

CAPÍTULO 6

SOLUÇÕES

SUMÁRIO

6.1 Introdução	188
6.2 Definições e terminologias em soluções	188
6.3 Tipos de soluções	190
6.3.1 Soluções gasosas	191
6.3.2 Soluções líquidas	191
6.3.3 Soluções sólidas	191
6.4 Solubilidade	192
6.4.1 Solubilidade de líquidos em líquidos	192
6.4.2 Solubilidade de sólidos em líquidos	193
6.4.3 O mecanismo de dissolução em soluções de líquidos em líquidos	194
6.4.4 O mecanismo de dissolução em soluções de sólidos em líquidos	196
6.4.5 Fatores que influenciam na solubilidade	198
6.4.6 Soluções saturadas, insaturadas e supersaturadas	200
6.4.7 Propriedades das soluções	201
6.5 Unidades de concentração	202
6.5.1 Fração molar	202
6.5.2 Porcentagem molar	202
6.5.3 Molaridade	202
6.5.4 Molalidade	202
6.5.5 Partes por milhão (ppm)	203
6.5.6 Normalidade	203
6.6 Eletrólitos	203
6.6.1 Dissociação de eletrólitos iônicos	205
6.6.2 Dissociação de eletrólitos moleculares	207
6.6.3 Forças eletrolíticas	207
6.6.4 Ácidos, bases e sais	208
6.6.4.1 Teoria de Arrhenius	209
6.6.4.2 Sistema solvente	210

6.6.4.3 Teoria de Brønsted-Lowry	211
6.6.4.4 Teoria de Lewis	213
6.6.4.5 Força de ácidos e bases	214
6.6.4.6 Anfoterismo	215
6.7 Referências bibliográficas do capítulo	215

6 SOLUÇÕES

Objetivos deste capítulo

Finalizado o capítulo, o aluno será capaz de:

- distinguir os tipos de soluções;
- descrever as propriedades gerais das soluções;
- utilizar as unidades de concentração;
- interpretar relação entre as propriedades e concentração das soluções;
- familiarizar-se com as teorias que definem ácidos, bases e sais;
- conhecer as propriedades de ácidos, bases e sais e aplicar as regras de solubilidade.

6.1 Introdução

Para que uma reação química ocorra entre duas substâncias, os íons ou moléculas constituintes dos reagentes devem entrar em contato uns com os outros. Por esta razão, a velocidade na qual acontece uma reação depende de quão facilmente as espécies reagentes são capazes de se intermisturarem. Por exemplo, juntando cristais de NaCl(s) e AgNO₃(s), nenhuma reação química notável ocorrerá. Agora, preparando-se soluções de NaCl_(aq) e AgNO₃(aq), o que acontece é:



Isso ocorre porque nas soluções as substâncias estão intimamente misturadas a nível iônico ou molecular e as transformações químicas podem ocorrer rapidamente.

Enfocando o assunto de soluções por um outro lado, podemos constatar que a vida existe apenas na presença de água. Acredita-se que a vida originou-se nos oceanos há aproximadamente 2200 milhões de anos, 4000 milhões de anos depois de ter começado o resfriamento da terra, 500 milhões de anos antes do surgimento de bactérias anaeróbicas (unicelulares). Muitas espécies evoluíram até o estágio de não precisar viver imersas, mas não conseguiram evoluir o suficientemente para deixar de precisar da água para a manutenção de suas vidas. O destaque que se dá às reações em sistemas aquosos, além da grande disponibilidade da água como solvente, deve-se à tamanha importância da água como o meio onde ocorrem as reações bioquímicas.

A água pura não existe naturalmente, mas sim repleta de íons, gases e minerais dissolvidos. Na prática, a maioria das substâncias são soluções na natureza (o mar, por exemplo), processos vitais (fluidos corporais em todas as formas de vida, lágrimas, suor, sangue) e nos processos industriais, na produção do aço ou dos semicondutores tipo-n e tipo-p.

6.2 Definições e terminologias em soluções

Uma solução é uma mistura homogênea de substâncias puras (átomos, moléculas ou íons) na qual não há precipitação. Suas propriedades físicas e químicas podem não estar relacionadas com aquelas das substâncias originais. Por

exemplo: temperatura de fusão do gelo e da salmoura é menor que a temperatura de fusão da água e do sal. A seguir serão dadas algumas definições.

Substância pura: substância com composição característica e definida, com um conjunto definido de propriedades, exemplos: água, ferro (Fe), sal (NaCl), açúcar comestível, oxigênio (O₂).

Mistura: são duas ou mais substâncias diferentes juntas em um mesmo sistema*. As misturas podem ser classificadas em homogêneas (soluções) e heterogêneas. As propriedades de uma mistura são uma combinação das propriedades dos seus componentes. Para misturas heterogêneas as propriedades são uma combinação das propriedades das substâncias individuais. Existe um método comum de laboratório para identificar uma solução de uma mistura heterogênea, este baseia-se na medida da temperatura de mudança de fase

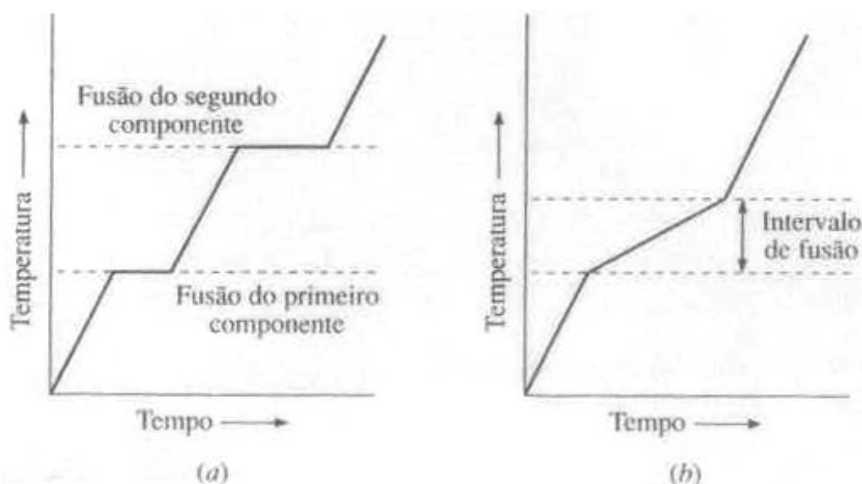


Figura 6.1 - Curvas de aquecimento e ponto de fusão para (a) uma mistura heterogênea de dois componentes e (b) uma solução de dois componentes.

Fase: região distinta em um sistema, na qual todas as propriedades são as mesmas. A visualização das fases pode ser feita a olho nu ou através de microscópio. Estados físicos diferentes caracterizam fases diferentes.

Solução: mistura homogênea de substâncias puras (átomos, moléculas, íons) na qual não há precipitação. Soluções são misturas homogêneas porque nelas ocorre ligação a nível molecular ou atômico entre as substâncias envolvidas, não apresentando fases diferentes como as misturas heterogêneas. Suas propriedades físicas e químicas podem não estar relacionadas com aquelas das substâncias originais, diferentemente das propriedades de misturas heterogêneas que são combinações das propriedades das substâncias individuais. As soluções incluem diversas combinações em que um sólido, um líquido ou um gás atua como dissolvente (solvente) ou soluto.

Solvente: substância presente em maior quantidade em uma solução, por meio da qual as partículas do(s) soluto(s) são preferencialmente dispersas. É muito comum a utilização da água como solvente, originando soluções aquosas.

Soluto: substância(s) presente(s) em menor quantidade em uma solução. Por exemplo, ao se preparar uma xícara de café solúvel, temos como soluto o café e o açúcar e como solvente a água quente.

* Sistema é a porção do universo que está sob observação.

Concentração do soluto: é a proporção entre soluto e solvente em uma solução. A composição de uma solução é expressa pela concentração de um ou mais de seus componentes

Soluções concentradas e diluídas: são indicações qualitativas da proporção entre o soluto e o solvente na solução. É incorreto dizer que uma solução é forte ou fraca, pois estes termos apresentam outros significados em química indicando a força de eletrólitos.

Solução saturada^{**}: é aquela que, ao se ir adicionando um soluto sólido a um solvente, atinge o ponto de equilíbrio que é quando não há mais condições de dissolução desse soluto.

Solução insaturada^{**}: é aquela que tem uma concentração de soluto menor do que a de uma solução saturada, podendo ainda dissolver soluto adicional até se tornar uma solução saturada.

Solução supersaturada^{**}: é aquela que tem uma concentração de soluto maior do que a de uma solução saturada. É uma solução instável, não havendo equilíbrio de solubilidade e seu soluto tende a cristalizar-se. Esta situação é possível quando uma solução saturada sob certas condições é colocada em condições diferentes de temperatura nas quais o soluto é menos solúvel, reterendo assim mais soluto do que reteria na temperatura original.

Solubilidade: solubilidade do soluto é a quantidade necessária para formar uma solução saturada numa dada quantidade de solvente.

6.3 Tipos de soluções

As soluções podem ser classificadas quanto ao seu estado físico: sólido líquido ou gasoso. Na tabela 5.1, são apresentados exemplos da preparação de vários tipos de soluções.

Tipos de soluções	Exemplo
soluções gasosas	
gás dissolvido em gás	oxigênio dissolvido em nitrogênio
líquido dissolvido em gás	clorofórmio dissolvido em nitrogênio (vaporizado)
sólido dissolvido em gás	gelo seco dissolvido em nitrogênio (sublimado)
soluções líquidas	
gás dissolvido em líquido	dióxido de carbono dissolvido em água
líquido dissolvido em líquido	etanol (álcool de cereais) dissolvido em água
sólido dissolvido em líquido	açúcar dissolvido em água
soluções sólidas	
gás dissolvido em sólido	hidrogênio dissolvido em paládio

^{**} Estes conceitos serão aprofundados no item referente à solubilidade.

líquido dissolvido em sólido	mercúrio dissolvido em ouro
sólido dissolvido em sólido	cobre dissolvido em níquel

Tabela 6.1 - Tipos de soluções.

6.3.1 Soluções gasosas

Uma mistura de dois ou mais gases sempre formará solução, pois os gases sempre se misturam uniformemente entre si em qualquer proporção. Uma solução gasosa possui suas moléculas distantes umas das outras, em movimento rápido e caótico, colidindo frequentemente entre si e com as paredes do recipiente que a contém e preenchendo todo o seu espaço disponível, assim como ocorre em qualquer gás. A única diferença entre um gás puro e uma solução gasosa é que esta não possui todas as moléculas iguais. Um exemplo bem familiar de solução gasosa é o ar, que é composto basicamente de N_2 (78%), O_2 (21%) e Ar (1%), com pequenas concentrações de CO_2 , H_2O , Ne, He entre outras substâncias.

