

QFL0404 Físico-Química para Geologia

Profa. Denise F. S. Petri – Instituto de Química

Aula 10

**Equilíbrios em Sistemas com Múltiplos Componentes
Sólido/Líquido e Propriedades Coligativas**

Equilíbrios em Sistemas com Múltiplos Componentes Sólido/Líquido

Situação: componente líquido maior tem fração molar (solvente) e componente sólido tem menor fração molar (soluto)

Duas considerações: o soluto é não iônico e não contribui para fase vapor em equilíbrio com a solução



Solubilidade: A quantidade máxima (g) de soluto que pode ser dissolvida em 100 mL de solvente → **solução saturada**

Acima da solubilidade: **solução supersaturada**

Abaixo da solubilidade: **solução insaturada**

Como determinar a fração molar de soluto dissolvido ($x_{\text{soluto dissolvido}}$) em função da temperatura?

$$\ln x_{\text{soluto dissolvido}} = -\frac{\Delta_{fus}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

T_f = ponto de fusão do soluto

$\Delta_{fus}H$ = entalpia de fusão do soluto

Quando uma solução líquida atinge uma temperatura na qual ocorre solidificação, o que geralmente solidifica é uma fase pura.

Quando $T = T_f$, não há soluto dissolvido

Exemplo 7.10 Calcule a solubilidade do naftaleno sólido, $C_{10}H_8$, em tolueno líquido, $C_6H_5CH_3$, a $25,0\text{ }^\circ\text{C}$, sabendo que o calor de fusão do naftaleno é $19,123\text{ kJ/mol}$ e que seu ponto de fusão é $78,2\text{ }^\circ\text{C}$.

$$\ln x_{\text{solute dissolvido}} = -\frac{\Delta_{fus}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

$$\ln x_{\text{solute dissolvido}} = -\frac{19123\text{ JmolK}}{8,314\text{ J}} \left(\frac{1}{298,15\text{ K}} - \frac{1}{351,35\text{ K}} \right)$$

$$\ln x_{\text{solute dissolvido}} = -1,1687 \rightarrow x_{\text{solute dissolvido}} = 0,311$$

Como varia $x_{\text{solute dissolvido}}$ se T for aumentada para $50,0\text{ }^\circ\text{C}$?

$$\ln x_{\text{solute dissolvido}} = -\frac{19123\text{ JmolK}}{8,314\text{ J}} \left(\frac{1}{323,15\text{ K}} - \frac{1}{351,35\text{ K}} \right)$$

$$\ln x_{\text{solute dissolvido}} = -0,57119 \rightarrow x_{\text{solute dissolvido}} = 0,565$$

Aumentou a solubilidade

Sistemas Sólido/Sólido: soluções de dois ou mais sólidos, ligas

Exemplos de ligas:

Aço: 18-20 Cr, 8-12 Ni, 1 Si, 2 Mn, 0,08 C, Fe

Solda: 25 Pb, 25 Sn, 50 Bi

Prata esterlina: 92,5 Ag, 7,5 Cu (ou outro metal)

Uma solução líquida de 2 componentes é resfriada a uma T suficientemente baixa, formando um sólido.

A temperatura de congelamento da solução vai depender da composição, assim como a temperatura de evaporação de uma solução depende da composição.

Diagrama de fases sólido-líquido do sistema Sb-Pb, a p constante

“a”: solução de Pb e Sb

Resfria até “b” → solução começa a congelar e

Sb puro começa a separar da solução

Continua o resfriamento “b” para “c” → mais

Sb puro se forma e solução enriquece em Pb

“h” → composição da solução com x_{Pb} maior

que em “b”

Continua o resfriamento “c” para “d” →

composição da solução é dada por “e”

