



QUÍMICA

A Ciência Central

9ª Edição

Capítulo 13

Propriedades das soluções

David P. White

O processo de dissolução

- Uma solução é uma mistura homogênea de soluto (presente em menor quantidade) e solvente (presente em maior quantidade).
- Os solutos e solvente são componentes da solução.
- No processo da preparação de soluções com fases condensadas, as forças intermoleculares se tornam reordenadas.

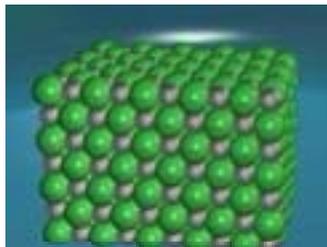
O processo de dissolução

TABELA 13.1 Exemplos de soluções

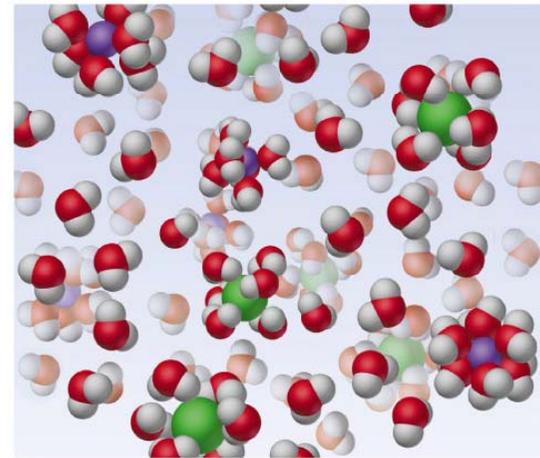
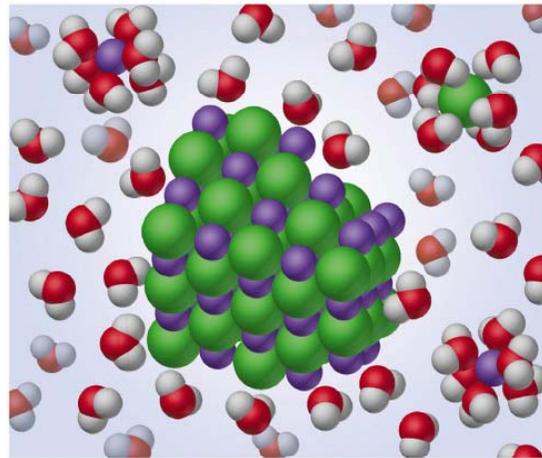
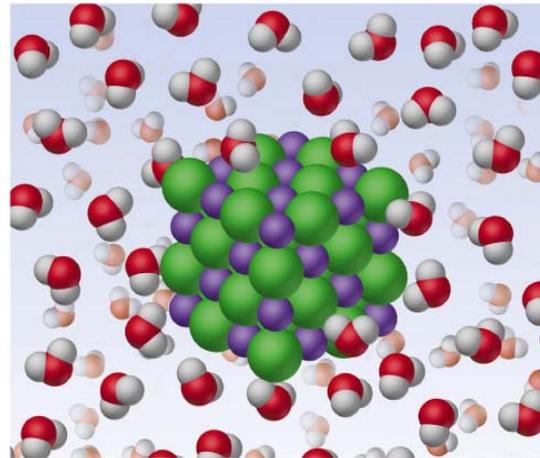
Estado da solução	Estado do solvente	Estado do soluto	Exemplo
Gás	Gás	Gás	Ar
Líquido	Líquido	Gás	Oxigênio na água
Líquido	Líquido	Líquido	Álcool na água
Líquido	Líquido	Sólido	Sal na água
Sólido	Sólido	Gás	Hidrogênio no paládio
Sólido	Sólido	Líquido	Mercúrio na prata
Sólido	Sólido	Sólido	Prata no ouro

O processo de dissolução

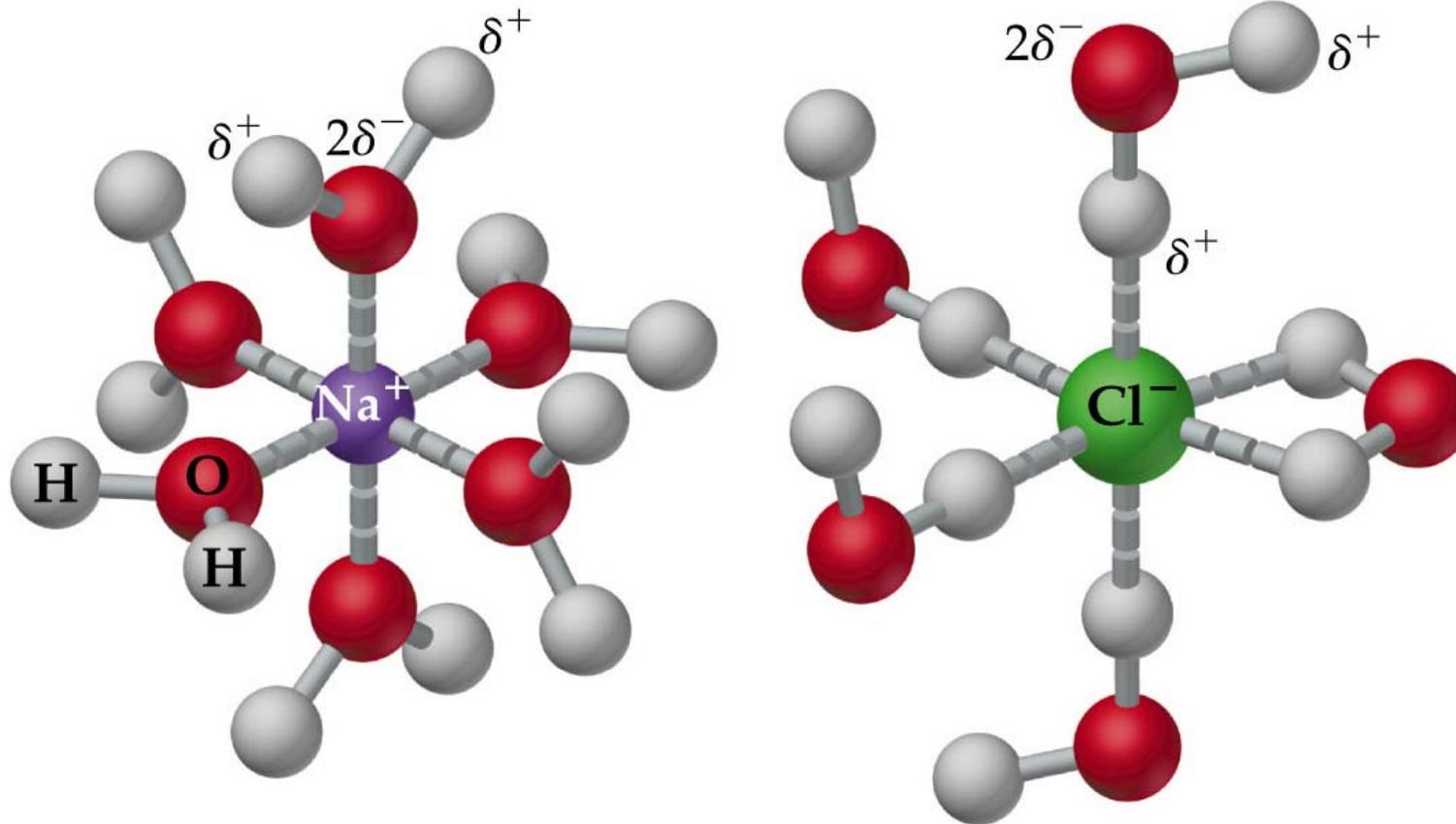
- Considere o NaCl (soluto) dissolvendo-se em água (solvente):
 - as ligações de H da água têm que ser quebradas,
 - o NaCl se dissocia em Na^+ e Cl^- ,
 - formam-se forças íon-dipolo: $\text{Na}^+ \cdots \delta\text{-OH}_2$ e $\text{Cl}^- \cdots \delta^+\text{H}_2\text{O}$.
 - Dizemos que os íons são solvatados pela água.
 - Se água é o solvente, dizemos que os íons são hidratados.



O processo de dissolução



O processo de dissolução



O processo de dissolução

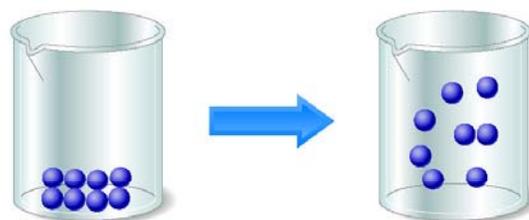
Mudanças de energia e formação de solução

- Há três fases de energia na formação de uma solução:
 - a separação das moléculas do soluto (ΔH_1),
 - a separação das moléculas do solvente (ΔH_2) e a formação das interações soluto-solvente (ΔH_3).
- Definimos a variação de entalpia no processo de dissolução como

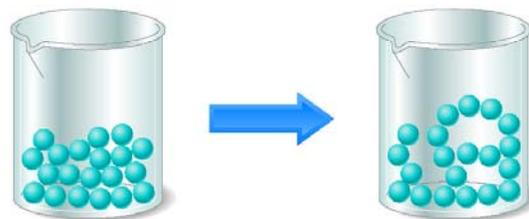
$$\Delta H_{\text{dissol}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

- O ΔH_{soln} pode tanto ser positivo como negativo, dependendo das forças intermoleculares.