6.3.2 Soluções líquidas

As soluções líquidas possuem arranjo molecular típico de um líquido puro, com suas partículas próximas umas das outras, ainda apresentando uma certa ordem. Uma solução líquida difere de um líquido puro por ser composta por diferentes partículas. As soluções líquidas que terão maior destaque nos estudos deste capítulo serão as soluções aquosas, nas quais o solvente é a água.

6.3.3 Soluções sólidas

Soluções sólidas podem ser de dois tipos: solução sólida substitucional ou solução sólida intersticial. O primeiro tipo de solução sólida exibe uma estrutura cristalina que tem regularidade estrutural, mas na qual a estrutura foi feita ao acaso ou pela existência de partículas diferentes ocupando os pontos do retículo. No segundo tipo, átomos diferentes, íons ou moléculas ocupam os vértices e fissuras ou interstícios, no retículo hospedeiro. A preparação de uma solução sólida pode ser feita fundindo-se dois sólidos e depois resfriando a mistura ou então utilizando um solvente no qual se possa dissolver ambos os sólidos e posteriormente promover a evaporação deste solvente. Exemplos de soluções sólidas podem ser verificados nos processos industriais, o aço e as ligas metálicas bronze (cobre e estanho), latão (cobre e zinco), etc) e em semicondutores do tipo n e p.

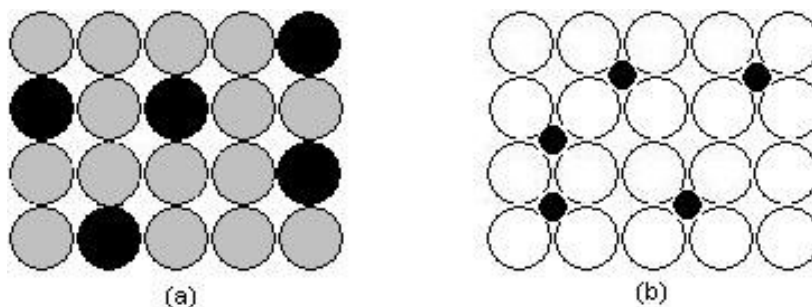


Figura 6.2 - Estruturas esquemáticas de soluções sólidas (a) substituinte e (b) intersticial.

6.4 Solubilidade

6.4.1 Solubilidade de líquidos em líquidos

Quando uma substância se dissolve em outra, partículas do soluto (tanto moléculas como íons, dependendo da natureza do soluto) devem ser distribuídas através do solvente e, de certo modo, as partículas do soluto na solução ocupam posições que são normalmente ocupadas por moléculas do solvente. Em um líquido as moléculas estão muito próximas e interagem fortemente com as moléculas vizinhas. A facilidade com que uma partícula de soluto pode substituir uma molécula de solvente depende das forças relativas de atração das moléculas de solvente entre si, das partículas de soluto entre si e da intensidade das interações soluto-solvente. Por exemplo, em uma solução formada entre benzeno (C_6H_6) e tetracloreto de carbono (CCl_4), ambas as espécies são apolares; portanto, experimentam apenas forças de London relativamente fracas. Assim, a intensidade das forças atrativas entre pares de moléculas de benzeno e entre pares de moléculas de tetracloreto de carbono são, praticamente, de mesma intensidade que entre moléculas de benzeno e tetracloreto de carbono. Por essa razão, moléculas de benzeno podem substituir, com facilidade, moléculas de CCl_4 em solução; em conseqüência, estas duas substâncias são completamente miscíveis (solúveis em todas as proporções).

Agora, vamos ver o que acontece quando tentamos dissolver água em CCl_4 . A água é uma substância muito polar, que interage com outras moléculas de água através da formação de pontes de hidrogênio. Comparativamente, a intensidade das forças atrativas entre a água e as moléculas apolares de CCl_4 é muito mais fraca. Se tentarmos dispersar moléculas de água em CCl_4 , verificaremos que, quando as moléculas de água se encontram, tendem a ficar juntas, simplesmente porque se atraem muito mais fortemente do que o fazem com as moléculas do solvente. Esta "aglomeração" prossegue até as duas substâncias terem formado duas fases distintas, uma consistindo de água com uma quantidade muito pequena de CCl_4 e a outra consistindo de CCl_4 contendo uma quantidade pequena de H_2O .

Quando duas substâncias polares, como etanol e água, são misturadas, temos outra vez uma situação na qual as forças de interação soluto-soluto são de intensidade comparável às forças atrativas solvente-solvente, em que as moléculas de soluto e solvente interagem fortemente umas com as outras. Uma vez mais, há condição para que as partículas de soluto possam prontamente substituir as do solvente e, por essa razão, água e etanol são miscíveis.

Entre os dois extremos de completa miscibilidade (benzeno-tetracloreto de carbono, água-etanol) e total imiscibilidade ($\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$), temos muitas substâncias que são apenas parcialmente solúveis entre si. Por exemplo, na tabela 5.2, as solubilidades de uma série de álcoois diferentes estão listadas em mols de soluto (álcool) por 100g de água. À medida que passamos aos de mais altos pesos moleculares, o grupo polar OH representa uma porção cada vez menor das moléculas; como resultado, as moléculas de álcool tornam-se menos parecidas com a água, à medida que se tornam maiores. Paralelamente ao aumento do tamanho das porções apolares de hidrocarboneto destes álcoois, observamos um correspondente decréscimo na solubilidade em água.

Substância	Fórmula	Solubilidade (mols de soluto/100g de H_2O)
metanol	CH_3OH	∞
etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	∞
propanol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	∞
butanol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,12
pentanol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$	0,031
hexanol	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	0,0059
heptanol	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$	0,0015

Tabela 6.2 - Solubilidade de alguns álcoois em água.

6.4.2 Solubilidade de sólidos em líquidos

Quando um sólido se dissolve em um líquido, fatores um pouco diferentes devem ser considerados. Em um sólido, as moléculas ou íons estão arrumados em um arranjo muito regular e as forças atrativas estão no seu máximo. Em princípio, para as partículas do soluto entrarem numa solução, as forças de atração soluto-solvente deverão ser suficientemente fortes para superar as forças atrativas que mantêm o sólido ligado. Nos cristais moleculares, estas forças atrativas são relativamente fracas; sendo do tipo dipolo-dipolo ou de London, e são mais facilmente superadas. Substâncias cujos cristais estão ligados por forças de London serão, portanto, dissolvidas em apreciável extensão, em solventes apolares. Eles não são, todavia, solúveis em elevado grau, em solventes polares, pela mesma razão que os líquidos apolares não são solúveis em solventes polares. Isto significa que as moléculas de solvente polar atraem-se muito fortemente para serem substituídas por moléculas pelas quais são apenas fracamente atraídas. Por exemplo, o iodo sólido, que é formado de moléculas I_2 apolares, e apreciavelmente solúvel em CCl_4 (dando uma bonita solução violeta), mas apenas ligeiramente solúvel em água (onde produz uma pálida solução marrom-amarelada). Os solutos muito polares e os sólidos iônicos não são solúveis em solventes apolares. As fracas interações soluto-solvente, comparadas às atrações entre partículas de soluto, não são suficientemente fortes para desfazer a rede. Sólidos iônicos, em particular, estão ligados pelas intensas forças eletrostáticas entre íons; portanto, é necessário um solvente muito polar, como a água, para desfazer uma rede iônica. Por isso, o NaCl é solúvel em água, mas não em gasolina, que é uma mistura de hidrocarbonetos (compostos contendo apenas C e H) apolares.

Quando uma substância iônica se dissolve em água, os íons adjacentes no sólido tornam-se separados e são cercados por moléculas de água. Na fig. 6.3, temos uma visão do que ocorre durante esse processo. Nas proximidades imediatas

de um íon positivo, as moléculas circunvizinhas de água estão orientadas de tal forma que as extremidades negativas de seus dipolos apontam na direção da carga positiva, enquanto que, cercado um íon negativo, as moléculas de água têm suas extremidades positivas dirigidas para o íon. Um íon preso dentro desta “gaiola” de moléculas de água é considerado hidratado e, em geral, quando uma partícula de soluto fica cercada por moléculas de um solvente, dizemos que está solvatada; a hidratação é um caso especial do fenômeno mais geral de solvatação.

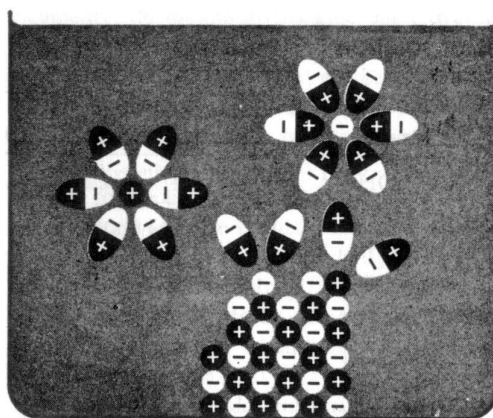


Figura 6.3 - Hidratação de íons em solução.

A camada de moléculas orientadas que cercam um íon ajuda a neutralizar a carga do íon e serve para impedir os íons de cargas opostas de se atraírem fortemente a grandes distâncias dentro da solução. Decerto modo, o solvente isola os íons uns dos outros. Solventes apolares não dissolvem compostos iônicos, porque tanto não podem romper uma rede iônica como não oferecem qualquer blindagem para os íons. Em um solvente apolar, os íons rapidamente se agregam e se separam da solução como um sólido.

Em resumo, substâncias que exibem forças atrativas intermoleculares semelhantes tendem a ser solúveis umas nas outras. Esta observação é frequentemente estabelecida como “semelhante dissolve semelhante”. Substâncias apolares são solúveis em solventes apolares, enquanto que compostos polares ou iônicos se dissolvem em solventes polares.

6.4.3 O mecanismo de dissolução em soluções de líquidos em líquidos

Quando um líquido se dissolve em outro, imaginamos que as moléculas do solvente sejam forçadas a se afastar para dar lugar às moléculas do soluto. Do mesmo modo, para o soluto entrar na solução, suas moléculas devem, também, se separar, para que possam ocupar seus lugares na mistura. Uma vez que existem forças atrativas entre as moléculas, tanto no solvente como no soluto, o processo de separação de suas moléculas requer um dispêndio de energia, isto é, deve ser executado trabalho, tanto no solvente como no soluto, para separar suas moléculas umas das outras. Finalmente, quando o soluto e o solvente, em seus estados “expandidos”, são colocados juntos, é liberada energia por causa das atrações que existem entre as moléculas de soluto e solvente.