“f” → Pb e Sb estão na fase sólida

PF (Sb) →

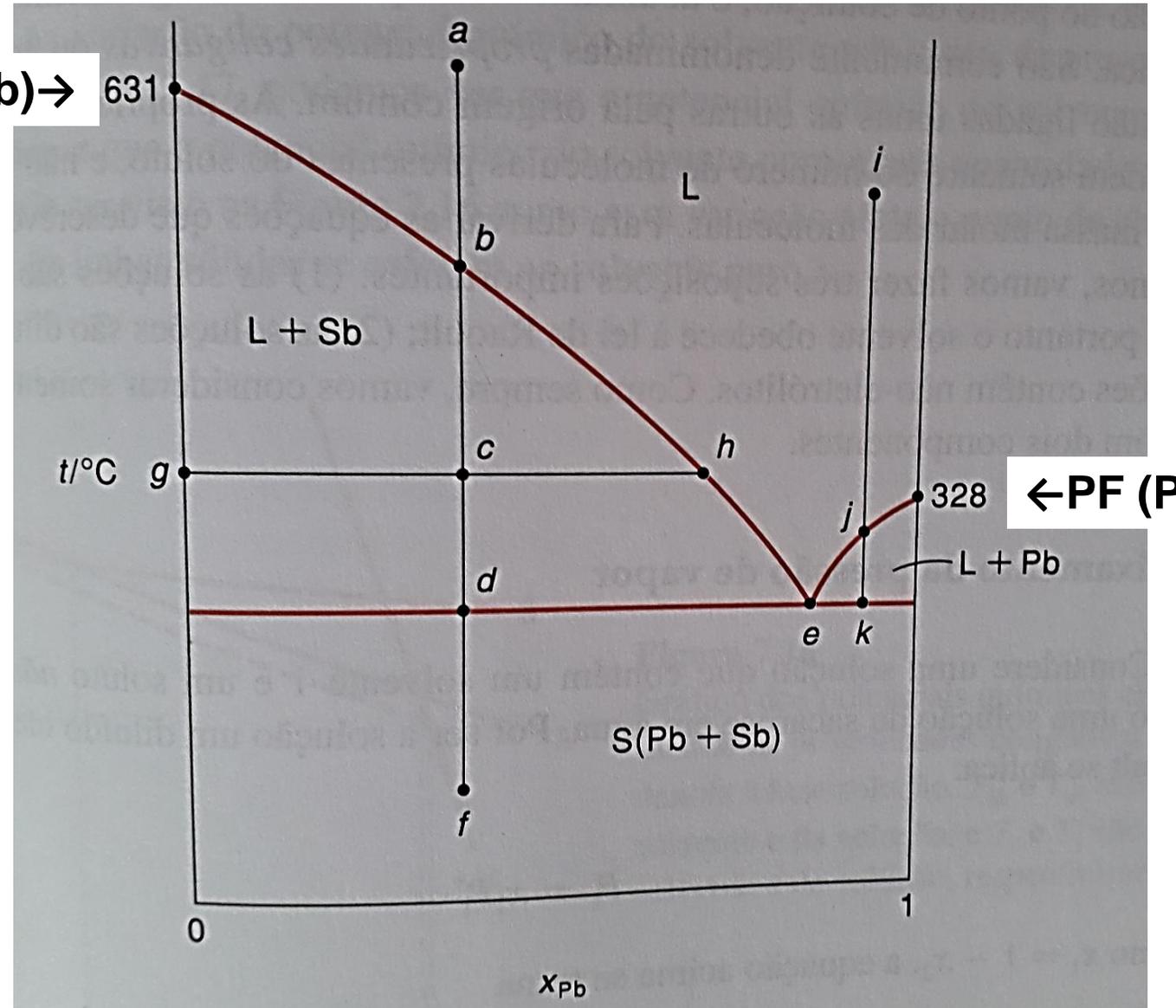


Diagrama de fases sólido-líquido do sistema Sb-Pb, a p constante

“i”: solução de Pb e Sb

Resfria até “j” → solução começa a congelar e

Pb puro começa a separar da solução

Continua o resfriamento até “k” →

composição da solução é dada por “e”

