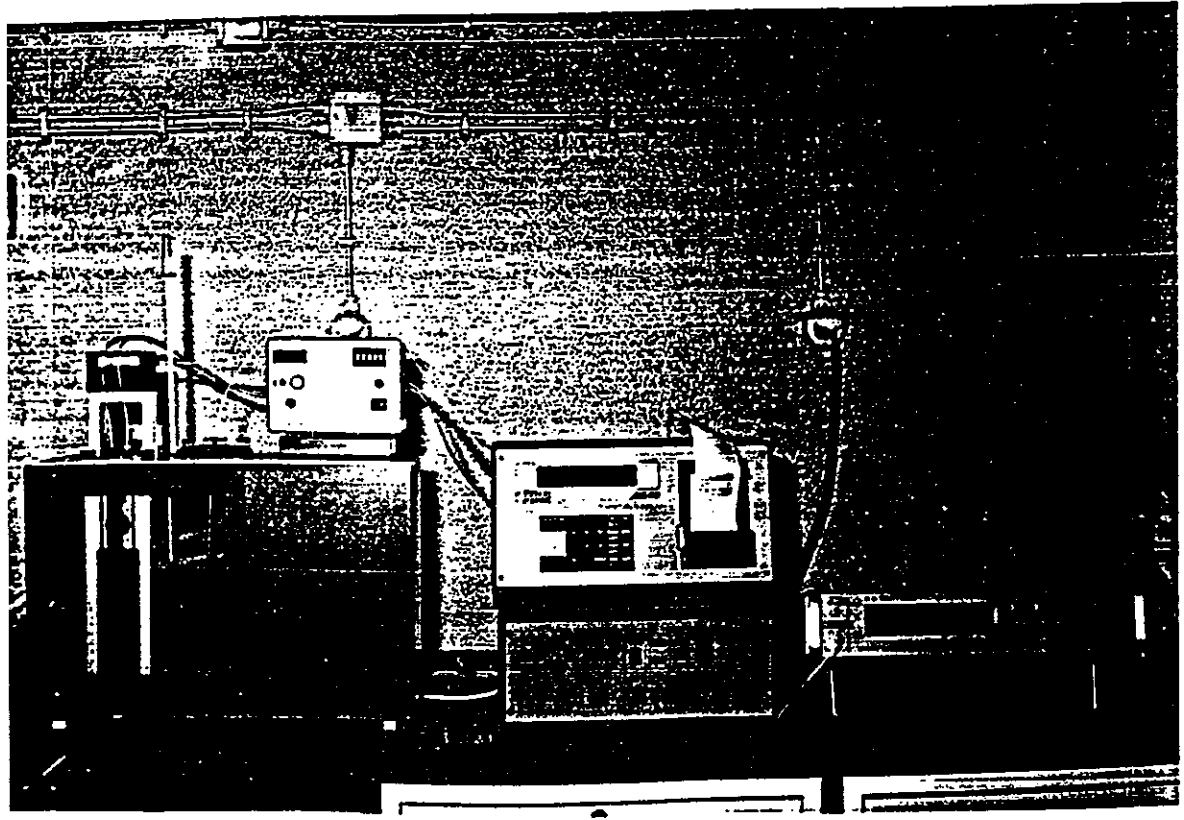


Fig. 3.3 - Aparelhagem para medidas da viscosidade.

### 3.3. COEFICIENTE B, DE JONES E DOLE

A viscosidade relativa de uma solução diluída pode relacionar-se com a concentração, através da expressão:

$$\eta_r = 1 + A c^{1/2} + Bc \quad 3.5.$$

conhecida como equação de Jones e Dole<sup>65</sup>, e onde  $c$  é a concentração molar,  $A$  é uma constante e  $B$  é o coeficiente de Jones e Dole, também constante para uma dada pressão e temperatura.

O parâmetro  $A$  da equação 3.5. depende apenas das interacções iónicas soluto/soluto e assim, para uma solução de não-electrólito, a equação 3.5. pode escrever-se:

$$\eta_r = 1 + Bc \quad 3.6.$$

Representando  $\eta_r - 1$  em função da concentração,  $c$ ,  $B$  é dado pelo declive da recta obtida.

Na Fig. 3.4. encontram-se, como exemplo, algumas curvas deste tipo.