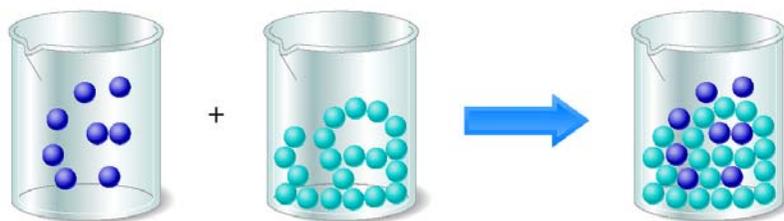
O processo de dissolução



ΔH_1 : Separação das moléculas do soluto



ΔH_2 : Separação das moléculas do solvente



ΔH_3 : Formação das interações soluto-solvente

O processo de dissolução

Mudanças de energia e formação de solução

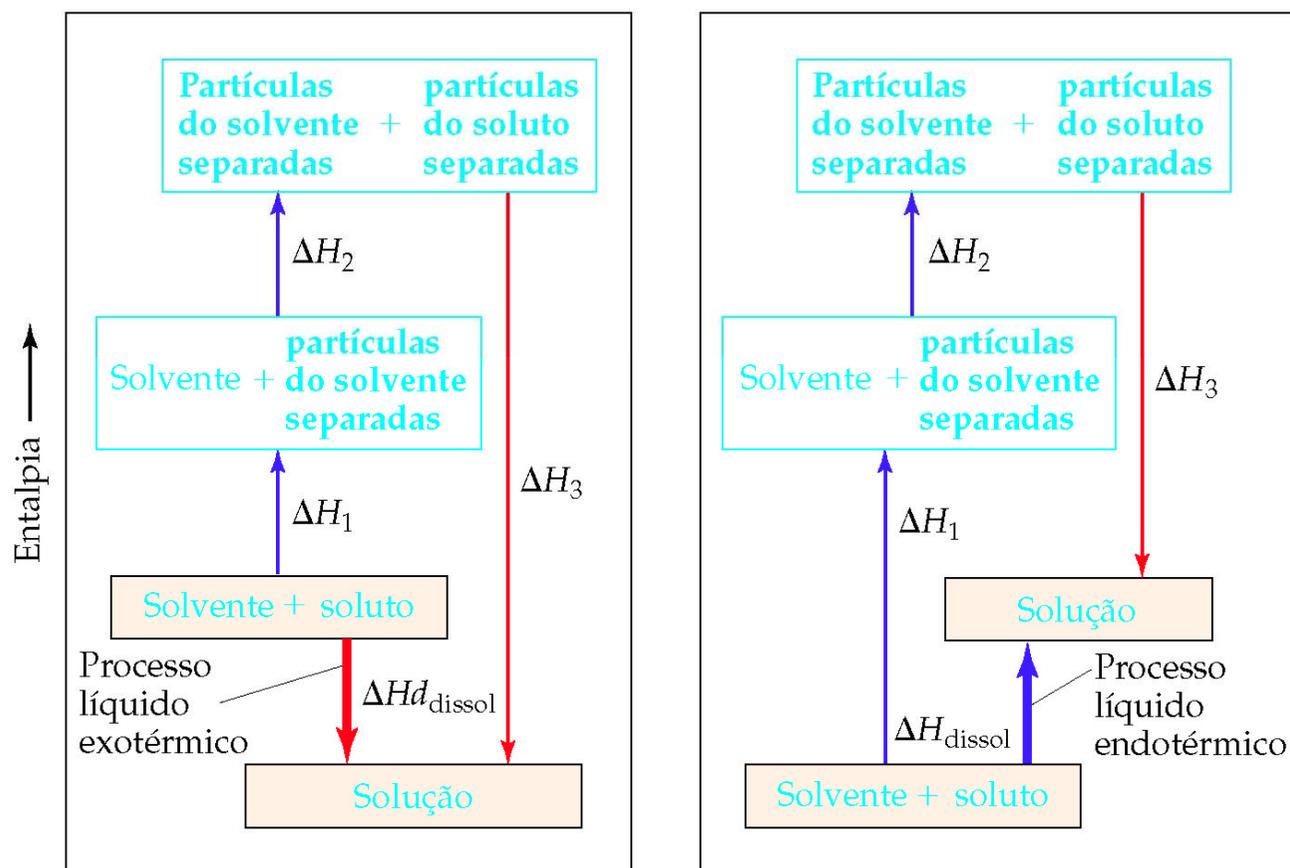
- A quebra de forças intermoleculares é sempre endotérmica.
- A formação de forças intermoleculares atrativas é sempre exotérmica.

O processo de dissolução

Mudanças de energia e formação de solução

- Para determinarmos se o ΔH_{dissol} é positivo ou negativo, consideramos os comprimentos de todas as interações soluto-soluto e soluto-solvente:
 - ΔH_1 e ΔH_2 são ambos positivos.
 - ΔH_3 é sempre negativo.
 - É possível termos tanto $\Delta H_3 > (\Delta H_1 + \Delta H_2)$ quanto $\Delta H_3 < (\Delta H_1 + \Delta H_2)$.

O processo de dissolução



O processo de dissolução

Mudanças de energia e formação de solução

- Exemplos:
 - O NaOH adicionado à água tem $\Delta H_{\text{dissol}} = -44,48 \text{ kJ/mol}$.
 - O NH_4NO_3 adicionado à água tem $\Delta H_{\text{dissol}} = + 26,4 \text{ kJ/mol}$.
- ‘Regra’: os solventes polares dissolvem solutos polares. Os solventes apolares dissolvem solutos apolares. Por quê?
 - Se o ΔH_{dissol} é demasiadamente endotérmico, não haverá a formação de uma solução.
 - NaCl em gasolina: as forças íon-dipolo são fracas, uma vez que a gasolina é apolar. Conseqüentemente, as forças íon-dipolo não são compensadas pela separação de íons.

O processo de dissolução

Mudanças de energia e formação de solução

- Água em octano: a água tem ligações de H fortes. Não há forças atrativas entre a água e o octano para compensar as ligações de H.

O processo de dissolução

Formação de solução, espontaneidade e desordem

- Um processo espontâneo ocorre sem intervenção externa.
- Quando a energia do sistema diminui (por exemplo, deixar um livro cair e permitir que ele caia para uma energia potencial mais baixa), o processo é espontâneo.
- Alguns processos espontâneos não envolvem a variação do sistema para um estado de energia mais baixa (por exemplo, uma reação endotérmica).

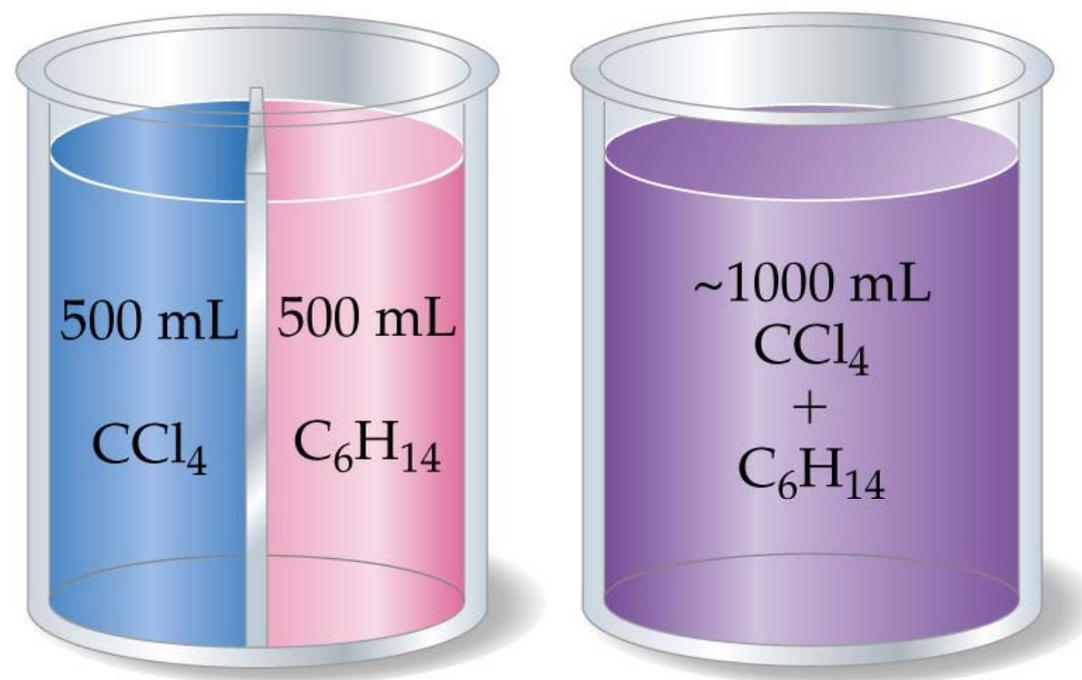
O processo de dissolução

Formação de solução, espontaneidade e desordem

- Se o processo leva a um maior estado de desordem, então o processo é espontâneo.
- Exemplo: uma mistura de CCl_4 e C_6H_{14} é menos ordenada do que os dois líquidos separados. Conseqüentemente, eles se misturam espontaneamente, apesar do ΔH_{dissol} ser muito próximo de zero.
- Há soluções que se formam a partir de processos físicos e outras por processos químicos.

O processo de dissolução

Formação de solução, espontaneidade e desordem



O processo de dissolução

Formação de solução e reações químicas

- Exemplo: uma mistura de CCl_4 e C_6H_{14} é menos ordenada.
- Considere:



- Observe que a forma química da substância sendo dissolvida se alterou ($\text{Ni} \rightarrow \text{NiCl}_2$).
- Quando toda a água é removida da solução, não se encontra o Ni, apenas $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(s)$. Conseqüentemente, a dissolução do Ni em HCl é um processo químico.