“e” → líquido está em equilíbrio com os 2 sólidos

“e” = Ponto eutético

PF (Sb) →

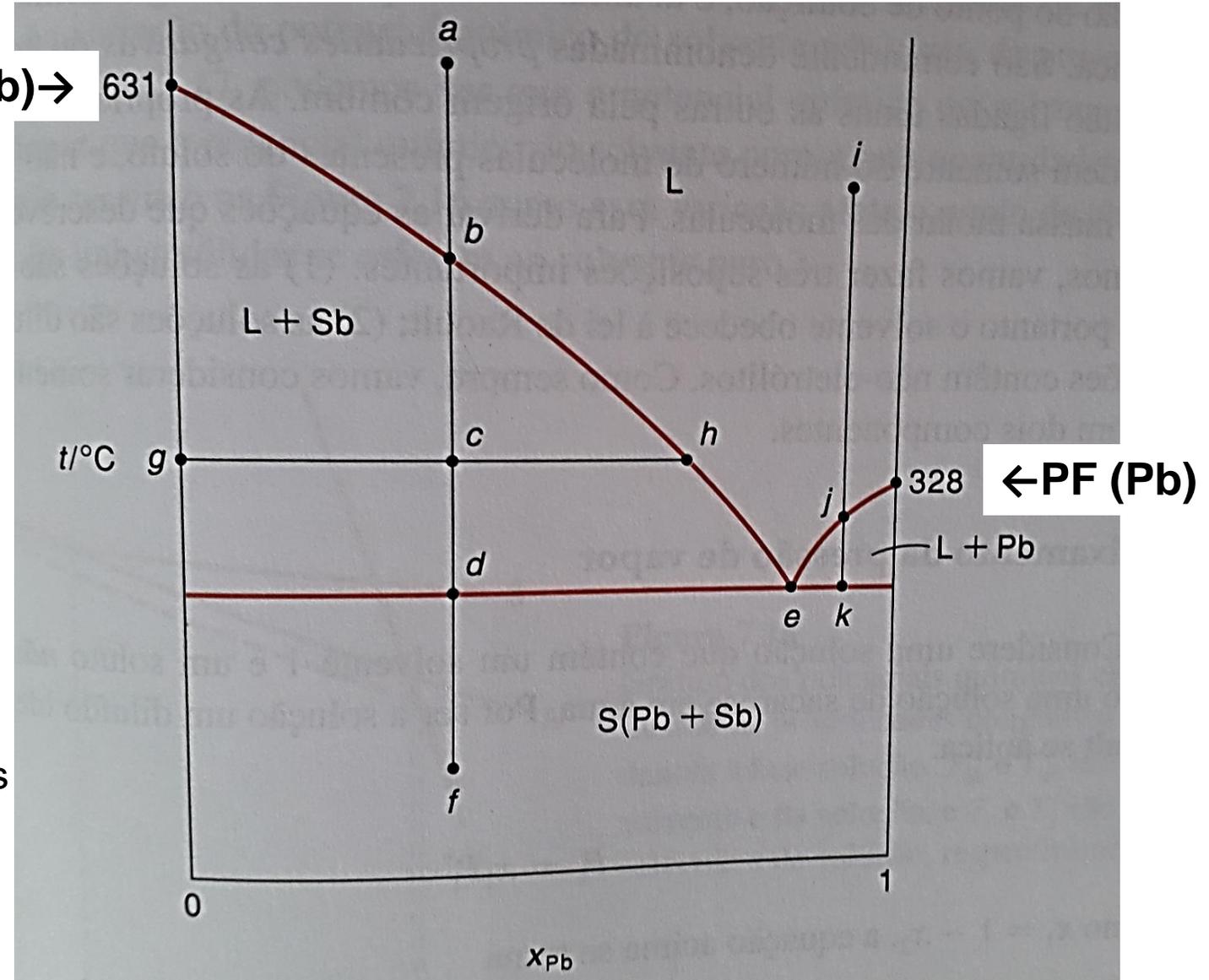
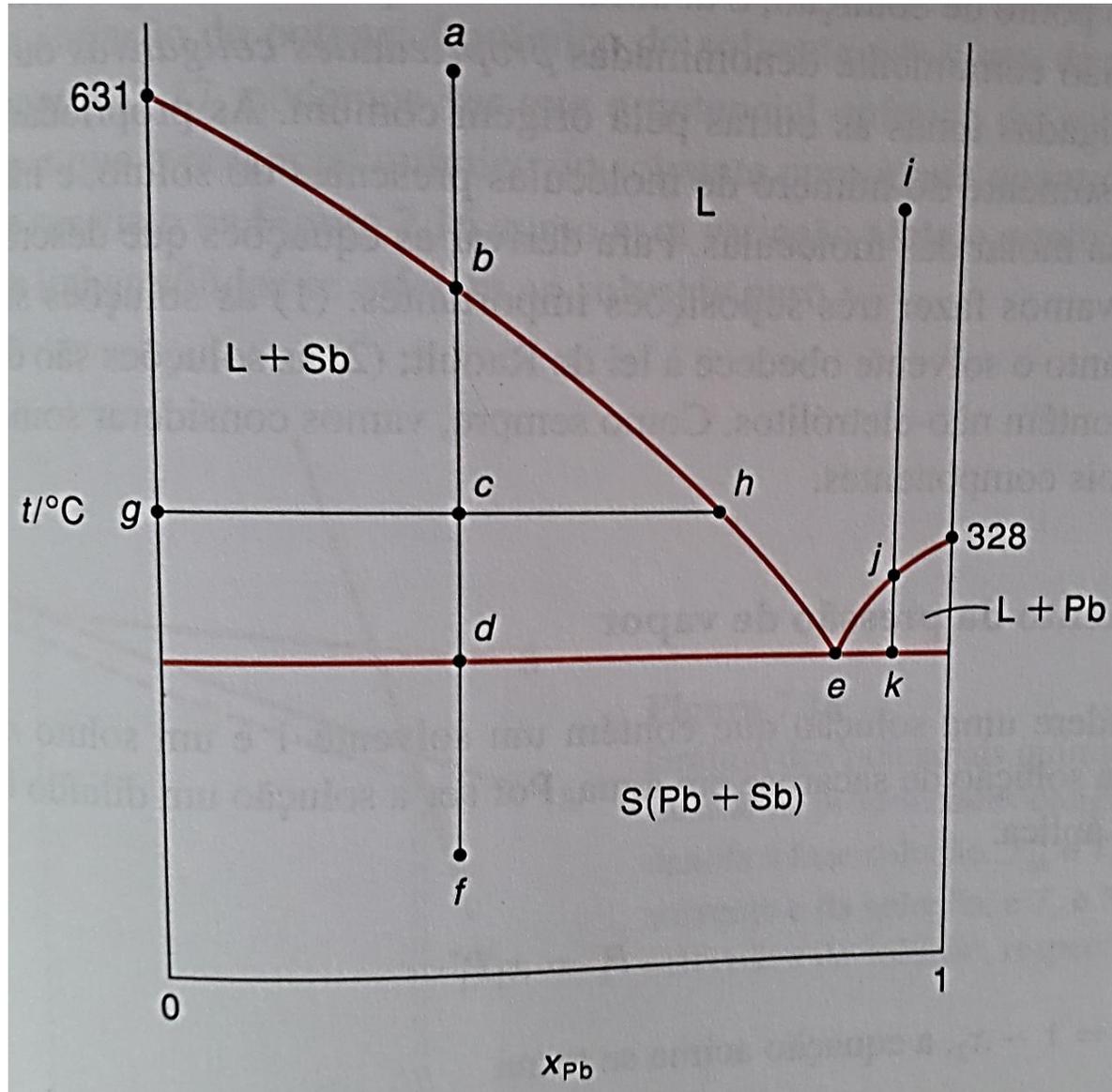