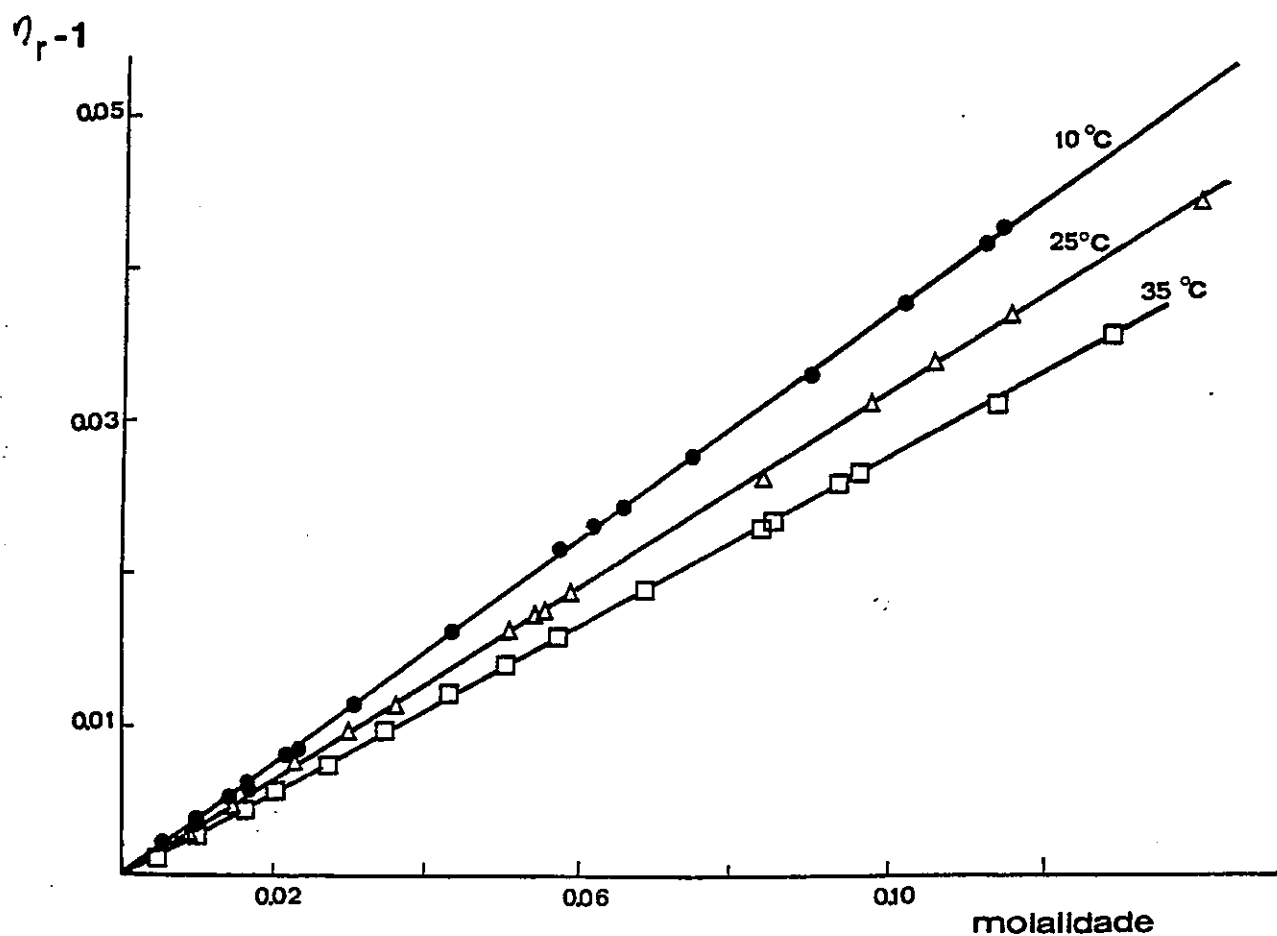


Fig. 3.4 - Viscosidade relativa em função da concentração, para soluções aquosas diluídas de butanodiol - 1,4, a 10, 25 e 35°C.

O coeficiente B é um parâmetro empírico, que encontra justificação ao nível estrutural, como veremos, e que resulta das interações soluto/solvente.

Geralmente admite-se que B é o resultado de várias contribuições<sup>66</sup>, nomeadamente:

- a) tamanho e forma do soluto
- b) efeitos de solvatação
- c) efeitos estruturais

Verifica-se que as soluções aquosas, contendo solutos mistos,

apresentam sempre valores de B positivos, o que, em parte, traduz o efeito organizador destes solutos na estrutura da água. Este resultado foi encontrado para soluções aquosas de álcoois<sup>26,67-69</sup>, sacarídeos<sup>26,29</sup>, sais de tetralquilamónio<sup>70,71</sup>, e outros, em que a parte apolar é predominante.

### 3.4. INTERPRETAÇÃO ESTRUTURAL

Em termos estruturais podemos considerar o valor de B como o resultado de duas contribuições: uma física, que depende da forma e tamanho do soluto (termo hidrodinâmico), e uma química, que depende da quebra de ligações intermoleculares durante o fluxo viscoso, e que reflecte as interacções soluto/solvente (termo de interacção). Assim podemos considerar:

$$B = B_h + B_i \quad 3.7.$$

Desta forma, e do mesmo modo que anteriormente para o volume molar parcial a diluição infinita, para obtermos o termo de interacção temos de calcular primeiro o termo hidrodinâmico,  $B_h$ .

Einstein<sup>72</sup>, deduziu uma expressão para a viscosidade relativa de uma suspensão de partículas esféricas, num meio considerado como um contínuo. Segundo este autor:

$$\eta_r = 1 + 0.0025 V_h c \quad 3.8.$$

onde  $V_h$  é o volume molar destas partículas, ou volume hidrodinâmico, em  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ .

De uma forma mais geral podemos escrever:

$$\eta_r = 1 + v V_h c \times 10^{-3} \quad 3.9.$$

onde  $v$  é um parâmetro que depende da forma do soluto, é igual a 2.5 para a forma esférica, e superior para outras formas. Simha<sup>73</sup> calculou  $v$  para

elipsóides oblatos (forma de disco) e prólatos (forma alongada), existindo valores tabelados<sup>74</sup> para várias relações axiais, obtidos com base na aplicação das equações definidas por Simha.

Esta equação só é razoável para solutos com dimensões muito superiores às do solvente, o que, em todo o caso, parece verificar-se para a maioria dos solutos em água.

Várias aproximações têm sido seguidas para interpretar estruturalmente os resultados de B. Assim, alguns autores<sup>75,76</sup>, consideraram a relação  $B/\bar{V}_2^\circ$  como indicadora da existência ou não de hidratação. Se o quociente fosse superior a 0.0025 haveria hidratação e sendo menor, tal não aconteceria. Implicitamente, este raciocínio admite que o volume hidrodinâmico é dado pelo volume molar parcial a diluição infinita, e o termo hidrodinâmico pela equação de Einstein, considerando-se os solutos esféricos. No entanto, os solutos podem afastar-se desta forma, pelo que as conclusões retiradas poderão induzir em erros.

Desnoyer e Perron<sup>70</sup>, e Miyajima e col<sup>77</sup>, consideraram que os solutos em que  $B - 0.0025 \bar{V}_2^\circ > 0$ , são organizadores de estrutura, e verificando-se o contrário, são destruidores de estrutura.

Baseados neste raciocínio, Miyajima e col<sup>77</sup> estudaram o efeito de vários ácidos carboxílicos na estrutura da água, tendo concluído que a parte apolar induz organização de estrutura da água, e o grupo COOH, produz uma quebra de ligações de hidrogénio, uma vez que a orientação deste grupo não se ajusta à estrutura tetraédrica da água. Estes dois efeitos contrários, segundo os autores, compensam-se no ácido acético, CH<sub>3</sub>COOH, enquanto o ácido fórmico é claramente destruidor de estrutura, com  $B - 0.0025 \bar{V}_2^\circ = -0.052$  e o ácido butanóico organizador de estrutura, pois  $B - 0.0025 \bar{V}_2^\circ = 0.035$ .

Como teremos ocasião de demonstrar,  $\bar{V}_2^\circ$  não é a melhor aproximação para o volume hidrodinâmico.

Por outro lado, Kaulgud e col<sup>78</sup> consideram, como volume hidrodinâmico do soluto, o volume de van der Waals,  $V_w$ , no estudo que efectuaram sobre a viscosidade de soluções aquosas diluídas de aminas.

Assim, segundo estes autores,

$$B_i = B - v V_w \quad 3.10.$$

Com base nesta equação, Kaulgud e col encontraram grandes diferenças no valor de  $B_i$  entre aminas isoméricas, como a *n*-butilamina e *t*-butilamina, sugerindo que a configuração da parte apolar pode ter uma grande influência na estrutura da água.

Comparando as aminas estudadas com os álcoois estruturalmente semelhantes, concluíram que os grupos OH e NH<sub>2</sub> têm um efeito similar de destruição da estrutura da água, sendo inclusivé semelhantes os valores de  $B_i$  para os vários compostos.

De novo, e por maior ordem de razões,  $V_w$  deverá ser muito diferente do volume hidrodinâmico, pois não considera a entidade cinética solvatada, nem sequer o volume vazio que sempre existe devido ao próprio empacotamento das moléculas.

Um método completamente diferente, que vem sendo seguido no nosso grupo, com ligeiras modificações, é o de estimar o volume hidrodinâmico através da teoria das partículas em escala<sup>29,79</sup>.

Leitão<sup>29</sup> identificou  $V_h$  com  $\bar{V}_2^\circ$  e com o volume de cavidade,  $V_c$ , calculado pela teoria das partículas em escala, concluindo que os resultados de  $B_i$ , embora diferentes, seguem aproximadamente a mesma relação entre compostos.