O processo de dissolução

Formação de solução e reações químicas

- Exemplo:

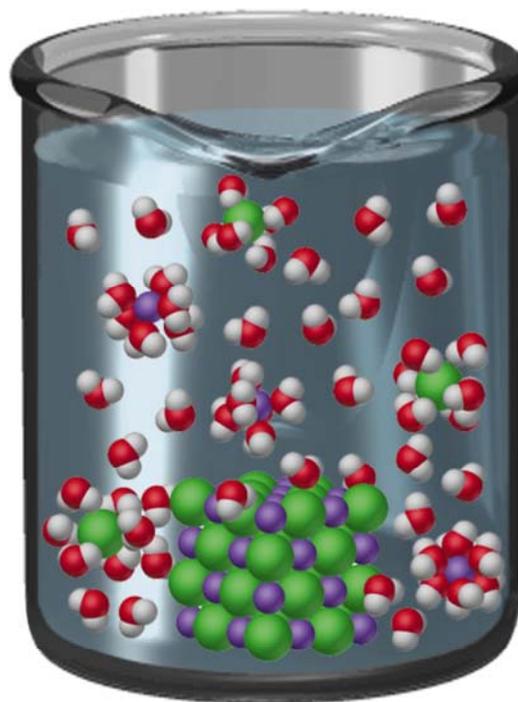


- Quando a água é removida da solução, encontra-se NaCl. Conseqüentemente, a dissolução do NaCl é um processo físico.

Soluções saturadas e solubilidade

- Dissolva: soluto + solvente \rightarrow solução.
- Cristalização: solução \rightarrow soluto + solvente.
- Saturação: a cristalização e a dissolução estão em equilíbrio.
- Solubilidade: é a quantidade de soluto necessária para formar uma solução saturada.
- Supersaturada: é uma solução formada quando dissolve-se mais soluto do que em uma solução saturada.

Soluções saturadas e solubilidade



Fatores que afetam a solubilidade

Interações soluto-solvente

- Os líquidos polares tendem a se dissolver em solventes polares.
- Líquidos miscíveis: misturam-se em quaisquer proporções.
- Líquidos imiscíveis: não se misturam.
- As forças intermoleculares são importantes: água e etanol são miscíveis porque as ligações de hidrogênio quebradas em ambos os líquidos puros são reestabelecidas na mistura.
- O número de átomos de carbono em uma cadeia afeta a solubilidade: quanto mais átomos de C, menos solúvel em água.

Fatores que afetam a solubilidade

Interações soluto-solvente

- O número de grupos -OH dentro de uma molécula aumenta a solubilidade em água.
- Generalização: “semelhante dissolve semelhante”.
- Quanto mais ligações polares na molécula, mais facilmente ela se dissolve em um solvente polar.
- Quanto menos polar for a molécula, mais dificilmente ela se dissolve em um solvente polar e melhor ela se dissolve em um solvente apolar.

Fatores que afetam a solubilidade

Interação soluto-solvente

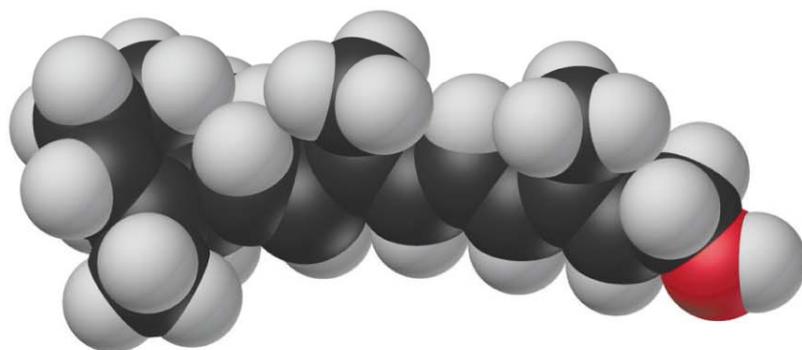
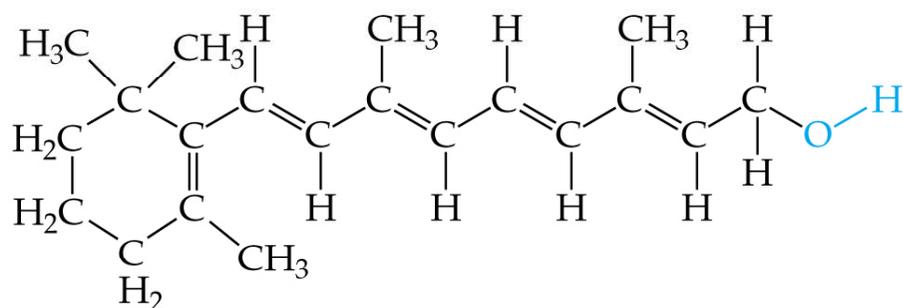
TABELA 13.3 Solubilidades de alguns alcoóis em água e hexano

Álcool	Solubilidade em H ₂ O ^a	Solubilidade em C ₆ H ₁₄
CH ₃ OH (metanol)	∞	0,12
CH ₃ CH ₂ OH (etanol)	∞	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH (propanol)	∞	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (butanol)	0,11	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (pentanol)	0,030	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (hexanol)	0,0058	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH (heptanol)	0,0008	∞

^a Expresso em mol de álcool/100 g de solvente a 20 °C. O símbolo de infinito indica que o álcool é completamente miscível em solvente.

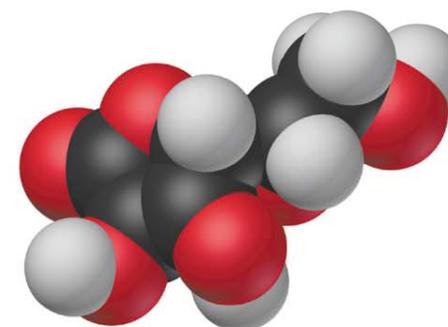
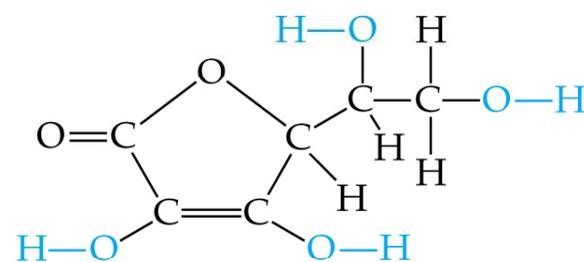
Fatores que afetam a solubilidade

Interações soluto-solvente



Vitamina A

(a)



Vitamina C

(b)

Fatores que afetam a solubilidade

Interações soluto-solvente

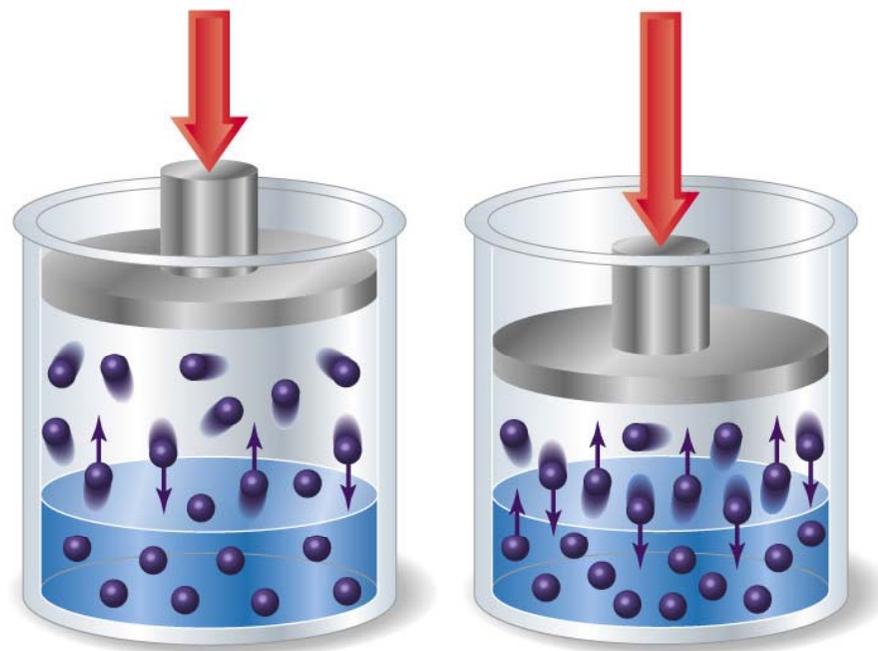
- As redes sólidas não se dissolvem porque as forças intermoleculares fortes no sólido não são reestabelecidas em nenhuma solução.

Efeitos da pressão

- A solubilidade de um gás em um líquido é uma função da pressão do gás.