Em algumas substâncias, como benzeno e o tetracloreto de carbono, as forças atrativas intermoleculares são quase da mesma intensidade; portanto, estes compostos formam soluções, praticamente, sem qualquer liberação ou absorção de

calor. Soluções nas quais as interações soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente são todas iguais são chamadas soluções ideais.

Quando as moléculas de soluto e solvente são fortemente atraídas umas pelas outras, mais energia pode ser liberada na etapa final, quando a solução é formada, do que é necessária para separar inicialmente as moléculas do soluto e as moléculas do solvente (fig. 6.4). Sob estas circunstâncias, o processo global de dissolução resulta na liberação de calor, sendo, portanto, exotérmico. Isto ocorre quando acetona, um importante solvente (removedor de esmalte de unhas), e água são misturadas.

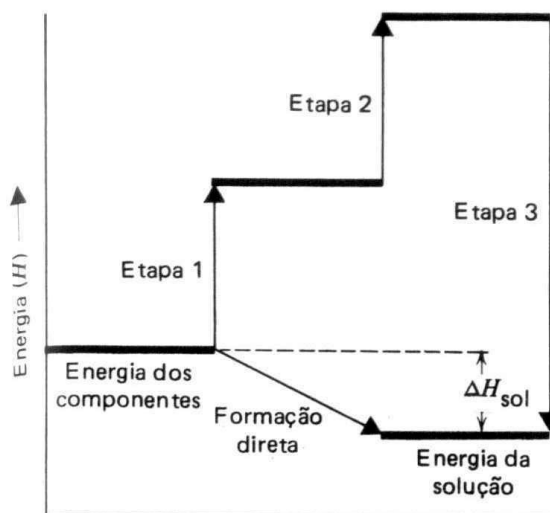


Figura 6.4 - Processo de dissolução exotérmico.

Quando as forças atrativas soluto-solvente são mais fracas do que as forças entre soluto puro ou solvente puro, a formação de uma solução requer um dispêndio líquido de energia. Isto se deve ao fato de que mais energia é absorvida para separar as moléculas nas duas primeiras etapas do que é recuperada quando o soluto e o solvente são aproximados, na terceira etapa (fig. 6.5). Nesse caso, a solução, quando é formada, torna-se fria, indicando que ocorreu uma troca endotérmica. Isto acontece, por exemplo, quando misturamos etanol e um hidrocarboneto tal como o hexano. As moléculas apolares de hexano penetram entre as moléculas de etanol ligadas por pontes de hidrogênio, destruindo, efetivamente, estas pontes. Esse processo absorve energia e a solução torna-se fria.

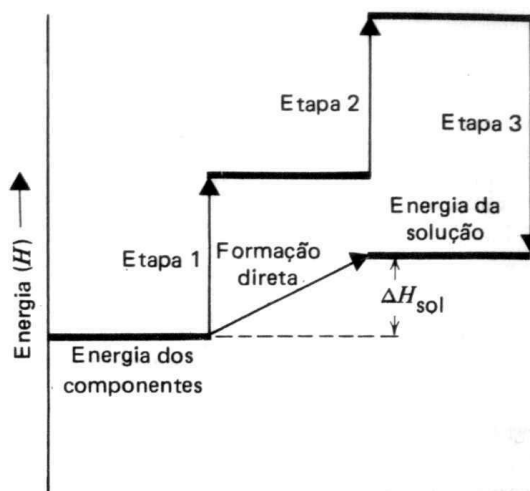
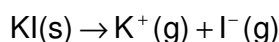


Figura 6.5 - Processo de dissolução endotérmico.

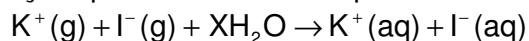
6.4.4 O mecanismo de dissolução em soluções de sólidos em líquidos

Podemos abordar a energia envolvida na dissolução de um sólido em um líquido da mesma forma que o fizemos para um líquido em um líquido. Reconhecemos que o ato de dissolver um composto, como KI, em água, envolve a remoção dos íons K^+ e I^- do sólido e a colocação destes em um ambiente onde estão cercados por moléculas de água. Suponhamos, agora, que podemos separar estas duas etapas. A primeira etapa envolve a separação dos íons, de modo que sejam infinitamente afastados; a segunda consiste em pegar íons estes íons agora isolados e colocar na água, onde ficam cercados por moléculas do solvente. Para executar a primeira etapa, é necessário desfazer a rede, afastando os íons uns dos outros:



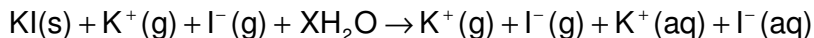
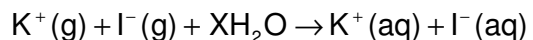
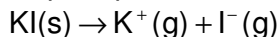
Assim, o processo requer fornecimento de energia, ou seja, é endotérmico. Lembre-se de que a quantidade de energia necessária para romper o sólido e obter partículas isoladas é chamada energia de rede. Substâncias iônicas, em virtude das forças eletrostáticas muito intensas entre os íons de cargas opostas, têm energias de rede muito grandes. Sólidos moleculares, todavia, têm pequenas energias de rede, em virtude de suas forças atrativas intermoleculares serem relativamente fracas.

Na segunda etapa de nosso processo de dissolução, imaginemos que colocamos os íons K^+ e I^- na água, onde se tornam hidratados. Como foi descrito anteriormente, um íon em água está cercado por uma “gaiola” de moléculas de água orientadas. Portanto, um íon hidratado sofre uma atração efetiva pelos dipolos do solvente. Em virtude desta atração, uma quantidade de energia, conhecida como energia de hidratação, é liberada quando um íon é colocado em água. Em geral, para um solvente diferente da água, esta energia é chamada energia de solvatação. Indicamos assim a variação que ocorre nesta etapa de hidratação:



que nos diz que um número X de moléculas de água se tornam “ligadas” aos íons potássio e iodeto quando estes se tornam hidratados em solução aquosa.

A transformação global que ocorre quando KI se dissolve em água pode ser representada como a soma das duas etapas que acabamos de considerar:



O calor de dissolução, ΔH_{sol} , corresponde à troca de energia global que ocorre e é igual a diferença entre a quantidade de energia fornecida durante a primeira etapa e a quantidade de energia liberada durante a segunda (fig. 6.6). Se a energia da rede é maior que a energia de hidratação, há um fornecimento líquido de energia quando a substância se dissolve; o processo é endotérmico. Isto acontece com o KI. Inversamente, quando a energia de hidratação excede a energia da rede, situação que ocorre com o LiCl, é liberada mais energia quando os íons se tornam hidratados do que é necessária para desfazer a rede iônica, observando-se, assim, uma troca exotérmica, quando o sólido se dissolve.

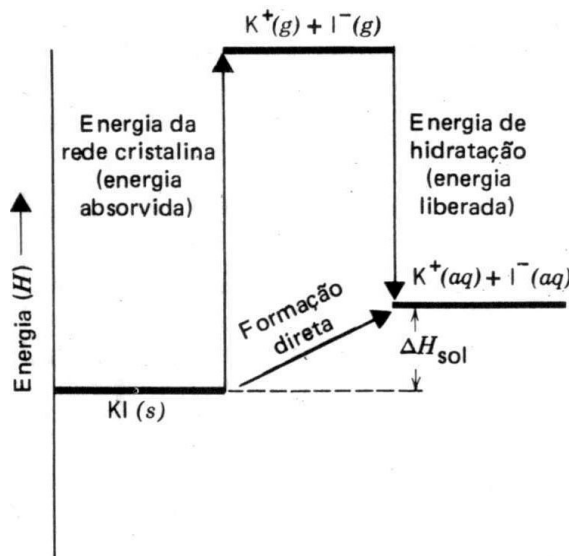


Figura 6.6 - Variações de energia que ocorrem quando o KI se dissolve em água.

A relação entre a energia da rede e a energia de hidratação pode ser vista na tabela 6.3. Notemos que a concordância entre os calores de dissolução calculados e os determinados experimentalmente está longe de ser perfeita. Isto resulta de imprecisões nos modelos teóricos usados para calcular estas quantidades de energia. Contudo, ainda podemos ver que, quando a teoria estabelece uma grande variação exotérmica, a quantidade experimental corresponde a uma grande liberação de energia. De modo semelhante, quando a teoria determina uma tendência em ΔH_{sol} , assim como com KCl, KBr, e KI, suficiente para apoiar os argumentos que defendemos.

<i>Composto</i>	<i>Energia da Rede</i> (kJ mol ⁻¹)	<i>Energia de Hidratação</i> (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{sol} <i>Calculado</i> (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{sol} <i>Medido</i> (kJ mol ⁻¹)
LiCl	+833	-883	-50	-37,0
LiBr	+787	-854	-67	-49,0
NaCl	+766	-770	-4	+3,9
NaBr	+728	-741	-13	-0,602
KCl	+690	-686	+4	+17,2
KBr	+665	-657	+8	+19,9
KI	+632	-619	+13	+20,3

Tabela 6.3 - Energia da rede, energia de hidratação e calor de dissolução para alguns haletos alcalinos.

As explicações precedentes nos permitem compreender as variações de energia que ocorrem durante o processo de dissolução. Infelizmente, porém, é muito difícil prever antecipadamente, em qualquer caso particular, se a formação de uma solução será exotérmica ou endotérmica, porque os mesmos fatores que conduzem a uma alta energia de hidratação tendem, também, a produzir uma alta energia da rede. A extensão em que um íon é atraído por um dipolo do solvente aumenta à medida que o íon se torna menor, porque um íon menor pode-se aproximar mais de uma molécula de solvente do que um íon maior. A interação do solvente com um íon também aumenta quando a carga no íon se torna maior. Todavia, o grau em que os íons se atraem no sólido também cresce com o decréscimo do tamanho e o aumento da carga, de modo que a energia de hidratação torna-se maior, da mesma maneira que a energia da rede. Assim, temos dois fatores que são afetados no mesmo sentido pelas variações de tamanho e carga, e é praticamente impossível dizer de antemão que efeito será predominante.