Os resultados obtidos indicam que, contrariamente ao volume molar parcial, esta propriedade é sensível tanto à parte polar como à parte apolar do soluto, sendo por isso um método mais completo para estudar o efeito do soluto sobre a estrutura da água.

A parte apolar do soluto provoca um aumento em  $B_i$ , enquanto a parte polar provoca um decréscimo nesta propriedade, o que está de acordo com o efeito destes grupos sobre a estrutura da água, deduzido por outros métodos.

Verifica-se também que esta propriedade é sensível à conformação e orientação dos grupos OH do soluto.

De facto, para as hexoses estudadas, a ordem de valores de  $B_i$  é: glucose > galactose > manose. O número de grupos em posição equatorial segue a mesma ordem. Assim, verifica-se que os grupos em posição equatorial relativamente ao anel, ocasionam uma menor perturbação na estrutura da água, do que os grupos axiais.

No sentido de tentar esclarecer alguns dos aspectos já aqui focados, foi afectuado um estudo sobre a viscosidade de soluções aquosas diluídas

de compostos com 4 átomos de carbono, e número variável de grupos OH<sup>50</sup>.

Para o cálculo do volume hidrodinâmico, considerou-se a soma de dois termos: o volume de uma cavidade criada no solvente para acomodar o soluto,  $V_c$ , que pode ser calculado através da teoria das partículas em escala, e um volume de interacção  $V_i$ .

Então podemos escrever:

$$V_h = V_c + V_i \quad 3.11.$$

A partir da equação 3.11., considerando as equações 3.7. e 2.5., e admitindo que o termo hidrodinâmico é dado pela equação de Einstein-Simha (eq. 3.9.), obtemos:

$$B_i = B - \nu (\bar{V}_2^\circ - \beta R T) \quad 3.12.$$

Assim, a identificação de  $V_h$  com  $\bar{V}_2^\circ$  é possível, se o termo  $\beta R T$  for desprezável.

No entanto, se algumas moléculas de água acompanharem o soluto, durante o fluxo viscoso, a entidade cinética é ligeiramente maior. Deste modo, o volume de cavidade deve ser recalculado a partir de um volume de van der Waals dado por:

$$V_{w,h} = V_w + n_1 V_1 \quad 3.13.$$

onde  $V_1 = 6.61 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , ou seja o volume de uma mole de moléculas de água, calculado a partir do seu diâmetro molecular, e  $n_1$  é o número de moléculas de água ligadas ao soluto.

Então, a equação 3.12. virá:

$$B_i = B - \nu (V_{c,h} + V_i) \quad 3.14.$$

onde  $V_{c,h}$  é o volume de cavidade calculado a partir do raio de van der Waals da entidade cinética, cujo volume é dado pela equação 3.13.

Os dados de  $V_i$  utilizados, encontram-se atrás na tabela 2.1.

De acordo com estudos anteriores de várias propriedades, vidé cap. 1,



é razoável considerar, na aplicação da equação 3.13., que existe uma molécula de água fortemente ligada, por grupo OH.

Na tabela 3.1. encontram-se os valores de B e  $B_i$ , para os vários compostos estudados. O valor de  $B_i$  para o eritritol foi recalculado a partir de um resultado anterior<sup>29</sup>.

Os parâmetros  $v$  da equação 3.14. encontram-se tabelados<sup>74</sup> para as formas de elipsóides oblatos e prolatos, e para várias relações axiais. Estas foram calculadas, para os compostos estudados, a partir de fotografias de modelos atômicos em escala.

Na Fig. 3.5. encontra-se um desses modelos.

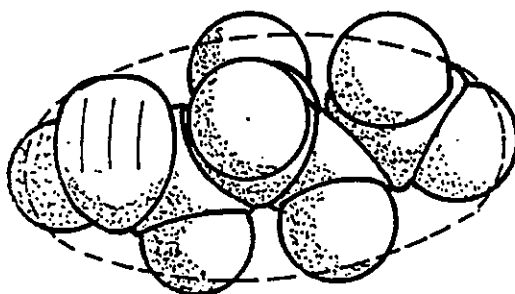


Fig. 3.5 - Reprodução de um modelo em escala 'CPK', do butanol-1.

Tabela 3.1. - Valores de B e  $B_i$ , para vários compostos, a 25°C.

Composto	B (kg mol <sup>-1</sup> )	$B_i$ (kg mol <sup>-1</sup> )
Butanol-1	0.316	0.040
Butanol-2	0.342	0.085
i-Butanol	0.319	0.075
t-Butanol	0.380	0.139
Butanodiol-1,2	0.330	0.025
Butanodiol-1,3	0.324	0.020
Butanodiol-1,4	0.308	-0.007
Butanodiol-2,3	0.339	0.074
Butanotriol-1,2,4	0.305	-0.022
Eritritol	0.312	-0.047

Na tabela 3.2., encontram-se os parâmetros físicos utilizados no cálculo do termo de interacção  $B_i$ .

Tabela 3.2. - Parâmetros físicos necessários para o cálculo do termo de interacção,  $B_i$ .

Composto	Forma*	Relação axial	$\nu$
Butanol-1	e.pro.	2.05	2.90
Butanol-2	e.pro.	1,67	2.71
<i>i</i> -Butanol	e.obl.	1.24	2.56
<i>t</i> -Butanol	esfera	1.00	2.50
Butanodiol-1,2	e.pro.	2.01	2.94
Butanodiol-1,3	e.pro.	1.92	2.87
Butanodiol-1,4	e.pro.	2.14	2.98
Butanodiol-2,3	e.obl.	1.21	2.54
Butanotriol-1,2,4	e.pro.	2.00	2.89
Eritritol	e.pro.	2.08	2.94

\* e.pro.: elipsóide prolato; e.obl.: elipsóide oblato

Da análise dos resultados pode concluir-se que praticamente todos os compostos apresentam  $B_i$  positivo, excepto o butanotriol e o butanotetrol (eritritol) onde o efeito dos grupos OH se sobrepõe claramente ao da parte apolar.

Provavelmente, a contribuição negativa do grupo OH, para  $B_i$ , deve-se ao carácter direccionado das ligações de hidrogénio entre este grupo e as moléculas de água, como já havíamos referido antes. A incompatibilidade entre estas ligações e a rede tetraédrica no seio da água, leva à quebra de ligações entre as moléculas de água vizinhas, aumentando a fluidez deste solvente, ou seja, contribuindo negativamente para  $B_i$ .

Podem observar-se diferenças significativas entre as várias formas isoméricas do butanol, variando  $B_i$  desde 0,040 no butanol-1 até 0,139 no *t*-butanol. Tal deve-se ao facto de o grupo OH no carbono terminal apresentar uma zona de hidratação maior do que no carbono terciário, onde se encontra rodeado por três grupos metilo, como podemos observar, de forma esquemática, na Fig. 3.6. Estes resultados estão de acordo com o que havíamos admitido para a análise de  $V_i$ .