Fatores que afetam a solubilidade

Efeitos da pressão



Fatores que afetam a solubilidade

Efeitos da pressão

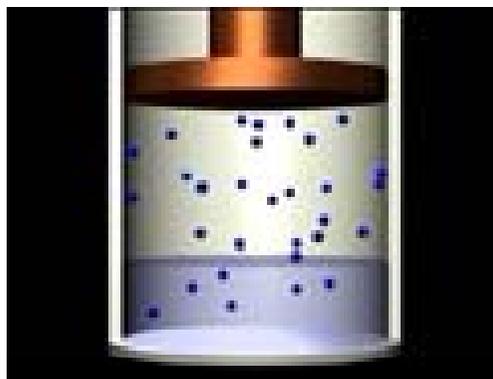
- Quanto maior a pressão, mais próximas as moléculas de gás estarão do solvente e maior a chance da molécula de gás atingir a superfície e entrar na solução.
 - Conseqüentemente, quanto maior for a pressão, maior a solubilidade.
 - Quanto menor a pressão, menor a quantidade de moléculas de gás próximas ao solvente e menor a solubilidade.
- Se S_g é a solubilidade de um gás, k é uma constante e P_g é a pressão parcial de um gás, então, a Lei de Henry nos fornece:

$$S_g = kP_g$$

Fatores que afetam a solubilidade

Efeitos da pressão

- As bebidas carbonadas são engarrafadas com uma pressão parcial de $\text{CO}_2 > 1 \text{ atm}$.
- Ao abrirmos a garrafa, a pressão parcial de CO_2 diminui e a solubilidade do CO_2 também diminui.
- Conseqüentemente, bolhas de CO_2 escapam da solução.

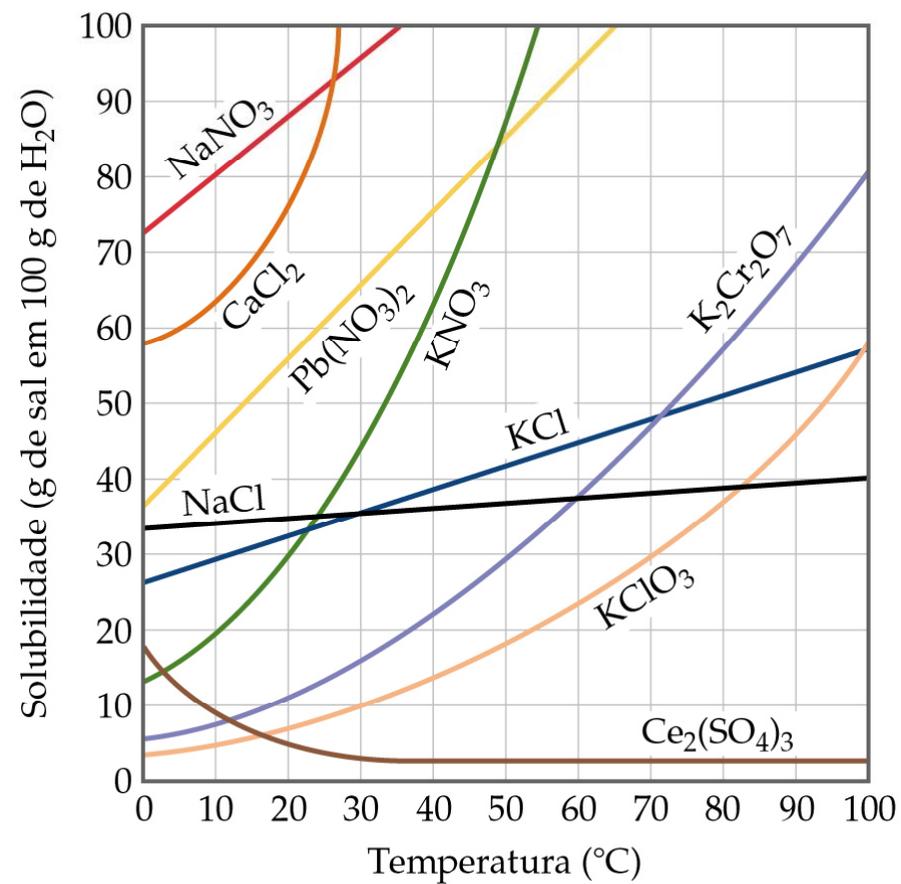


Fatores que afetam a solubilidade

Efeitos de temperatura

- A experiência nos mostra que o açúcar se dissolve melhor em água quente do que em água fria.
- Geralmente, à medida que a temperatura aumenta, a solubilidade dos sólidos aumenta.
- Algumas vezes, a solubilidade diminui quando a temperatura aumenta (por exemplo $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$).

Fatores que afetam a solubilidade

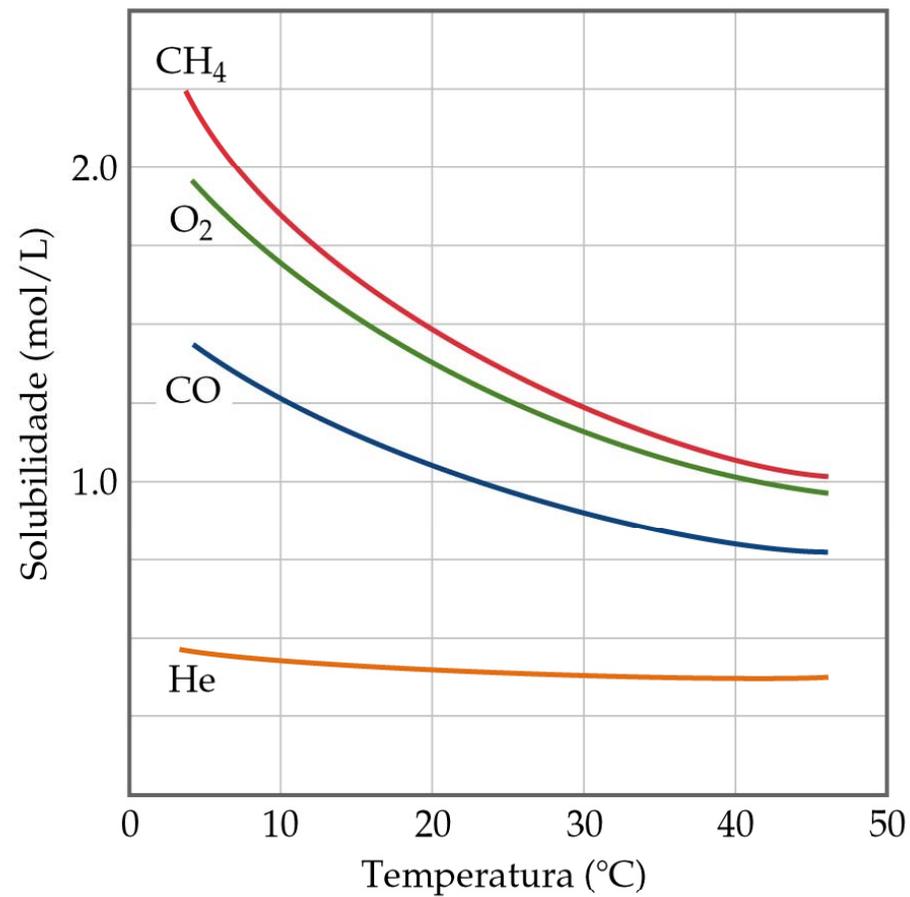


Fatores que afetam a solubilidade

Efeitos de temperatura

- A experiência nos mostra que as bebidas carbonadas ficam insípidas ao serem aquecidas.
- Conseqüentemente, os gases se tornam menos solúveis à medida que a temperatura aumenta.
- A poluição térmica: se os lagos se aquecem muito, o CO_2 e o O_2 tornam-se menos solúveis e ficam indisponíveis para as plantas ou animais.

Fatores que afetam a solubilidade



Formas de expressar a concentração

Porcentagem de massa, ppm e ppb

- Todos os métodos envolvem medir a quantidade de soluto em função da quantidade de solvente (ou da solução).
- Geralmente, as quantidades ou medidas são massas, quantidade de matéria ou litros.
- Qualitativamente, as soluções são dilutas ou concentradas.
- Definições:

$$\% \text{ em massa do componente} = \frac{\text{massa do componente na solução}}{\text{massa total da solução}} \times 100$$

Formas de expressar a concentração

Porcentagem de massa, ppm e ppb

$$\text{ppm do componente} = \frac{\text{massa do componente na solução}}{\text{massa total da solução}} \times 10^6$$

- Partes por milhão (ppm) podem ser expressas como 1 mg de soluto por quilograma de solução.
 - Se a densidade da solução é 1 g mL^{-1} , então $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg de soluto por litro de solução}$.
- Partes por bilhão (ppb) são $1 \text{ } \mu\text{g}$ de soluto por quilograma de solução.

Formas de expressar a concentração

$$\text{ppm do componente} = \frac{\text{massa do componente na solução}}{\text{massa total da solução}} \times 10^9$$

$$\text{Concentração em quantidade de matéria} = \frac{\text{quantidade de matéria do soluto}}{\text{litros de solução}}$$

$$\text{Molalidade} = \frac{\text{quantidade de matéria de soluto}}{\text{quilogramas de solvente}}$$

Formas de expressar a concentração

Fração em quantidade de matéria, concentração em quantidade de matéria e molalidade