6.4.5 Fatores que influenciam na solubilidade

Vários fatores afetam a quantidade de soluto que pode ser dissolvida em um solvente. Logicamente, a natureza de ambos é fator crucial no processo de dissolução do soluto, mas também a temperatura, a pressão, o tamanho das partículas afetam a velocidade na qual um soluto se dissolve.

Agitação: Verifica-se, por exemplo, que os cristais de NaCl em água desaparecem mais rapidamente quando a solução é agitada. Isso ocorre porque a agitação da solução possibilita que partes novas de solvente fresco entrem em contato com o soluto. Outro exemplo semelhante seria a dissolução do açúcar no café.

Temperatura: Este fator influencia na velocidade na qual o soluto se dissolve porque a energia cinética das moléculas, a frequência e a força de suas colisões com os cristais da superfície das partículas de soluto são maiores em temperaturas mais elevadas. Em geral, a solubilidade da maioria das substâncias sólidas e líquidas em um solvente líquido aumenta com o aumento da temperatura. Para gases em líquidos tem-se observado o comportamento oposto (uma consequência adversa é a poluição térmica de rios e lagos provocada pelo despejo de dejetos industriais quentes das usinas nucleares ou plantas de processos, já que o aumento da T da água é inadequada para a vida aquática). Quando a baixas temperaturas,

as moléculas da maioria dos líquidos se aproximam. O ponto de congelamento de qualquer líquido é aquele no qual as forças de atração entre as moléculas são bastante grandes para provocar a mudança de fase. As moléculas de solvente numa solução estão ligeiramente mais separadas entre si (devido à presença de partículas de soluto) do que no solvente puro. A temperatura de congelamento de soluções é menor que de substâncias puras. Entretanto, como toda generalização, esta regra não é infalível. Em alguns poucos casos o efeito é contrário a esta regra, assim com o NaCl a solubilidade muda ligeiramente com a diminuição da temperatura. Alguns sólidos como NaSO_4 anidro e muitos líquidos e gases se dissolvem por processo exotérmico e, portanto, sua solubilidade diminui ao ser aumentada a temperatura. Sólidos em líquidos, a solubilidade aumenta com a temperatura. Gases em sólidos ou líquidos, a solubilidade diminui quando se aumenta a temperatura (exemplo: garrafa de refrigerante quente). A solubilidade de gases em líquidos diminui quando se aumenta a temperatura, o que quase sempre é verdadeiro. Por exemplo, quando fervemos água, aparecem pequenas borbulhas na superfície do recipiente, antes desta começar a ferver. Estas borbulhas são de ar, que sai da solução quando a água se torna quente. Também usamos este comportamento geral de solubilidade de gases quando guardamos frascos abertos de bebidas gaseificadas no refrigerador. Estes líquidos retêm CO_2 dissolvido por longo tempo, quando são mantidos em ambiente frio, porque, neles, o CO_2 é mais solúvel a baixas temperaturas. A análise da quantidade de gases dissolvidos em riachos, lagoas e rios revela ainda outro exemplo deste fenômeno. A concentração de oxigênio dissolvido, que é imperativo para a vida aquática, decresce nos meses de verão, em comparação com análises semelhantes realizadas durante os meses de inverno – desde que todas as outras condições sejam as mesmas, naturalmente. A solubilidade de O_2 diminui em 22% com o aumento da T, assim a 25°C a solubilidade de O_2 é 0,00045g/L e a 50°C é 0,00035g/L.

A pressão, em geral, tem muito pouco efeito sobre a solubilidade de líquidos ou sólidos em solventes líquidos. A solubilidade de gases, todavia, sempre aumenta com o aumento da pressão. Bebidas gaseificadas, por exemplo, são engarrafadas sob pressão, para assegurar uma elevada concentração de CO_2 ; uma vez aberta a garrafa, a bebida rapidamente perde sua gaseificação, a menos que seja fechada outra vez. O mesmo fenômeno é responsável pelo mal-estar da descompressão chamado “embriaguês”. Quando um mergulhador ou um escavador de túneis volta à superfície muito rapidamente, o nitrogênio e o oxigênio, que estão dissolvidos no sangue a alta pressão, são repentinamente liberados nos vasos sanguíneos, em forma de bolhas. Isso é muito doloroso e, em casos extremos, pode vir a causar a morte.

O efeito da pressão sobre a solubilidade de um gás não é muito difícil de ser entendido. Imaginemos que um líquido esteja saturado com um soluto gasoso e que essa solução esteja em contato com o gás a uma determinada pressão. Uma vez mais temos um equilíbrio dinâmico, em que moléculas de soluto estão deixando a solução e entrando na solução, como é mostrado na fig. 6.7(a). Como é de se esperar, a velocidade na qual as moléculas entram na solução depende do número de colisões por segundo que o gás experimenta com a superfície do líquido; do mesmo modo, a velocidade segundo a qual as moléculas de soluto deixam a solução depende de sua concentração. Se, repetidamente, aumentarmos a pressão do gás, as moléculas se aproximam e o número de colisões por segundo que as moléculas do gás sofrem com a superfície do líquido torna-se maior. Quando isso acontece, a velocidade segundo a qual as moléculas do gás entram na solução

também se torna maior, sem um correspondente aumento na velocidade de saída (fig. 6.7(b)). Como resultado, a concentração de moléculas de soluto na solução aumenta, até a velocidade com a qual elas deixam a solução igualar-se, outra vez, à velocidade com que entram; nesse ponto, temos o equilíbrio restabelecido (fig. 6.7(c)).

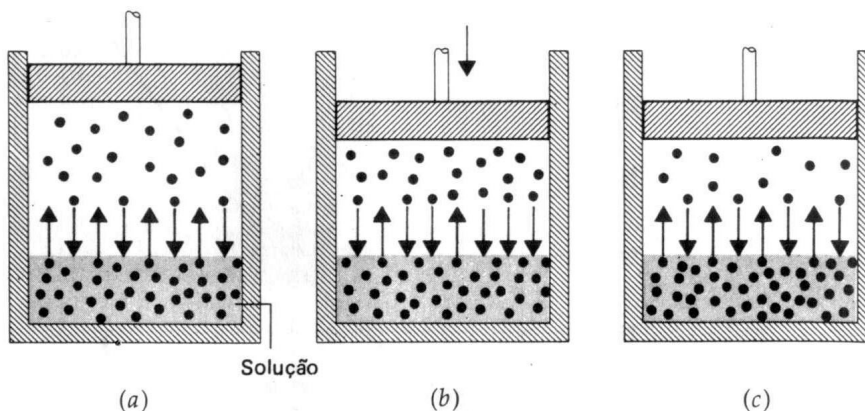
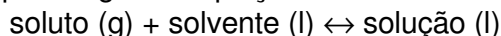


Figura 6.7 - Efeito da pressão sobre a solubilidade de um gás: (a) há um equilíbrio entre o gás e a sua solução; (b) o equilíbrio é perturbado; (c) o equilíbrio é restabelecido para dissolução de mais gás.

O comportamento da solubilidade de gases com relação à pressão também pode ser explicado facilmente em termos do princípio de Lê Châtelier. Devemos representar o equilíbrio pela seguinte equação:



Se a pressão for aumentada, o princípio de Lê Châtelier nos diz que o sistema responderá de modo a fazer com que a pressão seja reduzida a um valor próximo de seu valor inicial. Isso poderá ocorrer se mais gás for dissolvido, pois, assim, existirão menos moléculas na fase gasosa a exercer pressão.

Quantitativamente, a influência da pressão na solubilidade de um gás é dada pela lei de Henry, que estabelece que a concentração do soluto gasoso na solução, C_g , é diretamente proporcional à pressão parcial do gás sobre a solução, isto é,

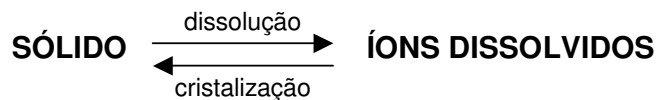
$$D_g = h_g p_g$$

onde a constante de proporcionalidade, h_g , é chamada constante de Henry. Esta relação permite-nos calcular a solubilidade de um gás a uma dada pressão, desde que conheçamos sua solubilidade a alguma outra pressão. Realmente, a lei de Henry só é precisa para concentrações e pressões relativamente baixas e para gases que não reajam significativamente com o solvente.

6.4.6 Soluções saturadas, insaturadas e supersaturadas

Os conceitos de solução saturada, insaturada e supersaturada estão relacionados com os fatores que afetam a solubilidade. A uma dada temperatura, a velocidade de dissolução de um sólido aumenta quando grandes cristais são moídos, pois há o aumento a área superficial, possibilitando uma maior área de contato das partículas de solutos com o solvente. Ao se colocar um sólido em água, algumas partículas se dissolvem. A velocidade deste processo diminui com o passar do tempo porque a área superficial se reduz com o tempo. Simultaneamente, o número de partículas na solução aumenta e ao colidirem entre si com maior

freqüência algumas colisões provocam a recristalização. Então diz-se que o sólido e íons dissolvidos estão em equilíbrio.



Uma vez alcançado o equilíbrio, não se pode dissolver mais partículas sólidas sem a cristalização simultânea de uma massa igual de íons dissolvidos. Diz-se que esta solução é saturada.

Em toda solução saturada há equilíbrio dinâmico. Por exemplo, a troca contínua de moléculas de O_2 através da superfície da água e um recipiente aberto (muito conveniente para peixes já que respiram o oxigênio dissolvido).

Entretanto, a solubilidade de muitos sólidos aumenta com o aumento da temperatura. Soluções supersaturadas são soluções que contém quantidade de soluto maior que aquela do ponto de saturação. Elas são preparadas a altas temperaturas. Por exemplo, a 20°C adicionamos soluto a uma solução até saturação, aumentando a temperatura, mais soluto será dissolvido, pois a solução retém mais soluto que na temperatura original. Agora resfriamos lentamente sem nenhuma agitação até 20°C e o soluto deve permanecer em solução. Neste ponto se diz que a solução supersaturada é metaestável, pois produz cristais se lentamente perturbada ou se forem introduzidas “sementes”, como partículas de pó ou cristais. Nestas condições, o soluto sólido excedente cristaliza (precipita) e a solução se torna saturada. Um bom exemplo disso são as nuvens, que estão supersaturadas com umidade. Pulverizando finas partículas de iodeto de prata, induz-se a precipitação de H_2O .

6.4.7 Propriedades das soluções

O soluto na solução não precipita e não aparece na filtração, embora possam ser coloridas, elas são transparentes a passagem de luz, mas se acompanharmos o caminho do feixe de luz poderemos observar partículas em suspensão.