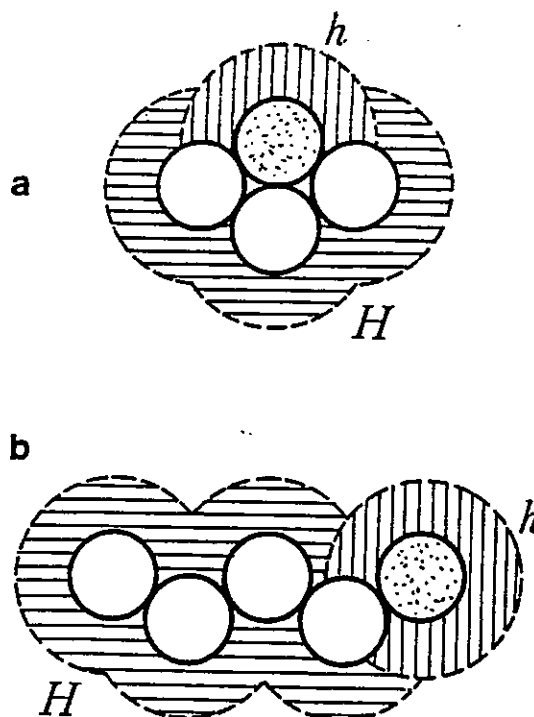


Fig. 3.6 - Esquema mostrando as zonas de hidratação hibrofóbica (H) e hidrofílica (h), no a) *t*-butanol, b) butanol-1.

De acordo com esta interpretação o *i*-butanol e butanol-2 são casos intermédios, o que se verifica de facto nos valores de  $B_i$ .

Um resultado semelhante foi assinalado previamente por Alexander e col<sup>69</sup>, embora estes autores não tenham calculado a parcela de interacção, nem apresentado qualquer justificação em termos estruturais.

Entre os quatro butanodíolis estudados observam-se diferenças importantes, que podemos atribuir ao efeito da proximidade dos grupos OH.

Verifica-se que, quando os dois grupos OH estão em carbonos vizinhos,  $B_i$  é mais elevado.

Assim, a ordem de valores de  $B_i$  é a seguinte: butanodiol-2,3 > butanodiol-1,2 > butanodiol-1,3 > butanodiol-1,4, devido à proximidade dos grupos, e à posição do grupo OH na cadeia carbonada.

Estes resultados aparentemente contradizem os obtidos para  $V_i$ , uma vez que, para um valor mais elevado de  $B_i$ , corresponde um volume de interacção mais negativo. Na realidade, se  $V_i$  é mais negativo seria de supor que  $B_i$  fosse também menor, devido ao efeito destruidor dos grupos OH, sobre a estrutura da água.

Este resultado, de certo modo inesperado, pode ser explicado se admitirmos que ocorre quebra de ligações entre o soluto e o solvente, durante o fluxo viscoso.

Recordando o que foi explanado no capítulo 1., é de admitir que exista mais do que uma molécula de água ligada ao grupo OH, por ligação de hidrogénio, devido ao efeito cooperativo destas ligações. Existem, nesse aspecto, algumas evidências experimentais, nomeadamente por RMN<sup>28</sup>.

Por outro lado, durante o fluxo viscoso algumas dessas moléculas não acompanham o soluto, havendo quebra de ligações, o que dá origem a um aumento de  $B_i$ .

Assim, mais uma vez, podemos concluir que os dois grupos OH contíguos aumentam a hidratação, mas estas ligações formadas, sendo fracas, quebram durante o fluxo viscoso.

Estas conclusões são concordantes com os resultados obtidos por outras vias, nomeadamente, pela análise do efeito de vários dialcoois na temperatura de máxima densidade de água<sup>80</sup> e pelo estudo microcalorimétrico de vários butanodios em solução<sup>81</sup>, onde se conclui que a proximidade de grupos OH aumenta a sua capacidade para perturbar a estrutura da água.

### 3.5. VARIAÇÃO DE B COM A TEMPERATURA

Segundo alguns autores<sup>82,83</sup>, o sinal de  $dB/dT$  é um critério mais geral e seguro do que B, para medir o efeito do soluto na estrutura do solvente. Em parte, isso deve-se ao facto de o termo hidrodinâmico não variar significativamente com a temperatura, o que reduz o efeito de tamanho do soluto.

Tsangaris e Martin<sup>82</sup>, em 1965, classificam 12 aminoácidos em organizadores ou destruidores de estrutura com base neste critério.

Seguindo o raciocínio de Kaminsky<sup>84</sup> o sinal de  $dB/dT < 0$  indicaria um soluto organizador de estrutura, pois a elevação de temperatura provocaria uma destruição desta, e então  $\eta$  decresceria mais do que  $\eta_1$ . O contrário se aplica aos solutos desorganizadores.

Miyajima e col<sup>26</sup> designaram a glucose, maltose e maltotriose como organizadores de estrutura com base no valor positivo de B e no sinal negativo de  $dB/dT$ .

Segundo outros investigadores<sup>85</sup>, também o sinal de  $dB/dT$  em função de T, ou seja,  $d^2B/dT^2$ , é um bom indicador acerca do tipo de hidratação. Um valor de  $d^2B/dT^2 > 0$  significaria que a perda de água devido ao aumento de temperatura seria maior a temperaturas baixas, e logo, que as forças de interacção seriam fracas. Por outro lado,  $d^2B/dT^2 < 0$  indicaria a existência de moléculas de água fortemente ligadas ao soluto.

Convém no entanto sublinhar que o valor absoluto de  $d^2B/dT^2$ , sendo o resultado de uma 2ª derivada, é grandemente afectado pelos erros experimentais. Porém, qualitativamente, é possível obter o sinal desta propriedade através da concavidade do gráfico de B em função de T, embora este resultado continue a não ser totalmente seguro. Na Fig. 3.7. podemos observar a representação de B em função de T, para dois compostos com comportamento distinto.