Diagrama de fases sólido-líquido do sistema Sb-Pb, a p constante



“e” = Ponto eutético

- 1) É a temperatura mais baixa na qual uma solução pode existir
- 2) Nele, o sólido que se separa da solução tem a mesma composição que a solução
- 3) Mesmo comportamento que um sólido puro (analogia ao azeótropo)

Propriedades do solvente puro \neq propriedades da solução contendo um soluto

Mudanças de propriedades não dependem da identidade do soluto, dependem do número de moléculas do soluto

Propriedades coligativas: dependem somente do número de moléculas do soluto, independentemente da massa molar ou tamanho

- Diminuição da pressão de vapor
- Elevação do ponto de ebulição
- Diminuição do ponto de congelamento
- Pressão osmótica

➤ Diminuição da pressão de vapor → Lei de Raoult

$$p_{solv} = x_{solv} p_{solv}^*$$

Pressão de vapor do solvente em uma solução é sempre menor que a pressão de vapor do solvente puro

O processo de evaporação sempre aumenta a entropia do universo porque $S(\text{vapor}) > S(\text{líquido})$, a T constante

O processo de formação de solução em si é acompanhado pelo aumento de entropia $\Delta_{\text{mist}} S > 0$ porque aumenta o número de microestados → Portanto, o ganho entrópico devido à evaporação do solvente da solução é menor do que aquele devido à evaporação do solvente puro

➤ Elevação do ponto de ebulição (ebulioscopia)

O ponto de ebulição do solvente na presença de um soluto não-volátil é sempre maior que o ponto de ebulição do solvente puro

Água com sal e óleo para cozinhar macarrão ferve em T maior do que em água pura???



$$\Delta T_{eb} = K_{eb} m_{soluto}$$

ΔT_{eb} = aumento no ponto de ebulição

K_{eb} = constante ebullioscópica ou constante molal de elevação do p.e., unidade $\frac{K \times kg}{mol}$

m_{soluto} = molalidade = $\frac{\text{número de mols de soluto}}{\text{kg de solvente}}$

➤ Elevação do ponto de ebulição (ebulioscopia)

$$\Delta T_{eb} = \underbrace{\left(\frac{M_{solvente} R T_{PE}^2}{1000 \Delta_{vap} H} \right)}_{K_{eb}} m_{soluto}$$

$M_{solvente}$ = a massa molar do solvente

R = constante dos gases

T_{PE} = ponto de ebulição do solvente puro

$\Delta_{vap} H$ = calor de vaporização do solvente puro

➤ Diminuição do ponto de congelamento (crioscopia)