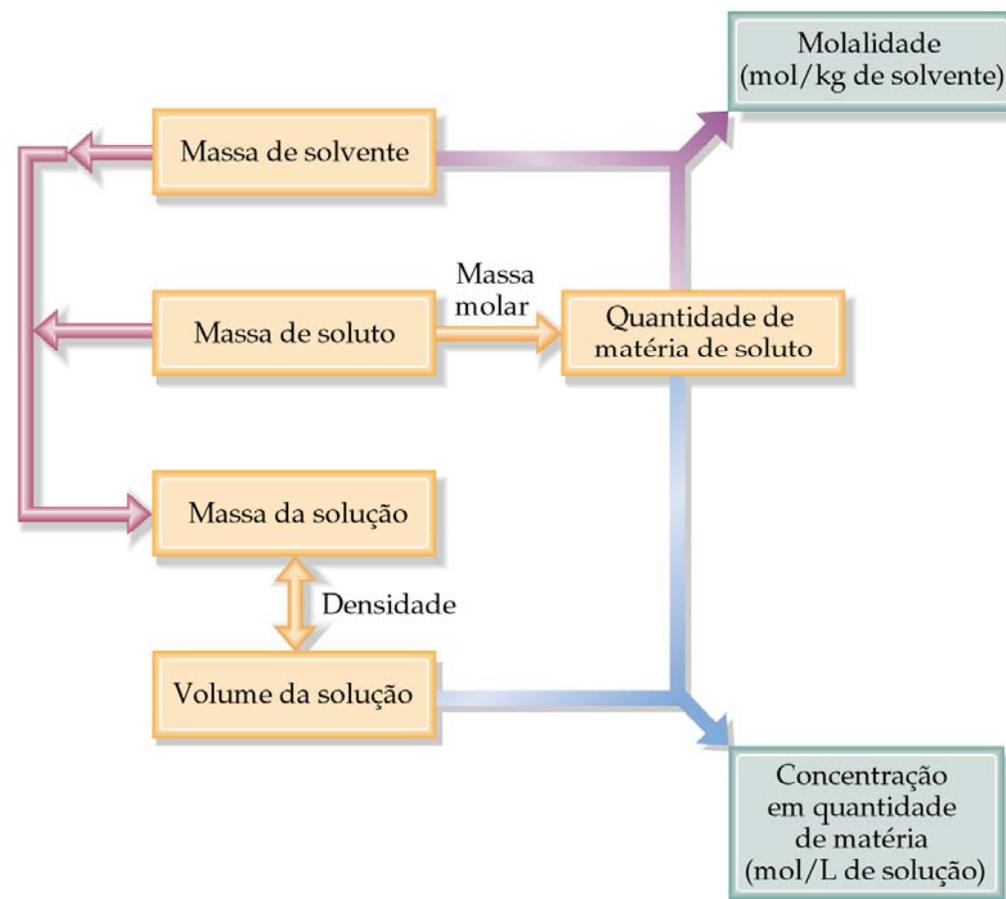
- Lembre-se que a massa pode ser convertida em quantidade de matéria usando a massa molar.

Formas de expressar a concentração

Fração em quantidade de matéria, concentração em quantidade de matéria e molalidade

A conversão entre concentração em quantidade de matéria (c) e molalidade (m) necessita da densidade.

Formas de expressar a concentração



Propriedades coligativas

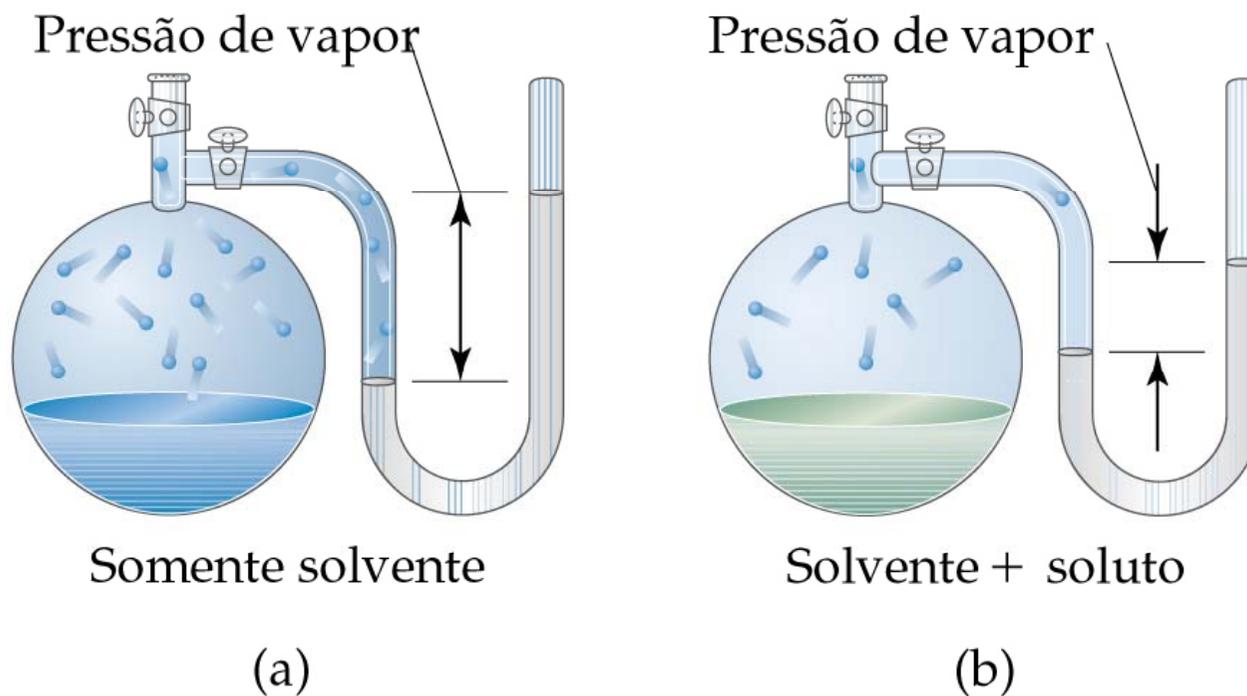
- As propriedades coligativas dependem da quantidade de moléculas de soluto. (Por exemplo, diminuição do ponto de congelamento e elevação de ponto de fusão.)

Abaixamento da pressão de vapor

- Os solventes não voláteis reduzem a habilidade das moléculas da superfície do solvente de escaparem do líquido.
- Conseqüentemente, a pressão de vapor é reduzida.
- A quantidade da redução da pressão de vapor depende da quantidade de soluto.

Propriedades coligativas

Abaixamento da pressão de vapor



Propriedades coligativas

Abaixamento da pressão de vapor

- A Lei de Raoult: P_A é a pressão de vapor com soluto, P_A° é a pressão de vapor sem solvente e X_A é a fração quantidade de matéria de A, logo

$$P_A = X_A P_A^\circ$$

- Lembre-se da Lei de Dalton:

$$P_A = X_A P_{\text{total}}$$

Propriedades coligativas

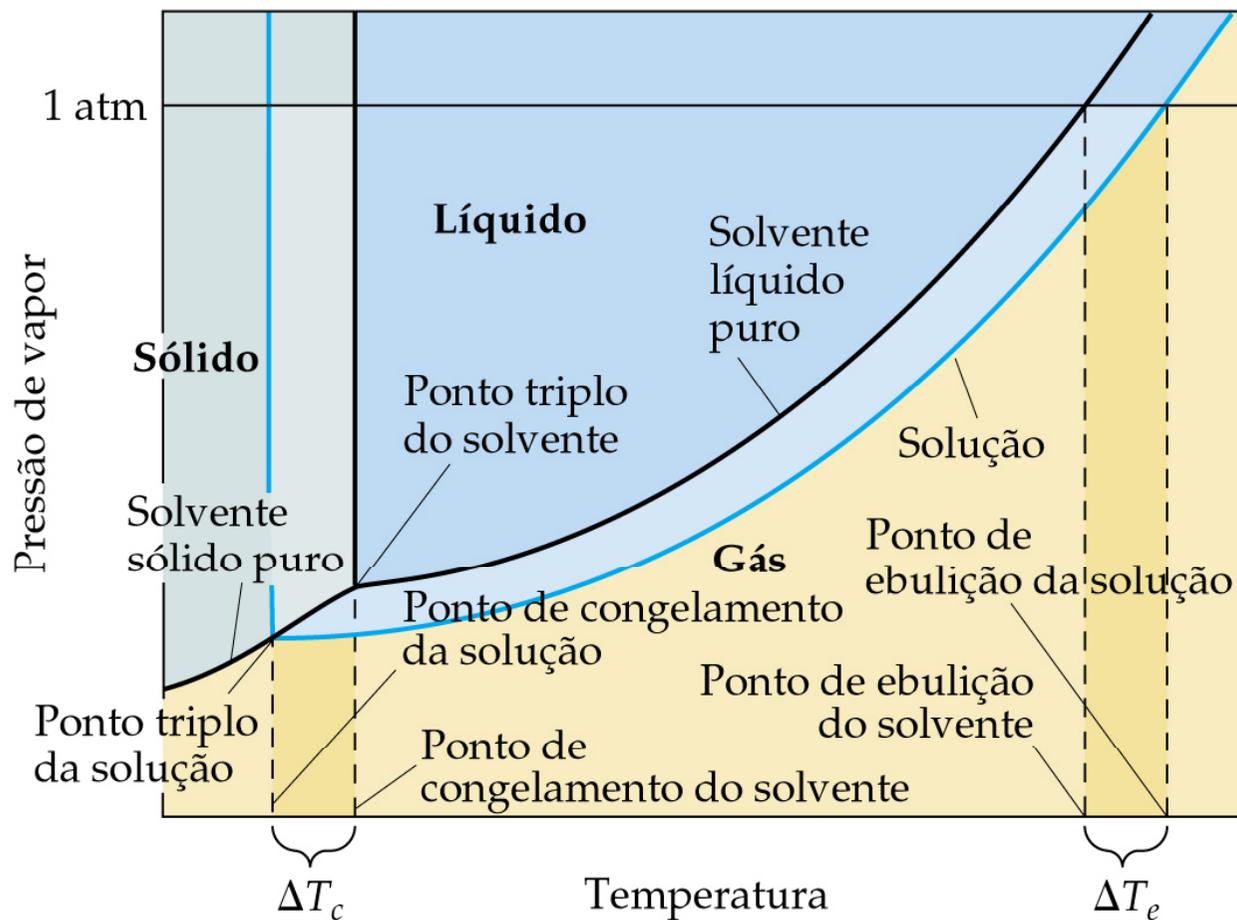
Abaixamento da pressão de vapor

- A solução ideal: aquela que obedece à lei de Raoult.
- A lei de Raoult falha quando as forças intermoleculares solvente-solvente e soluto-soluto são maiores do que as forças intermoleculares soluto-solvente.