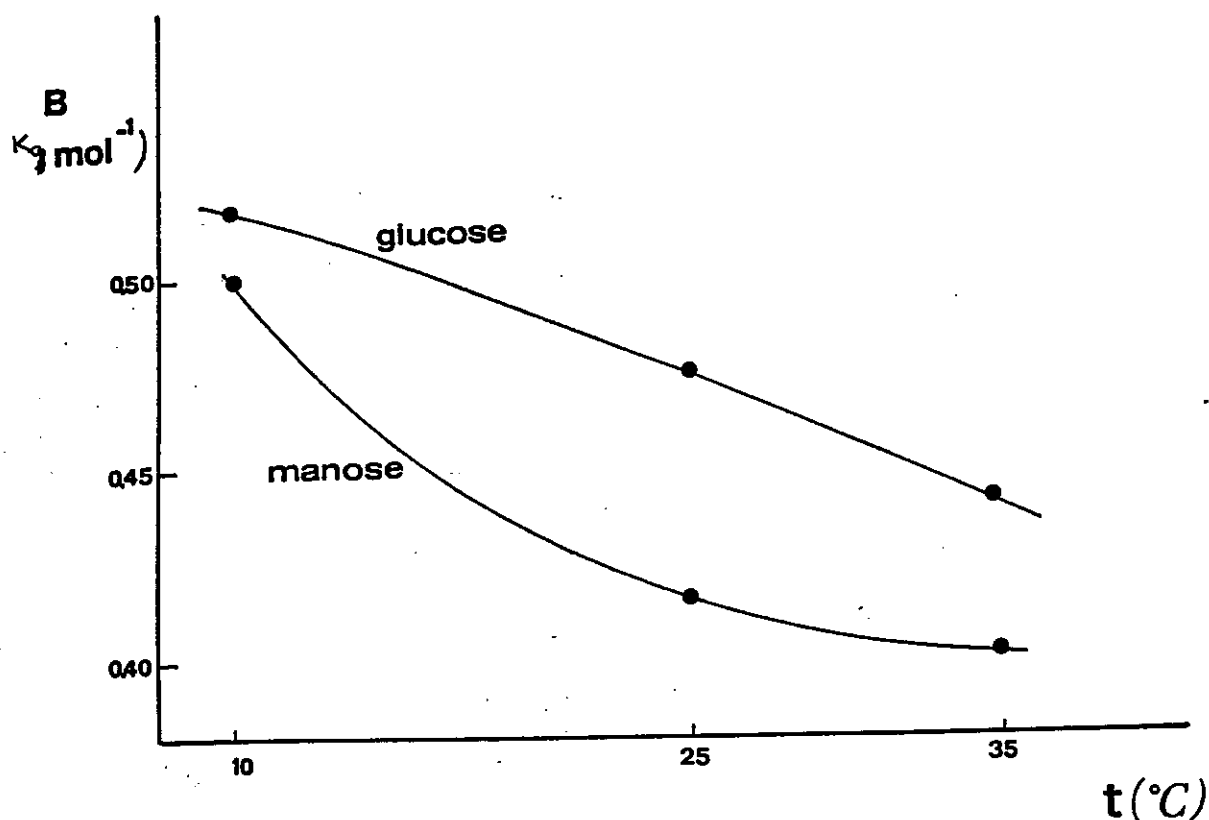


Fig. 3.7 - Variação do coeficiente  $B$ , com a temperatura, da manose ( $d^2B/dT^2 > 0$ ) e da glucose ( $d^2B/dT^2 < 0$ ). (ref.<sup>a</sup> 29)

### 3.6. FUNÇÕES TERMODINÂMICAS DE ACTIVAÇÃO DO FLUXO VISCOSO

Vimos atrás como, de uma forma qualitativa, se podem extrair algumas conclusões a partir da variação de  $B$  com a temperatura. No entanto, o enquadramento desta variação numa teoria de líquidos e soluções surgiu com os trabalhos de Andrade<sup>86</sup> por um lado, e

Hildebrand<sup>87</sup>, posteriormente.

Contudo, a teoria com mais impacto não só em estudos de viscosidade, mas noutras áreas de química, sobretudo em cinética química, foi a teoria da velocidade absoluta de reacção, proposta na década de 30 por Eyring e col<sup>88</sup>. Esta teoria foi aplicada por Eyring<sup>89</sup> ao escoamento viscoso, sendo este visualizado como a passagem de moléculas de um estado inicial, para cavidades vizinhas formadas no líquido, através de um estado activado. Segundo Eyring:

$$\Delta G^\ddagger = R T \ln \frac{\eta V}{h N} \quad 3.15.$$

onde,  $\Delta G^\ddagger$  é a energia de Gibbs de activação do fluxo viscoso,  $h$  a constante de Planck,  $N$  o número de Avogrado e  $V$  o volume molar.

De outra forma, e introduzindo a equação de Jones e Dole (eq. 3.6.), Nightingale e col<sup>90</sup> chegaram à relação:

$$\Delta G^\ddagger = R T \ln \frac{(1 + Bm)}{h N} V_{1,2} \quad 3.16.$$

onde  $V_{1,2}$  é o volume molar de uma solução de molalidade  $m$ .

De igual modo, para a entalpia:

$$\Delta H^\ddagger = R \frac{d \ln \eta_1}{d \left( \frac{1}{T} \right)} + \frac{R}{1 + Bm} \frac{d(1 + Bm)}{d \left( \frac{1}{T} \right)} \quad 3.17.$$

sendo a primeira parcela a entalpia de activação do solvente puro,  $\Delta \bar{H}_1^\ddagger$ .

Pela relação  $T\Delta S^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger$ , pode também calcular-se a entropia de activação do fluxo viscoso.

Qualquer destas funções pode exprimir-se em função das quantidades molares parciais dos respectivos componentes, ou seja, por exemplo:

$$\Delta G^\ddagger = x_1 \Delta \bar{\mu}_1^{\circ\ddagger} + x_2 \Delta \bar{\mu}_2^{\circ\ddagger} \quad 3.18.$$

onde  $\Delta \bar{\mu}_2^{o\neq}$  é a diferença de potencial químico do soluto no estado inicial e activado, e  $\Delta \bar{\mu}_1^{o\neq}$  o valor respectivo para o solvente.

Qualquer das funções termodinâmicas de activação encontra relação com o efeito do soluto no solvente.

Leitão<sup>29</sup> observou que para todos os álcoois e sacarídeos que estudou, os valores de  $\Delta \bar{\mu}_2^{o\neq}$  eram largamente superiores ao da água, o que indica que o estado activado é menos favorável, por introdução do soluto no solvente.

O termo  $\Delta \bar{\mu}_2^{o\neq}$  inclui contribuições do movimento do soluto, e quaisquer alterações na estrutura do solvente.

No âmbito do nosso trabalho sobre soluções aquosas diluídas de álcoois, estudámos a viscosidade a três temperaturas, para os compostos butanodiol-1,3 e butanodiol-1,4.

Com base nas equações 3.15. e 3.18. foram calculadas as funções termodinâmicas de activação do fluxo viscoso, que apresentamos na tabela 3.3.

Podemos verificar que  $\Delta \bar{\mu}_2^{o\neq}$ ,  $\Delta \bar{H}_2^{o\neq}$ ,  $\Delta \bar{S}_2^{o\neq}$  são positivos a todas as temperaturas e mais elevados que os respectivos valores para o solvente, que se encontram na tabela 3.4.

Tabela 3.3. – Valores de B, e das funções termodinâmicas de activação do fluxo viscoso do Butanodiol-1,3 e do Butanodiol-1,4, a várias temperaturas.