O ponto de congelamento do solvente na presença de um soluto não-volátil é sempre menor que o ponto de congelamento do solvente puro

Jogar sal na neve ajuda a derreter o gelo??

$$\Delta T = K_c m_{\text{soluto}}$$

ΔT = abaixamento no ponto de congelamento

K_c = constante crioscópica ou constante molal de abaixamento do p.c., unidade $\frac{K \times kg}{mol}$

m_{soluto} = molalidade = $\frac{\text{número de mols de soluto}}{\text{kg de solvente}}$



➤ Diminuição do ponto de congelamento (crioscopia)

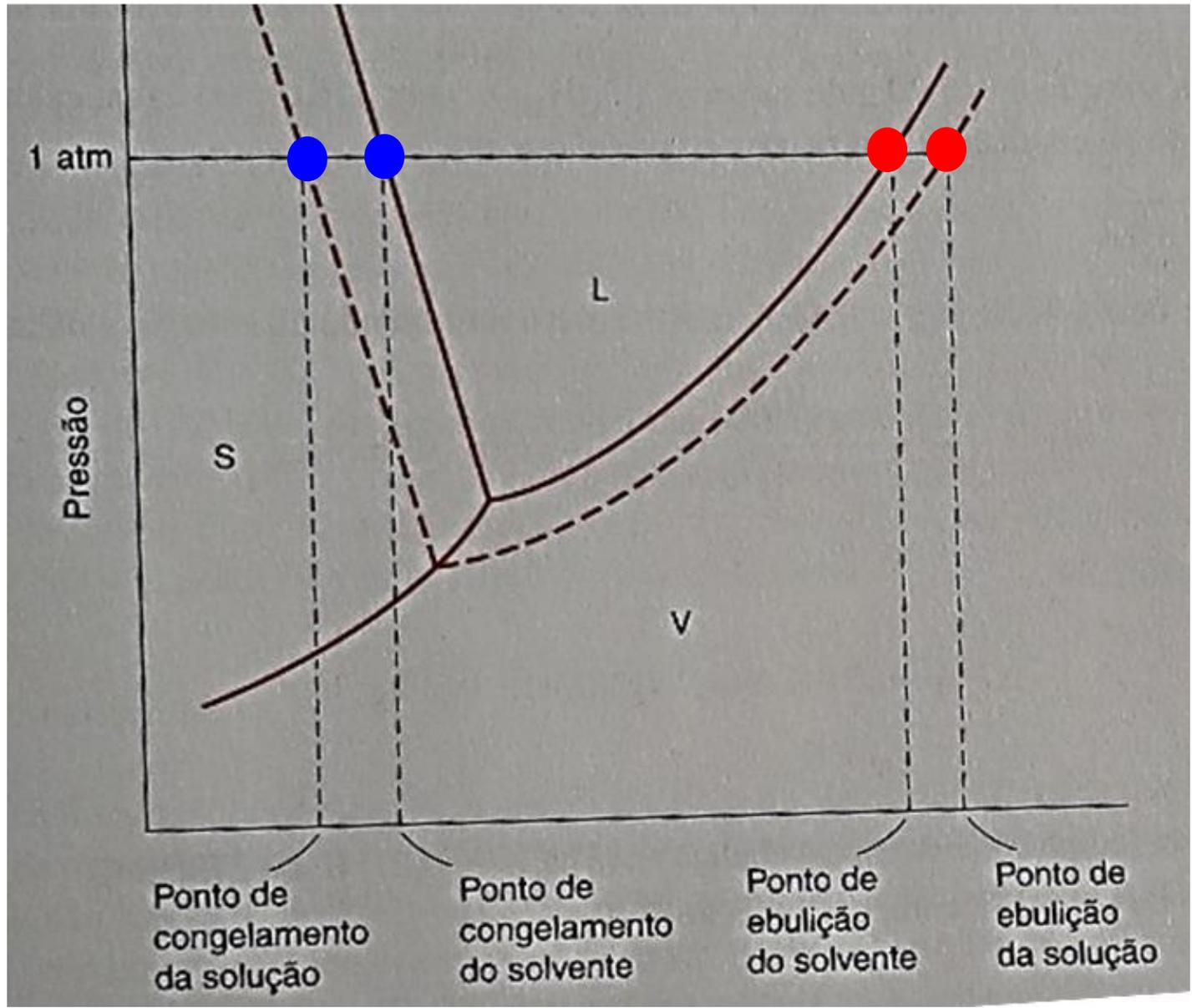
$$\Delta T_f = \underbrace{\left(\frac{M_{solvente} R T_{PF}^2}{1000 \Delta_f H} \right)}_{K_c} m_{soluto}$$