Elevação do ponto de ebulição

- Objetivo: interpretar o diagrama de fases para uma solução.
- O soluto não-volátil abaixa a pressão de vapor.
- Portanto, a curva do ponto triplo–ponto crítico é reduzida.

Propriedades coligativas



Propriedades coligativas

Elevação do ponto de ebulição

- A 1 atm (ponto de ebulição normal de líquido puro) existe uma pressão de vapor mais baixa da solução. Conseqüentemente, uma temperatura mais alta é necessária para atingir uma pressão de vapor de 1 atm para a solução (ΔT_b).
- **Constante molar de elevação do ponto de ebulição, K_b** , expressa quanto o ΔT_b varia com a molalidade, m :

$$\Delta T_b = K_b m$$

Propriedades coligativas

Diminuição do ponto de congelamento

- A 1 atm (ponto de ebulição normal para líquido puro) não há abaixamento por definição.
- Quando uma solução congela, congela-se quase só o solvente puro primeiro.
 - Conseqüentemente, a curva de sublimação para o solvente puro é a mesma da solução.
 - Portanto, o ponto triplo ocorre a uma temperatura mais baixa em virtude da pressão de vapor mais baixa para a solução.

Propriedades coligativas

Diminuição do ponto de congelamento

- A curva do ponto de fusão (ponto de congelamento) é uma linha vertical a partir do ponto triplo.
- A solução congela a uma temperatura mais baixa (ΔT_f) do que o solvente puro.
- A diminuição do ponto de congelamento (ΔT_f) é diretamente proporcional à molalidade (K_f é a constante de abaixamento do ponto de congelamento molal):

$$\Delta T_f = K_f m$$

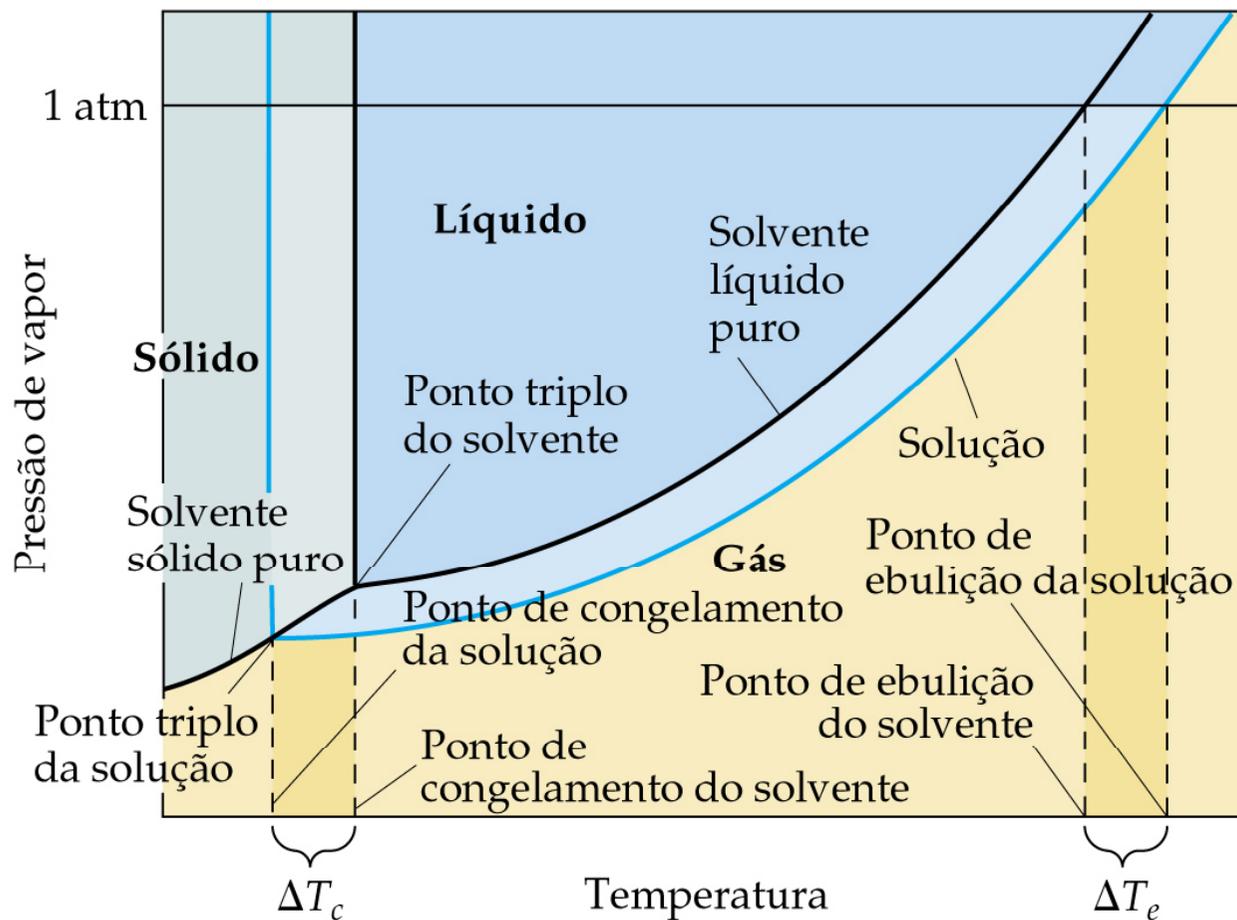
Propriedades coligativas

Diminuição do ponto de congelamento

TABELA 13.4 Constantes molares de elevação do ponto de ebulição e de diminuição do ponto de congelamento

Solvente	Ponto de ebulição normal (°C)	K_e (°C mol/kg)	Ponto de congelamento normal (°C)	K_c (°C mol/kg)
Água, H ₂ O	100,0	0,51	0,0	1,86
Benzeno, C ₆ H ₆	80,1	2,53	5,5	5,12
Etanol, C ₂ H ₅ OH	78,4	1,22	-114,6	1,99
Tetracloreto de carbono, CCl ₄	76,8	5,02	-22,3	29,8
Clorofórmio, CHCl ₃	61,2	3,63	-63,5	4,68

Propriedades coligativas



Propriedades coligativas

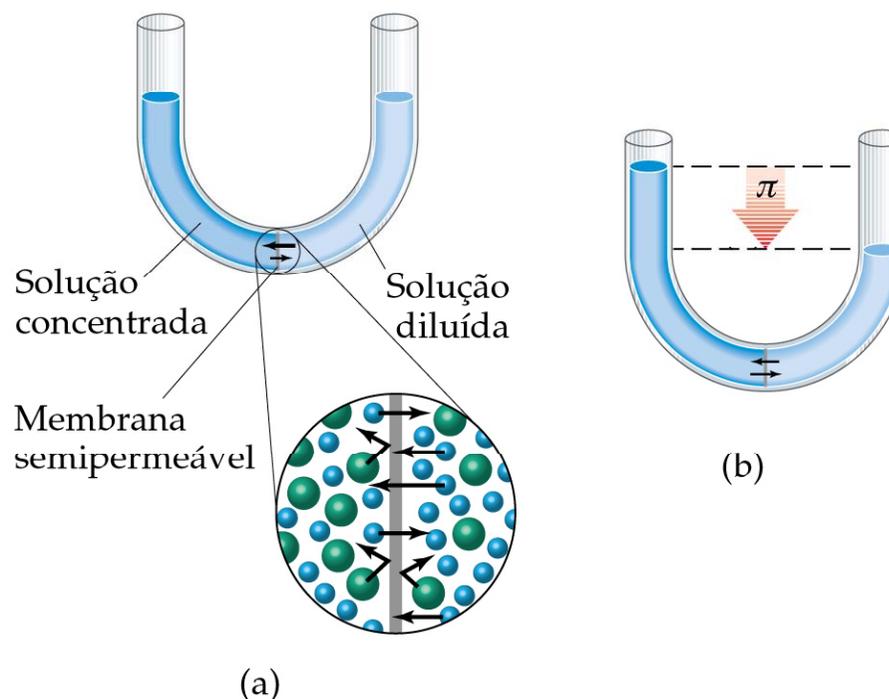
Osmose

- Membrana semipermeável: permite a passagem de alguns componentes de uma solução. Exemplo: membranas celulares e celofane.
- Osmose: é o movimento de um solvente a partir de uma concentração baixa de soluto para uma concentração alta de soluto.
- Existe movimento em ambos os sentidos através de uma membrana semipermeável.
- À medida que o solvente move-se através da membrana, os níveis de fluidos nos braços se tornam irregulares.

Propriedades coligativas

Osmose

- Conseqüentemente, a diferença de pressão entre os braços interrompe a osmose.



Propriedades coligativas

Osmose

- A pressão osmótica, π , é a pressão necessária para prevenir a osmose:

$$\begin{aligned}\pi V &= nRT \\ \pi &= \left(\frac{n}{V} \right) RT \\ &= MRT\end{aligned}$$

- Soluções isotônicas: duas soluções com o mesmo π separadas por uma membrana semipermeável.

Propriedades coligativas

Osmose

- Soluções hipotônicas: uma solução de π mais baixo do que uma solução hipertônica.
- A osmose é espontânea.
- Os glóbulos vermelhos são envolvidos por membranas semipermeáveis.