Composto	t (°C)	B (kg mol <sup>-1</sup> )	$\Delta \bar{\mu}_2^{o\neq}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta \bar{H}_2^{o\neq}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta \bar{S}_2^{o\neq}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Butanodiol-1,3	10	0.286	67.4	185	416
	25	0.324	62.4	156	313
	35	0.293	59.5	128	223
Butanodiol-1,4	10	0.370	65.9	200	473
	25	0.308	60.2	138	261
	35	0.284	58.4	89	98



Tabela 3.4. - Funções termodinâmicas de activação do fluxo viscoso, para a água, a várias temperaturas.

t (°C)	$\Delta\bar{\mu}_1^{o\neq}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{H}_1^{o\neq}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{S}_1^{o\neq}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
10	9.6	19.1	33.7
25	9.2	16.6	24.8
35	8.9	15.3	20.7

Da análise das tabelas 3.3. e 3.4. pode concluir-se que no escoamento viscoso de soluções de butanodiol-1,3 e butanodiol-1,4 há quebra de um maior número de ligações intermoleculares, relativamente ao solvente puro.

$\Delta\bar{H}_2^{o\neq}$  e  $\Delta\bar{S}_2^{o\neq}$  diminuem significativamente com o aumento da temperatura, para os dois compostos, o que não é inesperado pois, a temperaturas mais elevadas, e devido à agitação térmica, o estado inicial já é mais desorganizado, o que conduz a  $\Delta\bar{H}_2^{o\neq}$  e  $\Delta\bar{S}_2^{o\neq}$  menores.

Estas duas propriedades variam no mesmo sentido com a temperatura, pelo que a variação de  $\Delta\bar{\mu}_2^{o\neq}$  não é tão significativa.

As diferenças entre o butanodiol-1,3 e o butanodiol-1,4 são pouco relevantes, devido à grande semelhança dos compostos. Contudo pode verificar-se que a variação de  $\Delta\bar{H}_2^{o\neq}$  e  $\Delta\bar{S}_2^{o\neq}$ , com a temperatura, é mais acentuada para o butanodiol-1,4.

Este facto pode ser explicado pela posição dos dois grupos OH em carbonos terminais, com zonas de hidratação superiores, ou seja, influenciando mais a estrutura da água. Assim, a temperaturas mais elevadas, este efeito marca a diferença entre os dois compostos, pois para o butanodiol-1,4 o estado inicial é mais desorganizado.

Mais útil é a comparação com um composto que apresente um balanço parte polar/parte apolar, completamente diferente, como o inositol.

Este composto, com 6 grupos OH, um por cada átomo de carbono da cadeia cíclica, apresenta valores de  $\Delta\bar{S}_2^{o\neq}$  menores que a própria água<sup>49</sup>, o que indicaria que o inositol mantém algumas das moléculas de água ligadas, durante o fluxo viscoso. Assim, esta propriedade consegue distinguir este composto, bastante hidrofílico, dos restantes, com um

carácter mais hidrofóbico.

O único valor que encontramos na literatura, para este tipo de compostos, é o obtido por Krestov e col<sup>92</sup> para o butanodiol-1,4. Estes autores apresentam apenas o valor de  $\Delta G^\ddagger$  numa zona de concentrações mais elevada. No entanto, usando a equação 3.18. e calculando  $\Delta \bar{\mu}_2^{\circ\ddagger}$  para a solução mais diluída, obtivemos o valor de  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$  que se encontra próximo do nosso valor de  $60,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

Feakins e col<sup>93</sup> demonstraram que, a partir da equação de Jones e Dole, e aplicando a teoria de Eyring, se obtém:

$$B = \frac{v \bar{V}_1^\circ - \bar{V}_2^\circ}{1000} + \frac{\bar{V}_1^\circ}{1000 R T} (\Delta \bar{\mu}_2^{\circ\ddagger} - v \Delta \bar{\mu}_1^{\circ\ddagger}) \quad 3.19.$$

onde  $v = 1$  para não-electrólitos, 2 para electrólitos 1:1, etc. Este parâmetro foi omitido nas formulações originais<sup>94</sup>.

Pode verificar-se que, para não-electrólitos, e não considerando o primeiro termo, cuja contribuição é mínima,  $B > 0$  se  $\Delta \bar{\mu}_2^{\circ\ddagger} > \Delta \bar{\mu}_1^{\circ\ddagger}$  e  $B < 0$  em caso contrário.

Feakins e col consideraram ainda que  $\Delta \bar{H}_2^{\circ\ddagger}$  e  $\Delta \bar{S}_2^{\circ\ddagger}$  contêm contribuições das modificações estruturais de solventes, induzidas pelo soluto, mas que estas se compensam em  $\Delta \bar{\mu}_2^{\circ\ddagger}$  (princípio da compensação)<sup>95</sup>.

Assim, esta função apenas reflecte as diferenças de interacção soluto/solvente no estado inicial e no estado activado, pelo que o coeficiente B pode ser explicado não por princípios de organização ou destruição de estrutura, mas sim por diferenças de interacção soluto/solvente, nestes dois estados.

A conclusões semelhantes chegaram Klofutar e col<sup>96</sup> que justificaram os valores elevados de  $\Delta \bar{\mu}_2^{\circ\ddagger}$  para vários monosacarídeos, como sendo devidos à quebra de ligações soluto/solvente no estado de transição, reflectindo-se as mudanças nas interacções solvente/solvente nos parâmetros  $\Delta \bar{S}_2^{\circ\ddagger}$  e  $\Delta \bar{H}_2^{\circ\ddagger}$ . Segundo estes autores os valores elevados de  $\Delta \bar{H}_2^{\circ\ddagger}$  (entre  $86.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a ribose e  $129.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a galactose) implicam a quebra de ligações solvente/solvente formadas em torno da parte hidrofóbica do soluto. Além disso, compostos com

hidrofobicidade semelhante e com maior número de grupos OH equatoriais apresentam valores de  $\Delta\bar{H}_2^{\circ\ddagger}$  e  $\Delta\bar{S}_2^{\circ\ddagger}$  mais elevados, o que indica uma maior compatibilidade com a estrutura da água, constituindo assim uma evidência da hidratação específica destes compostos.

Resultados semelhantes aos que apresentámos foram também obtidos noutros solventes<sup>97</sup>, verificando-se que, para os mesmos solutos, se obtém valores de  $\Delta\bar{H}_2^{\circ\ddagger}$  e  $\Delta\bar{S}_2^{\circ\ddagger}$  mais elevados em solventes com maior grau de associação, o que sugere que aquelas funções reflectem de facto a quebra de ligações solvente/solvente, durante o fluxo viscoso.

#### 4. CONCLUSÃO

O papel determinante da água, em numerosos sistemas biológicos, é um facto indesmentível. Apesar disso, o estudo das interacções de solutos não-iónicos com a água só foi encarado de forma mais persistente a partir de meados do nosso século.

Neste trabalho procurou-se apresentar uma síntese de dados relativos às interacções soluto/solvente, em soluções aquosas diluídas, de solutos relativamente simples. Particularmente descreveram-se algumas contribuições fornecidas pela termodinâmica.

É evidente que, sendo este tema tão vasto e complexo, muitos aspectos ficaram por abordar. A limitação a soluções diluídas deveu-se a uma razão fundamental: eliminar as contribuições das interacções soluto/soluto, uma vez que o nosso interesse se dirige para as interacções soluto/solvente.