$M_{solvente}$ = a massa molar do solvente

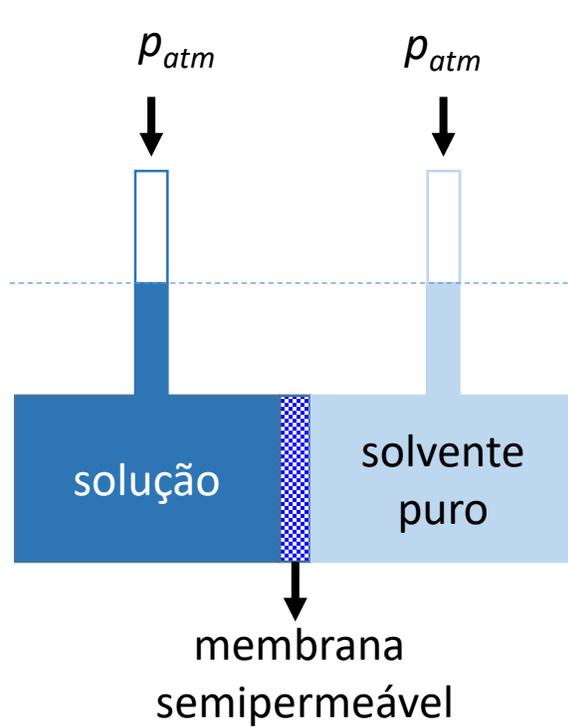
R = constante dos gases

T_{PF} = ponto de fusão do solvente puro

$\Delta_f H$ = calor de fusão do solvente puro

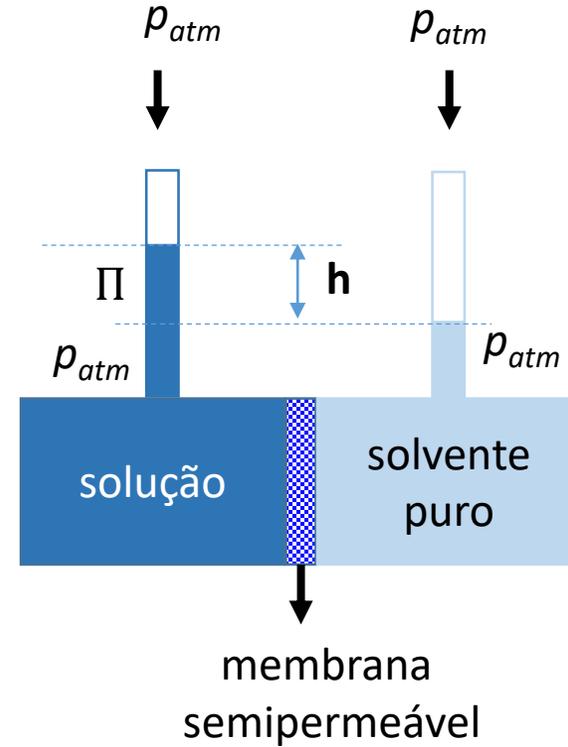


➤ Pressão osmótica (Π)