Ponto de ebulição: Quando um mol de soluto não volátil é dissolvido em 1000g água, o ponto de ebulição aumenta em $0,51^\circ\text{C}$. Exemplo: 1 mol de sacarose $C_{12}H_{22}O_{11}$ (342g) em 1000g de água, a temperatura de ebulição é igual a $100,51^\circ\text{C}$; 2 mols de sacarose, $101,02^\circ\text{C}$. Mas NaCl composto iônico 1 mol de massa de fórmula (58,5g) em 1000g de água, a temperatura de ebulição é de 101°C ao invés de $100,51^\circ\text{C}$, assim 1 mol de NaCl aumenta $2 \times 0,51^\circ\text{C}$ a temperatura de ebulição embora a massa seja menor. Podemos concluir que a mudança do ponto de ebulição depende mais do número de partículas do que do tamanho delas e que compostos iônicos tornam-se íons em solução.

Ponto de congelamento: O ponto de congelamento da solução é menor que o da água pura. Esta propriedade consiste em vantagem quando, por exemplo, álcool ou outro anticongelante é adicionado à água do radiador do carro. Quando 1 mol do soluto é dissolvido em 1 litro de água, a temperatura de congelamento diminui $1,86^\circ\text{C}$. Aqui, novamente as substâncias iônicas dobram a diminuição de temperatura ($2 \times 1,86^\circ\text{C}$). Assim, $CaCl_2$ poderia ser mais efetivo que álcool como anticongelante nos carros (mas é corrosivo).

6.5 Unidades de concentração

Em trabalhos científicos, a concentração de uma solução deve ser expressa em unidades quantitativas. São usadas as chamadas unidades de concentração que são medidas quantitativas da afinidade de soluto que se dissolve.

A quantidade relativa de uma substância é conhecida como concentração e é expressa em diferentes unidades. Algumas dessas unidades de concentração serão expostas na sequência.

6.5.1 Fração molar

A fração molar X de um componente em solução é a razão do número de mols* daquele componente pelo número total de mols de todos os componentes. Sendo n o número de mols, tem-se:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots} \quad (6.1a)$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C + \dots} \quad (6.1b)$$

e assim por diante.

6.5.2 Porcentagem molar

Indica o número de mols de um componente expresso como uma porcentagem de número total de mols presentes:

$$\% \text{ em mol de A} = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots} \times 100 \quad (6.2)$$

6.5.3 Molaridade

Molaridade ou concentração molar é o número de mols do soluto dissolvido por litro de solução. Se n_A representa o número de mols do soluto A e V representa o volume da solução em litros, então:

$$M_A = [A] = \frac{n_A}{V} \quad (6.3)$$

A molaridade é expressa em M que seria a abreviação de mol/L. Uma solução cujo resultado seja, por exemplo, 0,35 mol/L, é uma solução 0,35 M, sendo lida como "0,35 molar".

6.5.4 Molalidade

Molalidade é o número de mols de soluto dissolvido por quilograma de solvente. Assim, a molalidade do soluto A em solução com o solvente B é:

* O número de mols de uma substância pode ser obtido dividindo a massa da amostra em gramas por sua massa molar. Por exemplo, o número de mols de 10g de H_2O é:

$$n_{H_2O} = \frac{10g}{(2 \times 1 + 16)g / mol} = 0,56mol$$

$$\mu_A = \frac{n_A}{m_B} \quad (6.4)$$

onde n_A é o número de mols do soluto A e m_B é a massa de solvente B em kg. Uma solução contendo 2mol/kg diz-se 2 molal e escreve-se 2m.

6.5.5 Partes por milhão (ppm)

Unidade conveniente para expressar a concentração de substâncias extremamente diluídas, como por exemplo, os contaminantes do ar. É a relação entre a massa de soluto e a massa da solução em gramas, multiplicada por 1000000, ou seja:

$$\text{ppm} = \frac{m_A}{m} \times 10^6 \quad (6.5)$$

onde m_A representa a massa do soluto A em gramas e m a massa da solução.

6.5.6 Normalidade

A normalidade de uma solução é definida como sendo o número de equivalentes-gramas do soluto em 1 litro de solução. É uma unidade geralmente utilizada para certos cálculos de análise quantitativa. A normalidade de uma solução pode ser expressa por:

$$N = \frac{m_A}{P_{\text{eqA}} V} \quad (6.6)$$

m_A massa do soluto em gramas, P_{eqA} é o equivalente de soluto, que é a massa de um mol de soluto* (mm_A) por sua valência e V é o volume da solução em litros, ou seja:

$$N = \frac{m_A}{\frac{mm_A}{\text{valência}} V} \quad (6.7)$$

A valência depende do tipo da substância:

- ácidos: é o número de H ácidos que possuem
- bases: é o número de grupos OH ácidos que contém
- sais: calcula-se multiplicando o índice do cátion ou do ânion pela valência respectiva.

6.6 Eletrólitos

Desde as primeiras experiências com eletricidade, verificou-se que as soluções de algumas substâncias conduzem eletricidade. Os solutos que provocam este efeito em solução são chamados de eletrólitos. Como foi originalmente demonstrado por Arrhenius, em 1887, existem muitos casos nos quais o processo de

* A massa de um mol de uma substância é a massa molar da mesma em unidade de massa (gramas), por exemplo, a massa molar de uma molécula de H_2O é 18g/mol, portanto, a massa de 1 mol de H_2O é 18g (= 1 mol x 18g/mol).

dissolução é acompanhado pela dissociação ou ruptura de moléculas. Os fragmentos dissociados frequentemente têm carga elétrica, ou seja, são íons, o que possibilita a condução de eletricidade na solução. Foi observado que eletrólitos invariavelmente pertencem a um dos três grupos de compostos: ácidos, bases ou sais. Uma solução de um eletrólito conduz melhor a eletricidade do que o solvente puro. Por exemplo, a água pura está dissociada apenas em $2 \times 10^{-7}\%$ a 25°C , sendo, portanto, um mau condutor.

Uma substância que não é um eletrólito não fornece íons à solução ao dissociar-se. As partículas dispersas através da solução são descarregadas, sendo estas moléculas ou átomos.

Para exemplificar, imaginemos o seguinte experimento: conectar dois eletrodos em série com uma fonte e um amperímetro e colocar os eletrodos em água. Com a fonte ligada e os eletrodos imersos em água pura, nada acontece. Adicionando açúcar à água, nada ocorre. Mas, imergindo os eletrodos em solução de água com NaCl, o amperímetro acusa passagem de corrente pelo circuito montado, ou seja, há uma boa condutividade nesta solução. Através desta experiência, pode-se constatar que há substâncias que produzem soluções condutoras, que são conhecidas como eletrólitos, e substâncias que produzem soluções não condutoras. Substâncias que não são eletrólitos não liberam íons na solução à medida que se dissolve, pois suas partículas não apresentam cargas, sendo que estas moléculas ou átomos, não se movimentam, permanecendo na solução como no estado sólido. Em conseqüência, a solução de água com açúcar não conduz corrente elétrica porque as moléculas de açúcar mantêm sua identidade sem se romperem em íons, como ocorre no caso da solução com NaCl e de outros eletrólitos.

Em uma solução de um não-eletrólito, não há dissociação, as moléculas de soluto mantêm sua identidade sem se romperem. Por exemplo, quando o açúcar é dissolvido em água, como mostrado na figura 6.8, as moléculas neutras de açúcar que estavam no sólido permanecem iguais na solução. A espécie açúcar não possui carga, de forma tal que quando são inseridos eletrodos positivo e negativo na solução, as moléculas de açúcar não têm porque se movimentarem. Em conseqüência disso não há condutividade elétrica.

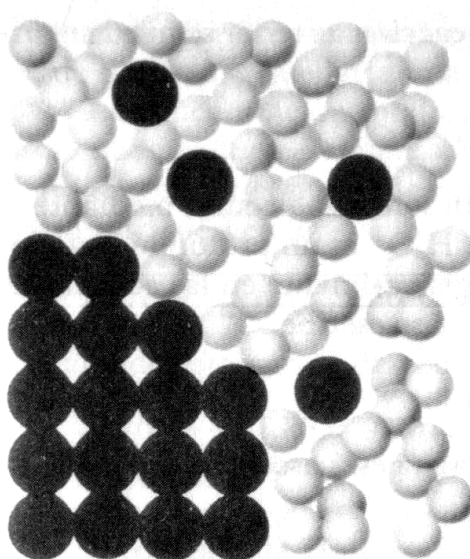


Figura 6.8 - Representação esquemática da dissolução do açúcar, aqui as esferas escuras representam moléculas de açúcar e as esferas claras, moléculas de água.

Os eletrólitos são classificados como fortes quando produzem soluções boas condutoras, dissociando-se totalmente, ou fracos, quando geram soluções ligeiramente condutoras. O principal solvente utilizado é a água. Um eletrólito pode ser iônico ou molecular. Na tabela 6.4 são dados alguns exemplos de eletrólitos forte e eletrólitos fracos.

Eletrólitos fortes		Eletrólitos fracos	
HCl	Ácido clorídrico	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Ácido acético
NaOH	Hidróxido de sódio	NH_3	Amoníaco
NaCl	Cloreto de sódio	HgCl_2	Cloreto de mercúrio
KCN	Cianureto de potássio	HCN	Ácido cianídrico
BaSO_4	Sulfato de bário	CdSO_4	Sulfato de cádmio

Tabela 6.4 - Exemplos de eletrólitos forte e eletrólitos fracos.

Outra característica das soluções de eletrólitos é o abaixamento do ponto de congelamento em comparação com o solvente puro. Essa diminuição do ponto de congelamento é proporcional ao número de partículas dissolvidas num dado volume. Sabe-se que as soluções de não-eletrólitos em H_2O , com o açúcar ou álcool, na mesma concentração, têm o mesmo ponto de congelamento. Entretanto, soluções de ácidos, bases e sais sofrem o abaixamento do ponto de congelamento. A redução do ponto de congelamento indica que mais partículas foram produzidas de uma massa molecular (1 mol) de um eletrólito em solução.

6.6.1 Dissociação* de eletrólitos iônicos

* Não confundir com o termo ionização. A dissociação é o processo de separação dos íons de um eletrólito enquanto que a ionização é a formação de um íon a partir de um átomo ou molécula pela perda de um elétron.