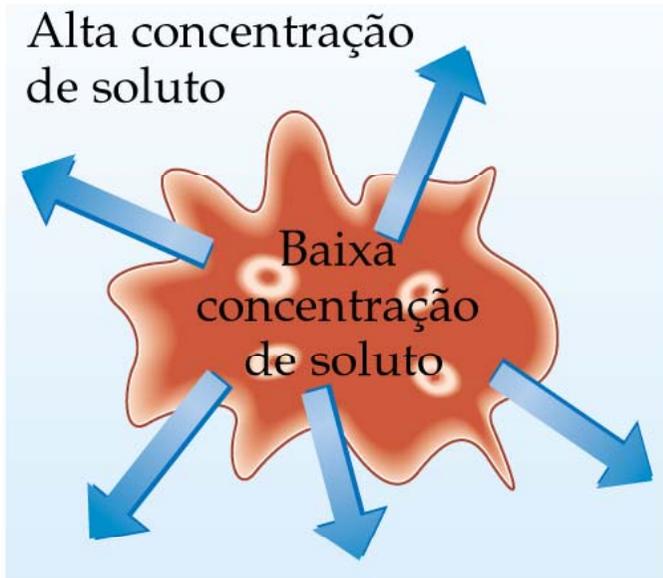
Propriedades coligativas

Osmose

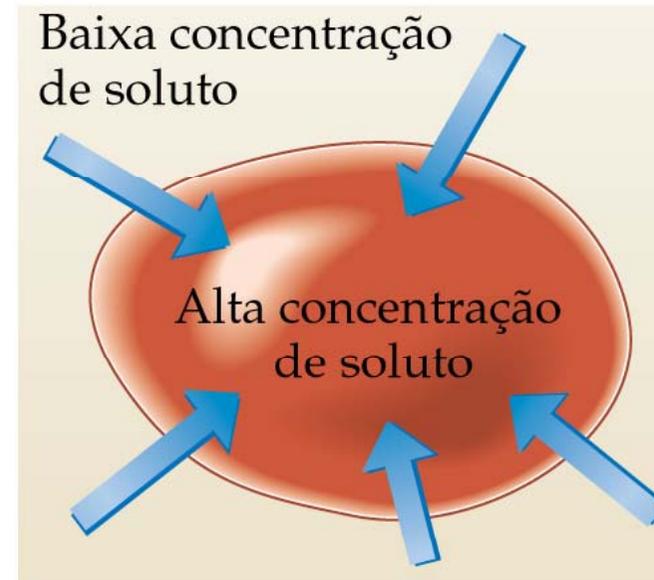
- Crenadura:
 - glóbulos vermelhos colocados em solução hipertônica (em relação à solução intracelular);
 - existe uma concentração de soluto mais baixa na célula do que no tecido circundante;
 - a osmose ocorre e a água passa através da membrana fora da célula.
 - A célula murcha.

Propriedades coligativas

Osmose



(a)



(b)

Propriedades coligativas

Osmose

- Hemólise:
 - glóbulos vermelhos colocados em uma solução hipotônica;
 - existe uma concentração maior de soluto na célula;
 - a osmose ocorre e a água entra na célula;
 - a célula se rompe.
- Para evitar a crenação ou a hemólise, as soluções IV (intravenosas) devem ser isotônicas.

Propriedades coligativas

Osmose

- O pepino em solução de NaCl perde água murchando e se transformando em pickles.
- A cenoura mole colocada em água se torna firme porque a água entra via osmose.
- A comida salgada provoca a retenção de água e o inchamento de tecidos (edema).
- A água entra nas plantas via osmose.
- O sal adicionado à carne ou o açúcar à fruta evita infecção bacteriana (uma bactéria colocada no sal perderá água através de osmose e morrerá).

Propriedades coligativas

Osmose

- O transporte ativo é o movimento de nutrientes e sobras através de um sistema biológico.
- O transporte ativo não é espontâneo.

Colóides

- Os colóides são suspensões nas quais as partículas suspensas são maiores do que as moléculas, mas pequenas demais para saírem da suspensão devido à gravidade.
- Tamanho da partícula: 10 a 2000 Å.
- Existem vários tipos de colóides:
 - aerosol (gás + líquido ou sólido; por exemplo, névoa e fumaça),
 - espuma (líquido + gás; por exemplo, creme chantilly),
 - emulsão (líquido + líquido; por exemplo, leite),
 - sol (líquido + sólido; por exemplo, tinta),

Colóides

- espuma sólida (sólido + gás; por exemplo, marshmallow),
- emulsão sólida (sólido + líquido; por exemplo, manteiga),
- sol sólido (sólido + sólido; por exemplo vidro rubi).
- Efeito Tyndall: habilidade de um colóide de dispersar a luz. O feixe de luz pode ser visto através do colóide.

Colóides

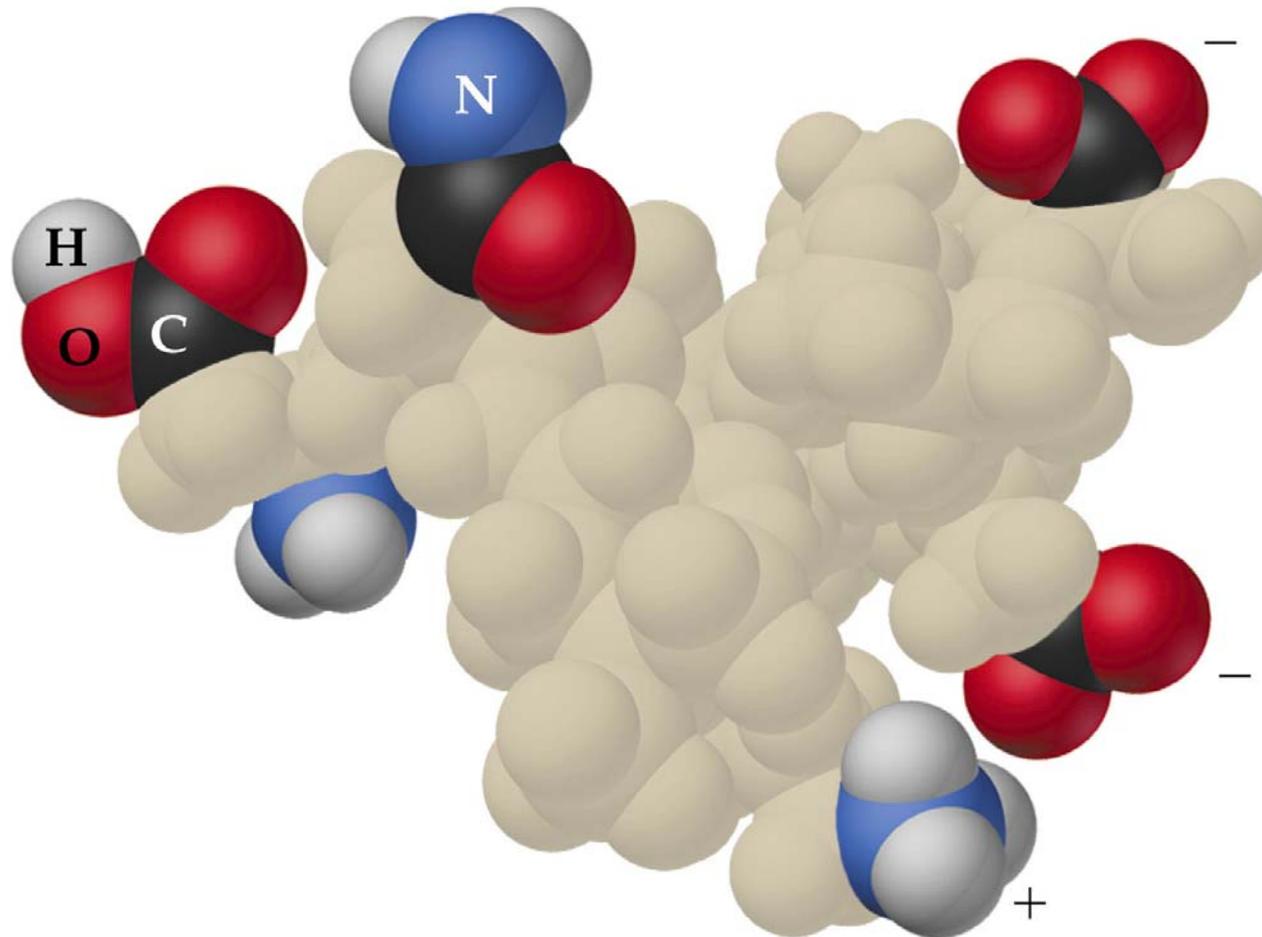
TABELA 13.6 Tipos de colóides

Fase do colóide	Substância dispersante (semelhante a solvente)	Substância dispersa (semelhante a soluto)	Tipo de colóide	Exemplo
Gás	Gás	Gás	–	Nenhum (todos são soluções)
Gás	Gás	Líquido	Aerossol	Nevoeiro
Gás	Gás	Sólido	Aerossol	Fumaça
Líquido	Líquido	Gás	Espuma	Chantili
Líquido	Líquido	Líquido	Emulsão	Leite
Líquido	Líquido	Sólido	Sol	Tinta
Sólido	Sólido	Gás	Espuma sólida	Marshmallow
Sólido	Sólido	Líquido	Emulsão sólida	Manteiga
Sólido	Sólido	Sólido	Sol sólido	Vidro vermelho

Colóides hidrófilos e hidrofóbicos

- Os colóides mais importantes são aqueles nos quais o meio dispersante é a água.
- Colóides ‘amantes de água’: hidrófilos.
- Colóides ‘inimigos da água’: hidrofóbicos.
- As moléculas se ordenam de forma que as partes hidrofóbicas estejam orientadas no sentido de si mesmas.
- Se uma grande macromolécula hidrofóbica (molécula gigante) precisa existir em água (por exemplo, em uma célula) as moléculas hidrofóbicas fixam-se na macromolécula deixando as extremidades hidrofílicas interagirem com a água.