Início

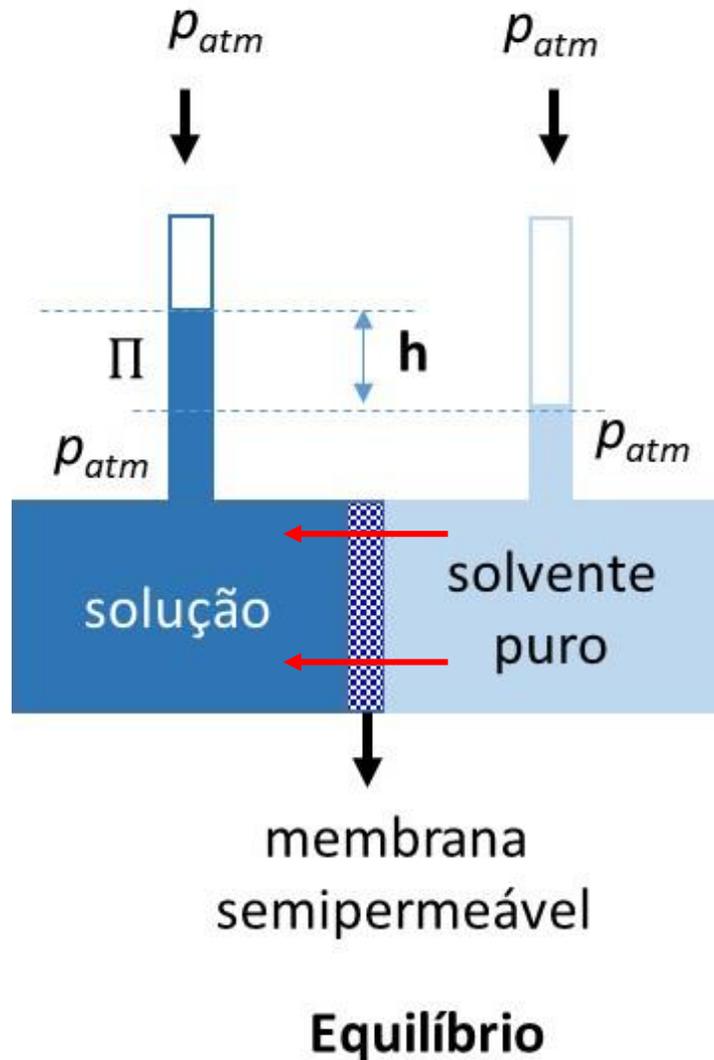
Depois de tempo t



Equilíbrio



➤ Pressão osmótica (Π) está representada pela diferença de altura h



$$\mu_{\text{solvente, solução}}(p_{atm} + \Pi) < \mu_{\text{puro}}^{\circ}(p_{atm})$$

Eq. de van't Hoff

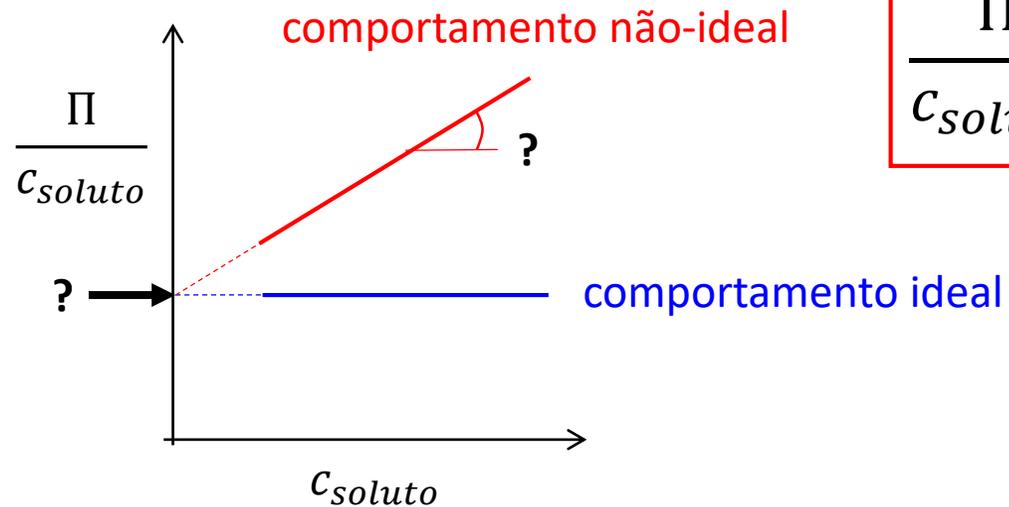
$$\Pi = \frac{n_{\text{solute}}}{V} RT$$

Eq. de van't Hoff

$$\Pi = \frac{n_{\text{soluto}}}{V} RT \quad \longrightarrow \quad \Pi = \frac{m_{\text{soluto}}}{\underbrace{M_{\text{soluto}}}_{\text{Massa molar}} V} RT \quad \longrightarrow \quad \Pi = \frac{c_{\text{soluto}}}{M_{\text{soluto}}} RT$$

Massa molar

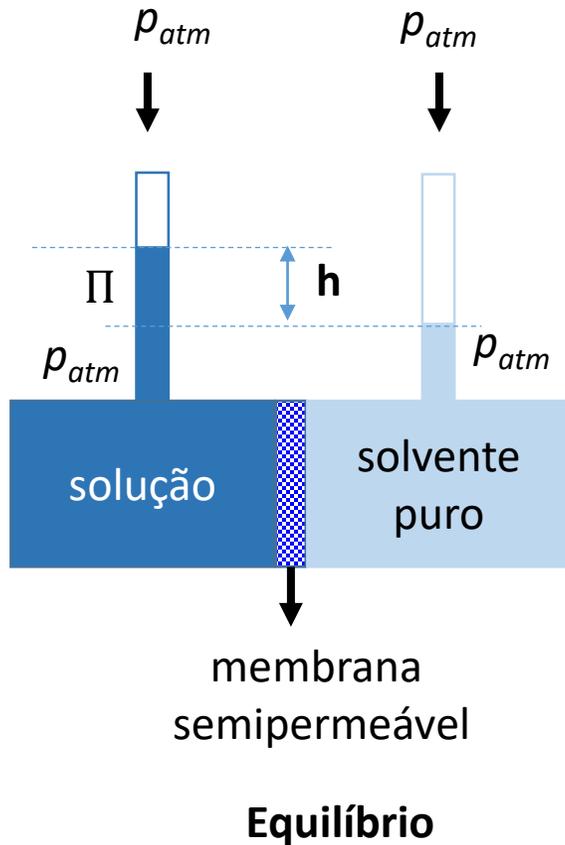
$B, C \dots$ = Coeficientes viriais \rightarrow interações soluto/solvente