Optou-se por desenvolver com maior pormenor os trabalhos efectuados no nosso grupo de investigação, realçando as contribuições avançadas na análise das propriedades utilizadas. Procurou-se, assim, demonstrar a importância do cálculo de parâmetros de interacção, como  $V_i$  e  $B_i$ , que, na nossa opinião, permitem a obtenção de dados mais rigorosos sobre as interacções soluto/solvente.

Apesar da grande incidência de trabalho científico nesta área, muitos aspectos fundamentais da hidratação continuam por esclarecer.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 TAIT, M.J.; FRANKS, F., *Nature*, 230, 91 (1971).
- 2 SAENGER, W.; HUNTER, W.N.; KENNARD, O., *Nature*, 234, 385 (1986).
- 3 DORST-HANSEN, W.; SINGLETON, J.L., *The Sciences*, Sept/Oct, 38 (1989).
- 4 BUTLER, J.A.V., *Trans. Faraday Soc.*, 33, 235 (1937).
- 5 PRIVALOV, P.L.; GILL, S.J., *Pure & Appl. Chem.*, 61, 1097 (1989).
- 6 FRANK, H.S.; EVANS, M.W., *J. Chem. Phys.*, 13, 507 (1945).
- 7 HALLENGA, K.; GRIGERA, J.R.; BERENDSEN, H.J.C., *J. Phys. Chem.*, 84, 2381 (1980).
- 8 FRANK, H.S.; WEN, W.Y., *Discuss. Faraday Soc.*, 24, 133 (1957).
- 9 NÉMETHY, G.; SCHERAGA, H.A., *J. Chem. Phys.*, 36, 3401 (1962).
- 10 FRANK, H.S.; QUIST, A.S., *J. Chem. Phys.*, 34, 604 (1961).
- 11 GLEW, D.N., *J. Phys. Chem.*, 66, 605 (1962).
- 12 KAUZMANN, W., *Adv. Protein Chem.*, 14, 1 (1959).
- 13 MULLER, N., *J. Solution Chem.*, 17, 661 (1988).
- 14 LUCAS M., *J. Phys. Chem.*, 80, 359 (1976).
- 15 LEE, B., *J. Phys. Chem.*, 87, 112 (1983).
- 16 FRANKS, F.; RAVENHILL, J.R.; REID, D.S., *J. Solution Chem.*, 1, 3 (1972).
- 17 TAIT, M.J.; SUGGETT, A.; FRANKS, F.; ABLETT, S.; QUICKENDEN, P.A., *J. Solution Chem.*, 1, 131 (1972).

- 18 FRANKS, F., in A.K. COVINGTON e P. JONES, *Hydrogen-bonded solvent systems*, London, 1968, pp. 31-37.
- 19 FRANKS, F., in F. FRANKS, *Water - A comprehensive treatise*, New York, Plenum Press, 1973, Vol. 2, Cap. 1.
- 20 FRANKS, F.; REID, D.S., in F. FRANKS, *Water - A comprehensive treatise*, New York, Plenum Press, 1973, Vol. 2, Cap. 5.
- 21 WARNER, D.T., *Nature*, 1055 (1962).
- 22 UEDAIRA, H.; UEDAIRA H., *J. Chem. Thermodyn.*, 17, 901 (1985).
- 23 UEDAIRA, H.; UEDAIRA H., *J. Solution Chem.*, 14, 27 (1985).
- 24 UEDAIRA, H.; ISHIMURA, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 574 (1989).
- 25 HARVEY, J.M.; SYMONS, M.C.R., *J. Solution Chem.*, 7, 571 (1978).
- 26 MIYAJIMA, K.; SAWADA, M.; NAKAGAKI, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 1954 (1983).
- 27 SYMONS, M.C.R., *Chem. Soc. Rev.*, 12, 1 (1983).
- 28 HARVEY, J.M.; SYMONS, M.C.R., *Chem. Phys. Lett.*, 47, 444 (1977).
- 29 LEITÃO, M.L.P., *Tese de Doutorado*, Coimbra, 1983.
- 30 MOULIK, S.P.; GUPTA, S.; DAS, A.R., *Can. J. Chem.*, 67, 356 (1989)
- 31 HANDA, Y.P.; BENSON, G.C., *Fluid Phase Equilibria*, 3, 185 (1979).
- 32 CABANI, S.; GIANNI, P.; MOLLICA, V.; LEPORI, L., *J. Solution Chem.*, 10, 563 (1981).
- 33 FRANK, F.; SMITH, H.T., *Trans. Faraday, Soc.*, 64, 2962 (1968).
- 34 HØILAND, H.; VIKINGSTAD, E., *Acta Chem. Scand.*, A30, 182 (1976).
- 35 NAKAJIMA, T.; KOMATSU, T.; NAKAGAWA, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 783 (1975).

- 36 REDINHA, J.S.; LEITÃO, M.L.P., *Memórias da Academia das Ciências de Lisboa*, 27, 7 (1986).
- 37 ARAKAWA, K.; HIRATA, F., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 3367 (1973).
- 38 FRENCH, R.N.; CRISS, C.M., *J. Solution Chem.*, 10, 713 (1981).
- 39 REISS, H.; FRICH, H.L.; LEBOWITZ, J.L., *J. Chem. Phys.*, 31, 369 (1959).
- 40 REISS, H.; FRICH, H.L.; LEBOWITZ, J.L., *J. Chem. Phys.*, 32, 119 (1960).
- 41 REISS, H.; MAYER, S.W., *J. Chem. Phys.*, 34, 2001 (1961).
- 42 DESNOYERS, J.E.; DESROSIERS, N., *Can. J. Chem.*, 54, 3800 (1976).
- 43 BARTA, L.; HEPLER, G., *J. Phys. Chem.*, 93, 5588 (1989).
- 44 PIEROTTI, R.A., *J. Phys. Chem.*, 69, 281 (1965).
- 45 PIEROTTI, R.A., *Chem. Rev.*, 76, 717 (1976).
- 46 BONDI, A., *J. Phys. Chem.*, 68, 441 (1964).
- 47 FRIEDMAN, M.E.; SCHERAGA, H.A., *J. Phys. Chem.*, 69, 3795 (1965).
- 48 JOLICOEUR, C.; LACROIX, G., *Can. J. Chem.*, 54, 624 (1976).
- 49 EUSÉBIO, M.E.S., *Tese de Mestrado*, Coimbra, 1987.
- 50 NUNES, V.M.B.; EUSÉBIO, M.E.S.; REDINHA, J.S., *Comunicação à 4<sup>th</sup> International Conference on Thermodynamics of Solutions of Non-Electrolytes*, Santiago de Compostela, 1989.
- 51 KAULGUD, M.; DHONDGE, S.S., *Indian J. Chem.*, 27A, 6 (1988).
- 52 SAKURAI, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 1 (1987).
- 53 TERASAWA, S.; ITSUKI, H.; ARAKAWA, S., *J. Phys. Chem.*, 79, 2345 (1975).
- 54 EDWARD, J.T.; FARREL, P.G., *Can. J. Chem.*, 53, 2965 (1975).