Um eletrólito iônico, a exemplo do NaCl, não surpreende pelo fato de gerar cargas, já que sólidos iônicos apresentam cargas mesmo não estando dissolvidos. Quando se dissolve NaCl em água, aparecem os íons Na^+ e Cl^- , retirados do retículo pelos dipolos da água. A solução resultante contém íons Na^+ e Cl^- , cada um rodeado por um aglomerado de moléculas de H_2O hidratantes. Este processo é representado por:

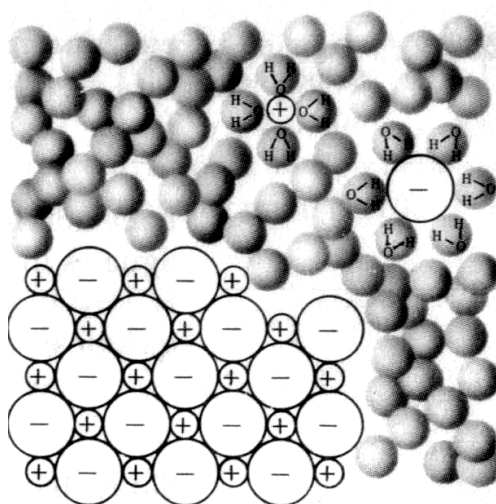
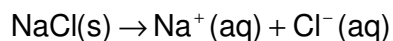


Figura 6.9 - Representação esquemática da dissolução de NaCl.

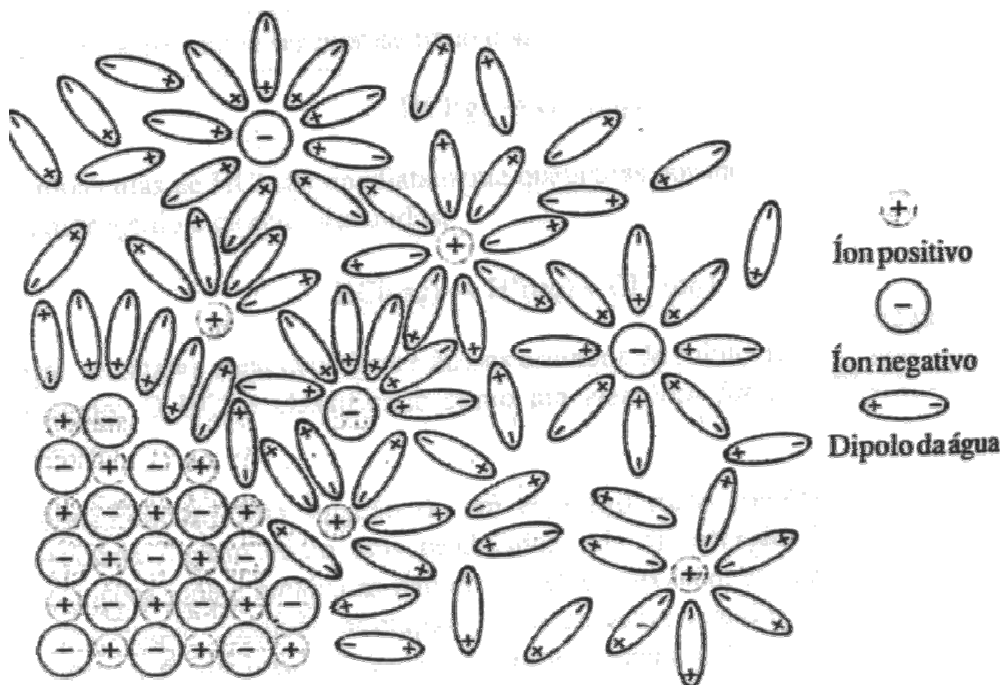


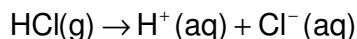
Figura 6.10 - Dissolução e dissociação de um sólido iônico.

Como se pode ver na fig. 6.10, o extremo positivo das moléculas de água atraem os íons Cl^- , o que dá origem ao cloreto hidratado. A espécie como um todo apresenta carga negativa. Os íons Na^+ sofrem hidratação semelhante junto ao extremo negativo das moléculas de água.

Na solução formada, ocorre um transporte total de cargas negativas e positivas que fica evidenciado ao se introduzir eletrodos, quando os íons Na^+ são atraídos para o eletrodo negativo e os íons Cl^- para o eletrodo positivo, possibilitando a passagem de corrente elétrica.

6.6.2 Dissociação de eletrólitos moleculares

Um exemplo de eletrólito molecular é o HCl. O HCl puro, nos estados sólido, líquido ou gasoso, não é condutor porque é formado de moléculas discretas. Entretanto, quando HCl(g) é colocado em água a temperatura e pressão ambiente, este é bastante solúvel e conduz corrente elétrica. Isso porque as moléculas de HCl são polares e os dipolos de H_2O são tão fortemente atraídos por suas extremidades que o HCl é quebrado, isto é



Neste processo, um próton é transferido do HCl para o H_2O , pois o íon H^+ é fortemente hidratado formando ponte de hidrogênio com o dipolo da água. Este agrupamento é usualmente represento por $\text{H}(\text{H}_2\text{O})_x^+$, mas usualmente representado por H_3O^+ (íon hidrônio ou oxônio). Os íons Cl^- possuem moléculas de H_2O grudadas ao seu redor, não havendo mais HCl puro e sim íons hidratados H_3O^+ e Cl^- :

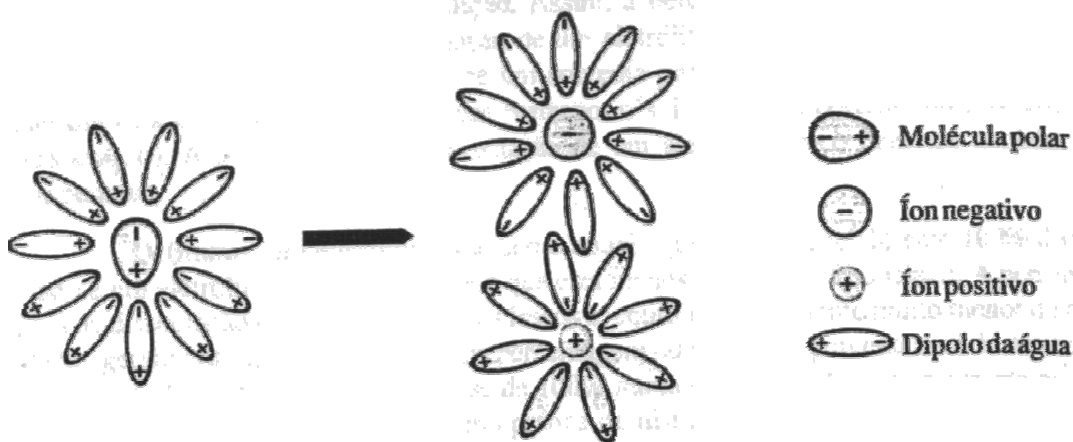
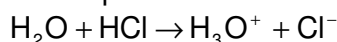
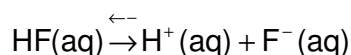


Figura 6.11 - Dissociação esquemática de uma molécula polar.

6.6.3 Forças eletrolíticas

Como foi visto, soluções aquosas de NaCl e HCl apresentam elevada condutividade elétrica. Por outro lado, uma solução de HF, na mesma concentração, possui baixa condutividade, porém, ainda mais elevada que a da água pura. Isso é uma evidência de que para a mesma quantidade de mols de soluto por litro de solução, há a formação de menos íons de HF do que de NaCl ou HCl podendo-se concluir que, em solução, nem todas as moléculas de HF se dissociam. Devido a essa característica dos eletrólitos, as substâncias são classificadas em:

- eletrólitos fortes: a exemplo do HCl, são aqueles que dissociam-se completamente em solução, exceto quando esta é muito concentrada, deixando em solução apenas ânions e cátions, sem nenhuma molécula do soluto.
- eletrólitos fracos: como no caso de HF, são aqueles que deixam moléculas não-dissociadas coexistindo com os pouquíssimos íons formados pela dissociação. Isso ocorre porque a força das ligações interatômicas nas moléculas de soluto é muito forte e fazendo com que os íons dissociados se recombinem. À medida que as concentrações de íons em solução aumentam, esta recombinação também aumenta e a velocidade de dissociação das moléculas de soluto diminui pois diminui sua quantidade até o ponto em que as taxas de dissociação e recombinação tornam-se iguais e o sistema entra em equilíbrio dinâmico e mais nenhuma mudança efetiva ocorre na solução. No caso do HF, o ponto de equilíbrio é representado por:



Medições realizadas com diversos eletrólitos indicam que a porcentagem de dissociação depende: (a) da natureza específica do eletrólito (eletrólitos fortes - apenas íons ou soluções - e eletrólitos fracos - na solução encontram-se íons e moléculas não dissociados), (b) da natureza do solvente, (c) da concentração do soluto e (d) da temperatura (a temperatura não é uma regra, depende do soluto)

Quando uma molécula AB se dissocia, formam-se A^+ e B^- devido ao rompimento da ligação AB. A magnitude desse processo depende da natureza de A e B, ou seja, da natureza do eletrólito. Por exemplo, HCl em água dissocia-se 100% (eletrólito forte) enquanto que HF em água dissocia-se somente 8% (eletrólito fraco).

A natureza do solvente geralmente é ignorada porque na grade maioria dos casos utiliza-se a água (H_2O). Em dissolventes diferentes da água, o comportamento do eletrólito pode ser totalmente diverso. Por exemplo, HCl em C_6H_6 dissocia-se apenas 1% enquanto que em H_2O , como vimos, ele dissocia-se totalmente.

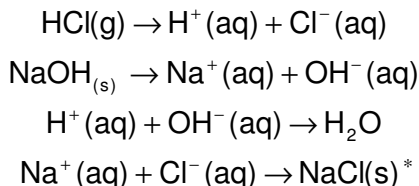
A porcentagem ou grau de dissociação de um dado eletrólito aumenta conforme a concentração do soluto diminui, ou seja, à medida que a solução torna-se mais diluída. Em soluções muito diluídas até eletrólitos fracos apresentam maior grau de dissociação, pois o ponto de equilíbrio se desloca, favorecendo a dissociação. Como eletrólitos considerados fracos, quando em soluções altamente diluídas, podem apresentar uma porcentagem de dissociação próxima a 100%, convencionou-se verificar o grau de dissociação de um eletrólito quando em solução de concentração 1 mol/L. Nesta concentração (solução 1 molar), se uma substância for totalmente dissociada, esta é um eletrólito forte, se ligeiramente dissociada, é um eletrólito fraco.