$$\frac{\Pi}{c_{\text{soluto}}} = \frac{RT}{M_{\text{soluto}}} (1 + Bc_{\text{soluto}} + Cc_{\text{soluto}}^2 + \dots)$$

$$\frac{\Pi}{c_{\text{soluto}}} = \frac{RT}{M_{\text{soluto}}}$$

Exemplo: No lado esquerdo foi colocada solução aquosa de hemoglobina (20 g/L), no lado esquerdo água pura. No equilíbrio, $h = 77,8$ mm. Qual a massa molar da hemoglobina? $T = 298$ K.



$$\Pi = \rho \times g \times h = \textit{pressão da coluna hidrostática}$$

$$\Pi = \left(1 \times \frac{10^3 \text{ kg}}{\text{m}^3} \right) \times 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \times 0,0778 \text{ m} = 763 \text{ N/m}^2$$

Solução diluída ~ solvente puro

$$\Pi = \frac{C_{\text{solute}}}{M_{\text{solute}}} RT$$

$$M_{\text{solute}} = \frac{\left(\frac{20 \text{ kg}}{\text{m}^3} \right) 8,314 \left(\frac{\text{J}}{\text{molK}} \right) 298 \text{ K}}{763 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}} = \frac{64,9 \text{ kg}}{\text{mol}}$$

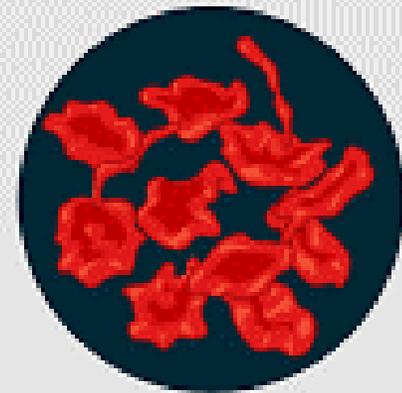
Soluções de mesma concentração = soluções de mesma pressão osmótica = **soluções isotônicas**

Duas soluções de pressão osmótica diferentes, a mais concentrada é denominada **hipertônica** e a mais diluída é denominada **hipotônica**.

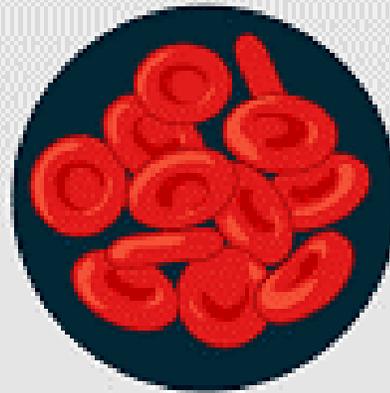
O fluxo de água é dirigido para o meio em que o potencial químico (μ) é menor para que o equilíbrio seja atingido

No equilíbrio $\rightarrow \mu_{dentro} = \mu_{fora}$

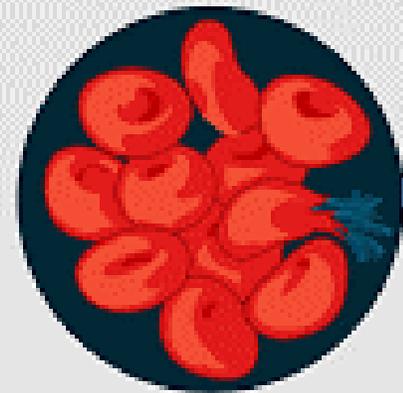
Meio hipertônico:
 $[íons]_{fora} > [íons]_{dentro}$



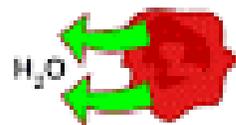
Meio isotônico:
 $[íons]_{fora} = [íons]_{dentro}$



Meio hipotônico:
 $[íons]_{fora} < [íons]_{dentro}$



hemólise



hemácias