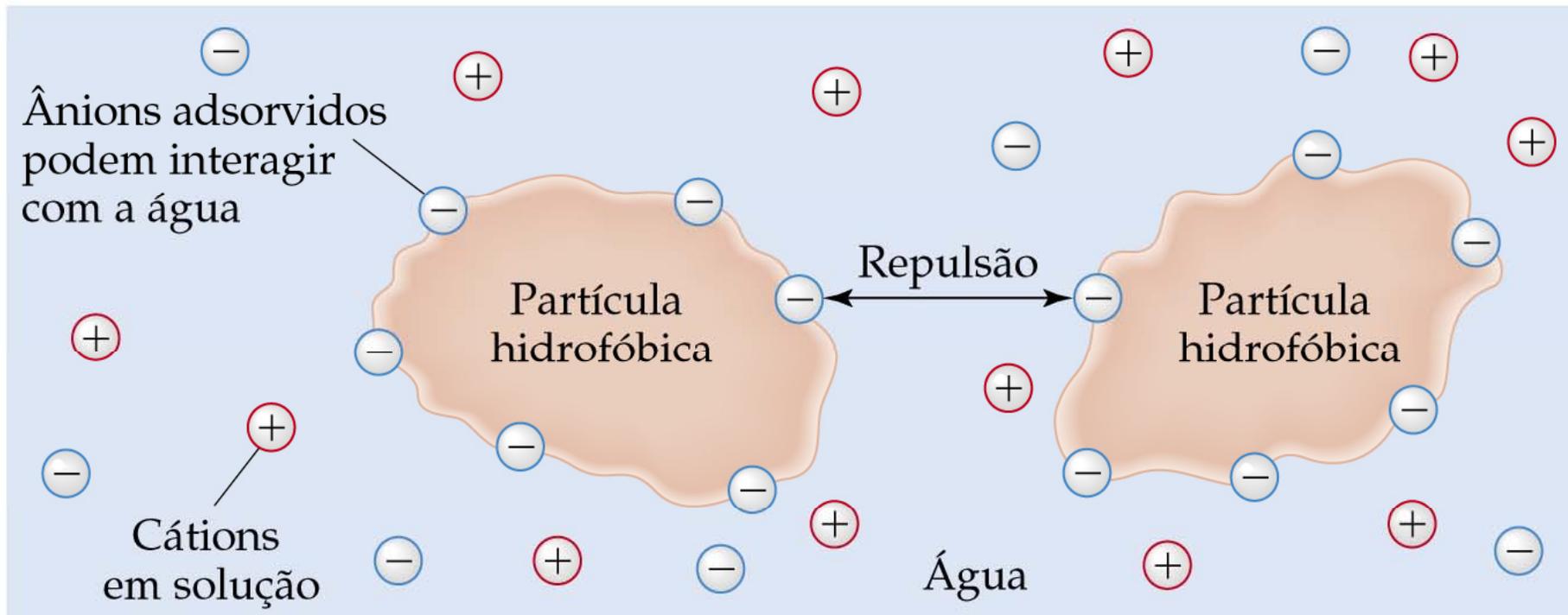
Colóides



Colóides hidrófilos e hidrofóbicos

- Grupos hidrófilos típicos são polares (contêm ligações C-O, O-H, N-H) ou carregados.
- Os colóides hidrofóbicos precisam ser estabilizados em água.
- Adsorção: quando algo se fixa à uma superfície dizemos que ele é adsorvido.
- Se os íons são adsorvidos na superfície de um colóide, o colóide mostra-se hidrófilo e é estabilizado em água.
- Considere uma pequena gota de óleo em água.
- Adicione estearato de sódio à água.

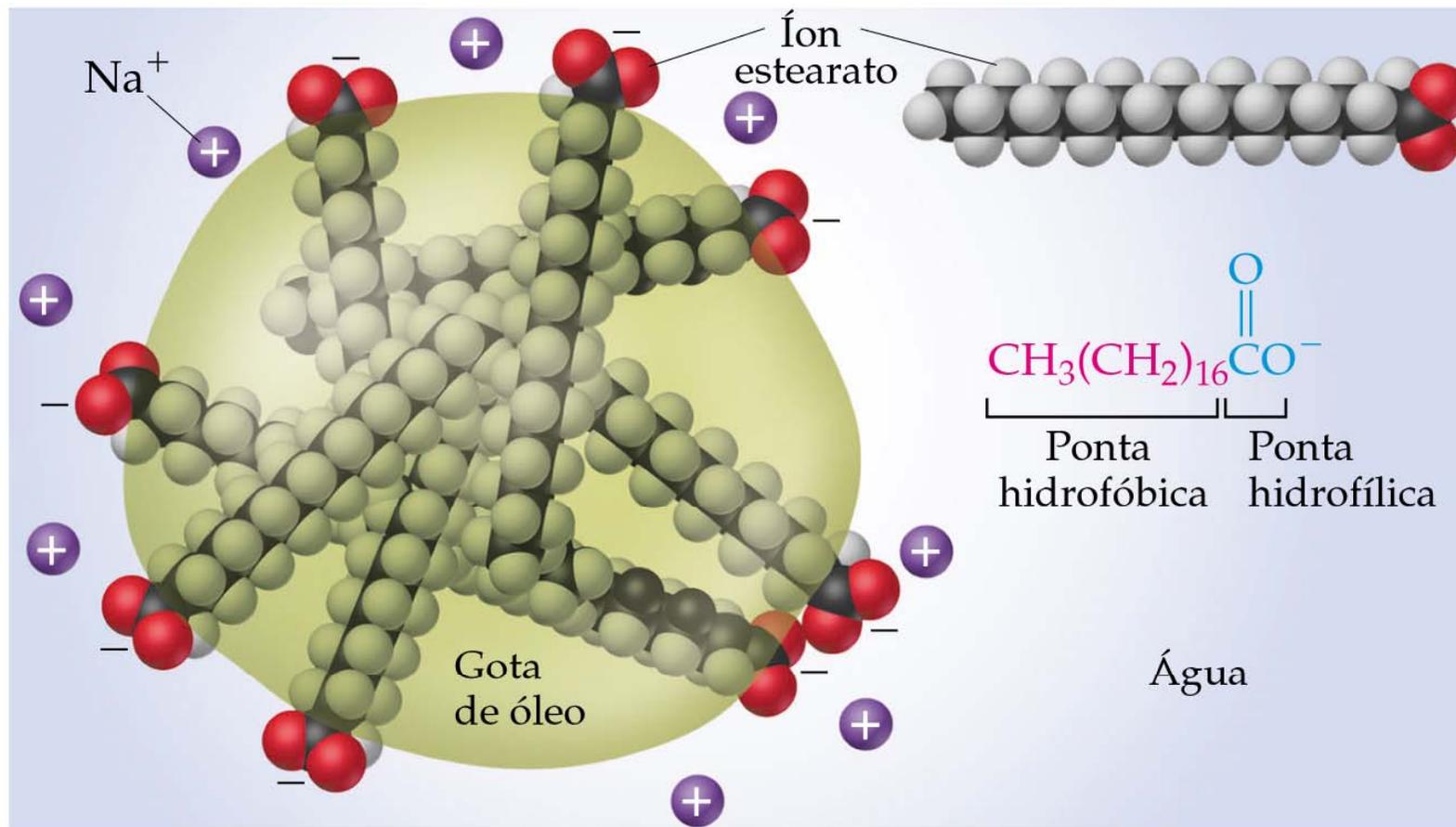
Colóides hidrófilos e hidrofóbicos



Colóides hidrófilos e hidrofóbicos

- O estearato de sódio tem uma longa cauda hidrófila ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}^-$) e uma pequena ponta hidrofóbica ($-\text{CO}_2^- \text{Na}^+$).
- A cauda hidrofóbica pode ser absorvida em uma gota de óleo, deixando a cabeça hidrófica na superfície.
- As cabeças hidrófilas, então, interagem com a água, e a gota de óleo é estabilizada em água.

Colóides



Colóides hidrófilos e hidrofóbicos

- A maior parte das manchas de sujeira nas pessoas e nas roupas são baseadas em óleo. Sabões são moléculas com longas caudas hidrofóbicas e pontas hidrófilas que removem a sujeira, estabilizando o colóide em água.
- A bile excreta substâncias como o estereato de sódio, que forma uma emulsão com gorduras em nosso intestino delgado.
- Agentes emulsificadores ajudam a formar uma emulsão.

Remoção de partículas coloidais

- As partículas coloidais são pequenas demais para serem separadas por meios físicos (por exemplo, a filtração).
- As partículas coloidais são coaguladas (aumentadas) até que possam ser removidas por filtração.
- Métodos de coagulação:
 - calor (as partículas de colóide se movem e são atraídas entre si quando colidem);
 - adição de um eletrólito (neutraliza as cargas de superfície nas partículas do colóide).

Remoção de partículas coloidais

- Diálise: com a utilização de membranas semipermeáveis separa-se os íons das partículas coloidais.

Fim do Capítulo 13

Propriedades das soluções