6.6.4 Ácidos, bases e sais

Nos primórdios da química, os ácidos eram definidos e identificados em função do gosto “ácido” ou azedo e por sua ação sobre certos pigmentos vegetais. Bases eram substâncias que reagiam com ácidos para formar sais e as reações eram feitas quase que exclusivamente em água.

Hoje, são consideradas quatro teorias que pretendem explicar o comportamento de ácidos e de bases.

Os sais são resultantes de reações entre uma solução de um ácido com uma base, nas quais ocorre a neutralização dos íons H^+ e OH^- que caracterizam as propriedades dos ácidos e bases, respectivamente, formando água e o sais.



6.6.4.1 Teoria de Arrhenius

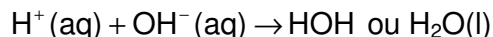
Antigamente, os ácidos eram definidos e identificados em função do gosto ácido ou azedo e por sua ação sobre pigmentos vegetais.

Em 1884, Svante Arrhenius propôs a teoria da dissociação eletrolítica que lhe permitiu formular sua teoria sobre as reações ácido-base e autoprotólise (ou autodissociação) da água.

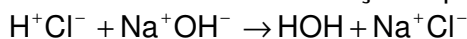
A teoria de Arrhenius é, em sua essência, considerada correta até hoje. Ela preconiza que:

- ácidos são as substâncias que contêm H e que em solução liberam íons H^+ e
- bases são as substâncias que contêm OH e que em solução liberam OH^- .

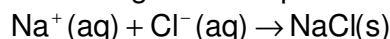
A neutralização foi descrita por Arrhenius como a combinação dos íons H^+ e OH^- para formar água.



Por exemplo, consideremos a neutralização de uma solução aquosa de NaOH (contendo Na^+ e OH^-) quando misturada a uma solução aquosa de HCl (H^+ e Cl^-):



Os íons continuam na solução, a não ser quando a solubilidade é baixa ou a solução satura-se precipitando o sal ou se a água for evaporada



Em solução aquosa, a concentração de H^+ é dada freqüentemente em termos de pH, sendo

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (6.8)$$

onde $[\text{H}^+]$ é a concentração ou atividade do íon hidrogênio.

Embora se caracterize pela simplicidade e seja satisfatória para explicar as reações de ácidos protônicos com hidróxidos metálicos (bases hidroxidadas), a teoria de Arrhenius apresenta falhas graves:

- limita-se a soluções aquosas;
- ignora muitas substâncias e outras espécies;
- não considera que não são todos os compostos contendo hidrogênio que são ácidos, a exemplo de H_2O , NH_3 , CH_4 e $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$;
- não explica que muitas substâncias que não são compostos contendo hidrogênio ou hidróxido aumentam a concentração de H^+ e OH^- quando adicionadas à água.

Para exemplificar o quarto ponto da crítica à teoria de Arrhenius, tem-se que a solução de CO_2 em H_2O gera solução ácida por formar H_2CO_3 (ácido carbônico, ou seja $[\text{H}^+ + \text{HCO}_3^-]$), sendo que na prática, no CO_2 aquoso, menos de 1% de CO_2 se transforma em H_2CO_3 . Outro exemplo é a solução de NH_3 em H_2O , que gera

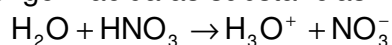
* A formação de NaCl não ocorre na solução. Este sal é um eletrólito forte e solúvel, e assim não há atração entre os íons quando se encontram em solução. A formação ocorreria se a água fosse evaporada, tornando a solução saturada, forçando a cristalização do NaCl.

solução básica por formar NH_4OH (hidróxido de amônio, $[\text{NH}_4 + \text{OH}^-]$), sendo que nunca se detectou a presença da espécie discreta NH_4OH .

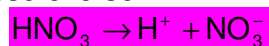
	<i>Nome</i>	<i>Processo de dissolução</i>
Ácido	Ácido clorídrico (cloreto de hidrogênio)	$\text{HCl}(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$
	Ácido fluorídrico (fluoreto de hidrogênio)	$\text{HF}(g) \rightarrow \text{HF}(aq) \rightleftharpoons \text{H}^+(aq) + \text{F}^-(aq)$
	Ácido nítrico (raramente, “nitrato de hidrogênio”)	$\text{HNO}_3(l) \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{NO}_3^-(aq)$
Bases	Hidróxido de sódio	$\text{NaOH}(s) \rightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{OH}^-(aq)$
	Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2(s) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$
	Hidróxido de lantânio	$\text{La}(\text{OH})_3(s) \rightarrow \text{La}^{3+}(aq) + 3\text{OH}^-(aq)$
Sais	Fluoreto de sódio	$\text{NaF}(s) \rightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{F}^-(aq)$
	Cloreto de cálcio	$\text{CaCl}_2(s) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(aq) + 2\text{Cl}^-(aq)$
	Nitrato de lantânio	$\text{La}(\text{NO}_3)_3(s) \rightarrow \text{La}^{3+}(aq) + 3\text{NO}_3^-(aq)$

Tabela 6.5 - Alguns ácidos, bases e sais de Arrhenius.

Arrhenius descreve os íons H^+ em água como íons isolados, entretanto hoje se sabe que eles nunca existem em solução aquosa, eles sempre estão hidratados, associados a moléculas de H_2O , como indicado no item 5.6.2, existem como $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, onde n é um número inteiro pequeno, e é devido à atração do extremo da molécula de H_2O e embora não se saiba até que ponto o H^+ está hidratado, na maioria das soluções considera-se $n = 1$ ou H_3O^+ ou $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Íon hidrônio ou axônio é a espécie que dá origem ácida às substâncias. Exemplo:

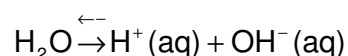


mas por simplificação química, escreve-se



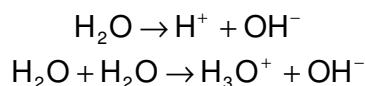
6.6.4.2 Sistema solvente

A capacidade da água de estabilizar íons hidratando-os é suficientemente grande para que ela possa inclusive dissociar-se em íons H^+ e OH^- . A equação de autodissociação, de acordo com Arrhenius é



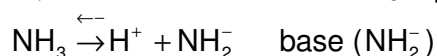
A água é ainda o solvente mais utilizado, mas limitar-se apenas ao seu estudo significa considerar apenas os compostos estáveis em meio aquoso. Solventes não aquosos encontraram emprego crescente em química orgânica, pois possibilitam preparar diferentes compostos com características diferentes da forma hidratada. Assim, os conceitos de ácidos e bases, tais como aplicados a sistemas aquosos, tiveram que ser ampliados.

Não é algo óbvio definir a água como um ácido ou uma base. Mesmo em estado sumamente puro, a água conduz corrente elétrica, o que denota que esteja ligeiramente dissociada

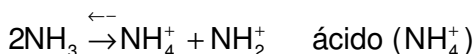


A água é um eletrólito muito fraco, pois a magnitude da dissociação é pequena ($[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{M}$). Em média, somente 2 moléculas em 1000 milhões estão dissociadas. Por exemplo, o HCl, um ácido forte, dissocia-se completamente em H^+ e Cl^- ; um ácido fraco, como o ácido acético $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ (acetato) é ligeiramente dissociado. Como consequência, a água pura não é um bom condutor de eletricidade.

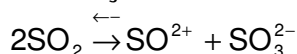
Outros solventes apresentam autodissociação semelhante. Por exemplo, a amônia, NH_3 , líquida a -33°C , 1 atm dissocia-se em NH_3 líquida



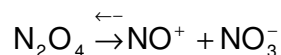
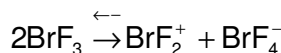
que é geralmente mostrada como



O SO_2 líquido sofre autodissociação semelhante em SO_2 líquido



A teoria do sistema solvente considera qualquer substância capaz de sofrer autodissociação:



Assim, a definição pelo sistema solvente de ácidos e bases estende o conceito de Arrhenius para outros solventes que apresentam autodissociação. De acordo com esta definição, tem-se que:

- ácido é uma substância que aumenta a concentração de cátions (íons positivos) relacionados com o solvente e
- base é uma substância que aumenta a concentração de ânions (íons negativos) relacionados com o solvente.

Assim, em água, um ácido é uma substância que produz íons H^+ (ou H_3O^+) e uma base é uma substância que produz íons OH^- . No solvente NH_3 , um ácido produz NH_4^+ e uma base, NH_2^- . No solvente SO_2 , um ácido produz SO^{2+} e uma base, SO_3^{2-} .

6.6.4.3 Teoria de Brønsted-Lowry

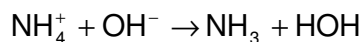
Trabalhando individualmente (1923) na tentativa de estender a aplicabilidade da teoria de Arrhenius, J. N. Brønsted (Dinamarca) e T. M. Lowry (Inglaterra) propuseram a teoria da transferência de prótons de Brønsted-Lowry, segundo a qual:

- ácido é qualquer substância (molécula ou íon) que tende a doar prótons e
- base é qualquer substância que tende a receber prótons uma base.

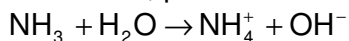
Assim, uma reação ácido-base é uma reação de transferência de prótons. Por exemplo, HCl em água, é um ácido de Arrhenius. Na teoria de Brønsted-Lowry, o

HCl é um ácido em qualquer solvente (não só em água) ou mesmo puro porque pode doar prótons H^+ . Esta teoria passa a ser usada para todos os solventes.

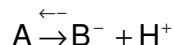
O íon amônio NH_4^+ pode doar um próton, o que faz dele um ácido,



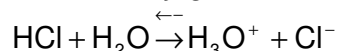
enquanto que NH_3 (amônia) é uma base, pois recebe um próton da água:



Segundo a teoria de Brønsted-Lowry, todo ácido apresenta uma base conjugada



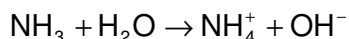
onde A representa o ácido e B a base conjugada. Exemplo:



ácido 1 base 2 ácido 2 base 1

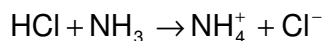
HCl e Cl^- são, respectivamente, ácido e sua base conjugada (par 1). Como a água H_2O recebe prótons, ela é a base conjugada do ácido H_3O^+ (par ácido-base conjugado 2). Em geral, quanto mais forte é um ácido, mais fraca é sua base conjugada; quanto mais forte é uma base, mais fraco é seu ácido conjugado.