- 55 NISHIMURA, N.; TANAKA, T.; MOTOYAMA, T., *Can. J. Chem.*, 65, 2248 (1987).
- 56 EDWARD, J.T.; FARREL, P.G.; SHAIDI, F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 73, 705 (1977).
- 57 NEAL, J.L.; GORING, D.A.I., *J. Phys. Chem.*, 74, 658 (1970).
- 58 HEPLER, G., *Can. J. Chem.*, 47, 4613 (1969).
- 59 HØILAND, H., *J. Solution Chem.*, 9, 857 (1980).
- 60 CABANI, S.; CONTI, G.; MATTEOLI, E., *J. Solution Chem.*, 5, 751 (1976).
- 61 ERDEY-GRÚZ, T., *Transport phenomena in aqueous solutions*, Adam Hilger, London, 1974.
- 62 GRAMAIN, P.; LIBEYRE, R., *J. Polymer Science*, 14, 383 (1970).
- 63 OUT, D.J.P.; LOS, J.M., *J. Solution Chem.* 9, 19 (1980).
- 64 CANNON, M.R.; MANNING, R.E.; BELL, J.D., *Ann. Chem.*, 32, 355 (1960).
- 65 JONES, G.; DOLE, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2950 (1929).
- 66 STOKES, R.H.; MILLS, R., "Viscosity of electrolytes and related properties", in *International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics*, Pergamon Press, 1965, Top 16, Vol. 3.
- 67 HERSKOVITS, T.T.; KELLY, T.M., *J. Phys. Chem.*, 77, 381 (1973).
- 68 LEITÃO, M.L.P.; REDINHA, J.S., *Rev. Port. Quim.*, 23, 120 (1981).
- 69 ALEXANDER, D.M.; MOY, D.C., *Aust. J. Chem.*, 35, 465 (1982).
- 70 DESNOYERS, J.E.; PERRON, G., *J. Solution Chem.*, 1, 199 (1972).
- 71 TAMAKI, K., KITAZAWA, T.; ASADA, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 999 (1988).
- 72 EINSTEIN, A., *Ann. Phys. Lpz.*, 34, 591 (1911).

- 73 SIMIHA, R., *J. Phys. Chem.*, 44, 25 (1940).
- 74 SCHERAGA, H.A., *J. Chem. Phys.*, 23, 1526 (1955).
- 75 DEVINE, W.; LOWE, B.M., *J. Chem. Soc. (A)*, 2113 (1971).
- 76 BATTACHARYYA, M.M.; SENGUPTA, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 4107 (1988).
- 77 MIYAJIMA, K.; SAWADA, M.; NAKAGAKI, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 827 (1983).
- 78 KAULGUD, M.V.; AWODE, M.R.; PATIL, D.S., *Indian. J. Chem.*, 27A, 937 (1988).
- 79 EUSÉBIO, M.E.S.; REDINHA, J.S., *Comunicação ao X Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química*, Porto, 1987.
- 80 MACDONALD, D.D.; MCLEAN, A.; HYNÉ, I.B., *J. Solution Chem.*, Z, 63 (1978).
- 81 BORGHESANI, G.; PEDRIALI, R.; PULIDORI, F.; SCARONI, I., *J. Solution Chem.*, 15, 397 (1986).
- 82 TSANGARIS, J.M.; MARTIN, R.B., *Arch. Biochem. Biophys.*, 112, 267 (1965).
- 83 MANDAL, S.K.; SANYAL, S.K., *J. Indian Chem. Soc.*, 59, 803 (1982).
- 84 KAMINSKY, M., *Discuss. Faraday Soc.*, 24, 171, (1957).
- 85 KENNERLY, M.; TYRREL, H.J.V., *J. Chem. Soc. (A)*, 2724 (1968).
- 86 ANDRADE, E.N., *Phil. Mag.*, 17, 497 (1934).
- 87 HIDEBRAND, J.H., *Science*, 174, 490 (1971).
- 88 GLASTONE, W.; LAIDLER, K.J.; EYRING, H., *The theory of rate processes*, McGraw-Hill, New York, 1941.
- 89 EYRING, H., *J. Chem. Phys.*, 4, 283 (1936).
- 90 NIGHTINGALE, E.R.; BENCK, R.F., *J. Phys. Chem.*, 63, 1777 (1959).

- 91 NUNES, V.M.B.; EUSÉBIO, M.E.S.; REDINHA, J.S., *Comunicação ao XI Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química*, Lisboa, 1988.
- 92 SAFONOVA, L.P.; EGOROVA, J.V.; KRESTOV, G.A., *Russian J. Phys. Chem.*, 57, 941 (1983).
- 93 FEAKINS, D.; CANNING, F.M.; MULLALLY, J.J.; WAGHORNE, W.E., *Pure & Appl. Chem.*, 61, 133 (1989).
- 94 FEAKINS, D.; FREEMANTLE, D.J.; LAWRENCE, K.G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 795 (1974).
- 95 FEAKINS, D.; WAGHORNE, W.E.; LAWRENCE, K.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 82, 563 (1986).
- 96 KLOFUTAR, C.; PALJK, S.; KAC, M., *Thermochimica Acta*, 153, 297 (1989).
- 97 LAWRENCE, K.G.; SACCO, A.; DEGIGLIO, A.; DELL'ATTI, A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 85, 23 (1989).

## ÍNDICE

AGRADECIMENTO.....	2
1. ASPECTOS GERAIS DA HIDRATAÇÃO DE NÃO-ELECTRÓLITOS.....	4
1.1. INTRODUÇÃO.....	5
1.2. HIDRATAÇÃO DE NÃO ELECTRÓLITOS.....	6
1.2.1. HIDRATAÇÃO DE SOLUTOS APOLARES.....	6
1.2.2. HIDRATAÇÃO DE SOLUTOS POLARES.....	8
1.3. NÚMEROS DE HIDRATAÇÃO.....	12
2. VOLUME MOLAR PARCIAL.....	14
2.1. INTRODUÇÃO.....	15
2.2. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO VOLUME MOLAR PARCIAL.....	15
2.3. INTERPRETAÇÃO ESTRUTURAL.....	17
2.4. CÁLCULO DO VOLUME INTRINSECO PELA TEORIA DAS PARTÍCULAS EM ESCALA.....	19
2.5. VOLUME MOLAR PARCIAL EM FUNÇÃO DO VOLUME DE VAN DER WAALS.....	25
2.6. VARIAÇÃO DO VOLUME MOLAR PARCIAL COM A TEMPERATURA.....	27
3. VISCOSIDADE.....	29
3.1. INTRODUÇÃO.....	30
3.2. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA VISCOSIDADE.....	31
3.3. COEFICIENTE B DE JONES E DOLE.....	34
3.4. INTERPRETAÇÃO ESTRUTURAL.....	36
3.5. VARIAÇÃO DE B COM A TEMPERATURA.....	43
3.6. FUNÇÕES TERMODINÂMICAS DE ACTIVAÇÃO DO FLUXO VISCOSO.....	45
4. CONCLUSÃO.....	51
BIBLIOGRAFIA.....	53