O grau em que uma substância dissolvida pode atuar como ácido ou base depende em grande parte do solvente. Outro exemplo:

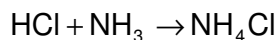


base 1 ácido 2 ácido 1 base 2

NH_3 recebe próton da água

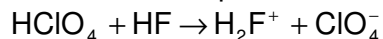


Esta reação acontece na ausência de solvente, formando cloreto de amônio NH_4Cl (sólido iônico)



De acordo com esta teoria, a água pode reagir tanto como ácido (para formar sua base conjugada OH^-) quanto como base (para formar seu ácido conjugado H_3O^+), processos estes que ocorrem na autodissociação da água.

O soluto só pode exibir características ácidas se sua capacidade em doar prótons for superior à do solvente. Por exemplo, o HF atua como base em $HClO_4$:



Ácidos inorgânicos dissolvidos em água apresentam maior tendência de doar prótons. Todos os ácidos inorgânicos comuns doam prótons à água dissociando-se completamente. Um solvente nestas condições é chamado solvente nivelador, pois ele comunica aos ácidos inorgânicos em questão, mais ou menos a mesma energia que é liberada.

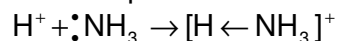
Solventes diferenciadores como ácido acético glacial $HC_2H_3O_2$, acentuam a diferença da força ácida de alguns ácidos inorgânicos que são somente parcialmente dissociados. Isto porque é um receptor de prótons fraco, já com características de doador. Este comportamento leva a concluir que um soluto que atua como base fraca em água se comporta como base forte em ácido acético. O solvente assim exerce um efeito nivelador sobre as bases.

	<i>Ácido</i>	<i>Base</i>	
Mais forte			Mais fraco
	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	
	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
	HCl	Cl ⁻	
	HNO ₃	NO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	H ₂ O	
	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	
	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	
	HF	F ⁻	
	HC ₂ H ₃ O ₂	C ₂ H ₂ O ₂ ⁻	
	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	
	H ₂ S	HS ⁻	
	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	
	NH ₄ ⁺	NH ₃	
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
	H ₂ O	OH ⁻	
	HS ⁻	S ²⁻	
Mais fraco	OH ⁻	O ²⁻	Mais forte

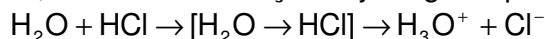
Tabela 6.6 - Forças relativas de pares ácido-base conjugados de Brønsted-Lowry.

6.6.4.4 Teoria de Lewis

G. N. Lewis (1923) ampliou a definição de ácidos e bases, tornando-a independente da presença de prótons e do emprego de solventes. Para Lewis, ácidos são substâncias capazes de receber um par de elétrons e base substâncias capazes de doar um par de elétrons. Ácido é uma espécie com um orbital vazio capaz de receber um par de elétrons, enquanto que a base é capaz de doar dois elétrons para formar ligação covalente coordenada. Assim, por exemplo, o próton é um ácido de Lewis e a amônia uma base de Lewis, já que o par de elétrons que sobra no nitrogênio pode ser doado ao próton.



Analogamente HCl é um ácido de Lewis pois pode receber um par de elétrons de uma base, como H₂O, embora esta reação seja seguida por uma dissociação:



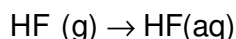
A teoria de Lewis é bastante usada por apresentar um ponto de vista mais amplo que as demais teorias. Não há escala de acidez ou basicidade, pois esta depende da reação e quase todas as reações tornam-se ácido-base neste sistema.

6.6.4.5 Força de ácidos e bases

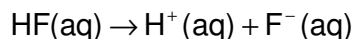
De acordo com a visão de Brønsted e Lowry, a força de um ácido é a tendência deste em doar um próton, enquanto que a força de uma base é a sua tendência em receber um próton.

Existem poucos ácidos fortes (capazes de produzir elevada concentração de íons H^+ em solução), como H_2SO_4 , HNO_3 e HCl . Isso ocorre porque há uma quantidade de átomos aos quais os hidrogênios estão ligados, com frequência oxigênio, por ligação covalente que não é facilmente quebrada pela atração da molécula polar de H_2O . Apenas uma pequena fração ou porcentagem de hidrogênio pode escapar para formar íons H_3O^+ . Assim, eles nunca produzem alta concentração de íons H_3O^+ e estes são chamados de ácidos fracos. Exemplo de ácido fraco é o HF que existe em solução como uma mistura de íons e moléculas não-dissociadas em solução.

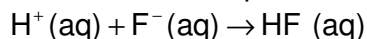
Na primeira etapa, o HF simplesmente se dissolve devido às fortes interações dipolo-dipolo entre HF e H_2O



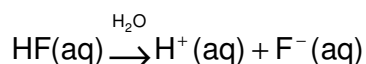
Então, moléculas de água iniciam a quebra das moléculas de HF dissolvidas em seus íons hidratados; algumas moléculas de HF se dissociam:



Mas a ligação H-F não é tão fácil de ser rompida como a ligação H-Cl, e a atração entre H^+ e F^- em solução é mais forte que a H^+ e Cl^- . Como resultado, os íons H^+ e F^- em solução podem se recombinar para formar moléculas de HF:



À medida que as concentrações de H^+ e F^- aumentam, a velocidade de recombinação aumenta, enquanto que a velocidade de dissociação das moléculas de HF diminui porque estão em menor quantidade. Eventualmente, a taxa de dissociação de HF torna-se igual à de recombinação. A partir deste momento, não ocorre mais nenhuma mudança efetiva e o sistema se encontra em equilíbrio dinâmico.

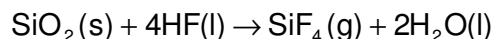


Para cada 1 mol de moléculas de HF em 1 litro de água (FH 1 mol/L), em média com 100 moléculas de HF originalmente adicionadas, 97 estão ainda presentes e as outras três como íons hidratados H^+ e F^- , o que explica a baixa condutividade das soluções de HF.

A facilidade com que os ácidos se ionizam depende da facilidade de ruptura da ligação H-X e da estabilidade dos íons resultantes em solução. Ou seja, o HF se ioniza levemente em solução aquosa, enquanto que HCl, HBr, HI se ionizam completamente em solução aquosa diluídas porque as forças de ligação $HF \gg HCl > HBr > HI$. O porquê de o HF ser mais fraco que os outros ácidos, deve-se aos seguintes aspectos:

- a diferença de eletronegatividade: $1,9 \gg 0,9 > 0,7 > 0,4$;
- a força de ligação H-F é consideravelmente maior que as forças de ligação nas outras três moléculas;
- o pequeno tamanho do íon F^- provoca maior dificuldade em se dissociar, devido ao maior ordenamento molecular.

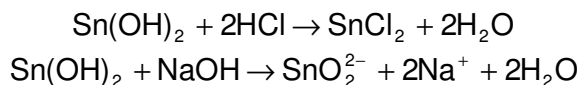
Entretanto, um ácido fraco pode ser altamente reativo. Por exemplo, o HF dissolve a areia e o vidro:



Alguns outros exemplos de ácidos fracos são H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_3BO_3 e ácidos orgânicos, que em geral, são fracos.

6.6.4.6 Anfoterismo

Sabe-se que óxidos de não-metais têm características ácidas e que óxidos de metais ativos em solução formam hidróxidos (bases). É razoável que óxidos dos elementos entre os extremos da tabela periódica mostrem ambas características. O zinco, estanho e alumínio são exemplos típicos disto. Os hidróxidos destes metais, altamente covalentes, reagem com ácidos fortes ou bases fortes para formar sais. Eles devem ser considerados tanto ácidos como bases, ou seja, são anfóteros (do grego, amphoterus = ambos). Algumas reações do estanho que mostram seu anfoterismo:



6.7 Referências bibliográficas do capítulo

- LEE, J. D. **Química inorgânica**: um novo texto conciso. 3. ed. São Paulo: E. Blucher, 1980.
- MAHAN, B. H; MYERS, R. J. **Química**: um curso universitário. 4. ed. São Paulo: E. Blucher, 1997.
- RUSSELL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. V. 2.
- SIENKO, M. J.; PLANE, R. A. **Química**: principios y aplicaciones. México: McGraw-Hill, 1990.

LISTA DE EXERCÍCIOS

SOLUÇÕES

- 1) A 0°C apenas 35,7g de NaCl dissolver-se-ão em 100cm³ de H₂O, no entanto a 100°C serão 39,1g de NaCl. Calcule a solubilidade do NaCl a 50°C.
- 2) Um produto utilizado industrialmente para a limpeza de tubulações contém 5g de água e 5g de NaOH. Qual a fração molar de cada componente?
- 3) Se 28,6g de sacarose forem dissolvidos em 101,9g de água, calcule:
- 4) a molalidade da sacarose na solução se a densidade for 1,09g/cm³;
- 5) a molalidade.
- 6) Uma solução foi preparada dissolvendo-se 25g de NaOH em 160g de água. Determine a concentração da solução em:
 - a) molaridade;
 - b) molalidade;
 - c) normalidade.
- 7) A densidade da solução é 1,08g/cm³ a 20°C.
- 8) 2kg de água contém 3mg de NaF. Determine a concentração do NaF em ppm.
- 9) Dada uma solução com 10g de etanol e 30g de água, calcule as frações molares dos componentes.
- 10) Faça os seguintes exercícios do Russel, vol. I Cap. 11: 11.9 a 11.29 e 11.39 a 11.41.
- 11) Adicionando 19,8g de H₃PO₄ a 1,4L de água, qual é a normalidade da solução?
- 12) Queremos preparar uma dissolução de 625g de NaCl_(aq) a 12% em massa. a) Qual a massa de água e NaCl que deveremos misturar? b) Qual a concentração da solução em g/L se a densidade da dissolução for 1,05g/cm³?
- 13) No laboratório, temos sulfato ferroso heptahidratado. Se misturarmos 6,27g desse sulfato com 85g de água, determine:
 - a) a concentração em % massa de sulfato;
 - b) a fração molar de sulfato ferroso anidro em água.
- 14) Água é adicionada a 58,9g de KI para formar uma solução 3,61mol/L. Qual o volume da solução em cm³?
- 15) Quantos moles de MgCl₂ estão presentes em uma solução 0,448mol/L que tem um volume de a) 1,00dm³ e b) 122mL. (Russel 2,49)
- 16) 125cm³ de NaCl a 2,46mol/L são diluídos para ter um volume final de 845cm³. Qual a molaridade do NaCl na solução final? (Russel 2,51)
- 17) Qual a molaridade de uma solução obtida da adição de 500mL de solução 0,1M de NaOH com 0,2L de solução 0,3M de NaOH?