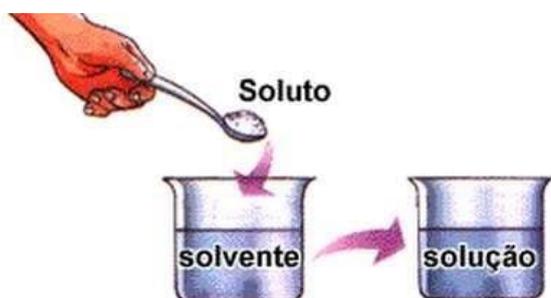


QUÍMICA GERAL Soluções

Solutions

14



As soluções incluem diferentes combinações nas quais um sólido, líquido ou gás atua como solvente ou soluto. Normalmente, o solvente é um líquido. Por exemplo, a água do mar é uma solução aquosa de muitos sais e alguns gases, como dióxido de carbono e oxigênio. A água gaseificada é uma solução saturada de dióxido de carbono na água. As soluções são comuns na natureza e são extremamente importantes em todos os processos da vida, em todas as áreas científicas e em muitos processos industriais. Os fluidos corporais de todas as formas de vida são soluções. Variações nas concentrações de nossos fluidos corporais, especialmente aqueles de sangue e urina, dão aos médicos pistas valiosas sobre a saúde de uma pessoa. Soluções em que o solvente não é um líquido também são comuns. O ar é uma solução de gases com composição variável. As obturações dentárias são amálgamas sólidas, ou soluções de mercúrio líquido dissolvido em metais. Ligas são soluções sólidas de sólidos dissolvidos em um metal.

O PROCESSO DE DISSOLUÇÃO

14-1 ESPONTANEIDADE DO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO

Na Seção 4-2, parte 5, listamos as diretrizes de solubilidade para soluções aquosas. Agora vamos investigar os principais fatores que influenciam a solubilidade.

Uma substância pode se dissolver com ou sem reação com o solvente. Por exemplo, quando sódio metálico reage com a água, há a evolução de bolhas de hidrogênio e muito calor. Ocorre uma mudança química na qual H_2 e hidróxido de sódio iônico solúvel, NaOH , são produzidos.



Se a solução resultante for evaporada até a secura, hidróxido de sódio sólido, NaOH , é obtido em vez de sódio metálico. Isso, juntamente com a produção de bolhas de hidrogênio, são evidências de uma reação com o solvente. Reações que envolvem mudanças no estado de oxidação são geralmente consideradas como reações químicas e não como dissolução.

O cloreto de sódio sólido, NaCl , por outro lado, dissolve-se em água sem evidência de reação química.



A evaporação da água da solução de cloreto de sódio produz o NaCl original. Neste capítulo nos concentramos em processos de dissolução desse tipo, nos quais nenhuma reação irreversível ocorre entre os componentes.

A facilidade de dissolução de um soluto depende de dois fatores: (1) a mudança na energia e (2) a mudança na desordem (chamada mudança de entropia) que acompanha o processo. No próximo capítulo, estudaremos esses dois fatores em detalhes para muitos tipos de e alterações químicas. Por ora, destacamos que um processo é favorecido por (1) uma diminuição na energia do sistema, que corresponde a um processo exotérmico, e (2) um aumento na desordem, ou aleatoriedade, do sistema.

Vejamos o primeiro desses fatores. Se uma solução fica mais quente à medida que uma substância se dissolve, energia está sendo liberada na forma de calor. A mudança de energia que acompanha um processo de dissolução é chamada de calor de solução, $H_{\text{solução}}$. Depende principalmente de quão fortemente as partículas de soluto e solvente interagem. Um valor negativo de $H_{\text{solução}}$ designa a liberação de calor. Valores mais negativos (menos positivos) de $H_{\text{solução}}$ favorecem o processo de dissolução.

Em um líquido puro, todas as forças intermoleculares estão entre moléculas semelhantes; quando o líquido e um soluto são misturados, cada molécula então interage com moléculas (ou íons) diferentes, assim como com moléculas semelhantes. As forças relativas dessas interações ajudam a determinar a extensão da solubilidade de um soluto em um solvente. As principais interações que afetam a dissolução de um soluto em um solvente são discutidas a seguir.

- a. As atrações soluto-soluto fracas favorecem a solubilidade.
- b. As fracas atrações solvente-solvente favorecem a solubilidade.
- c. Fortes atrações solvente-soluto favorecem a solubilidade.

A Figura 14-1 ilustra a interação desses fatores. As atrações intermoleculares ou interiônicas entre as partículas de soluto no soluto puro devem ser superadas (etapa a) para dissolver o soluto. Esta parte do processo requer um ganho de energia (endotérmica). Separar as moléculas de solvente umas das outras (etapa b) para “abrir espaço” para as partículas de soluto também requer a entrada de energia (endotérmica). A energia é liberada, no entanto, à medida que partículas do soluto e moléculas de solvente interagem na solução (etapa c, exotérmica). O processo geral de dissolução é exotérmico (e favorecido) se a quantidade de calor absorvida nas etapas a e b for menor que a quantidade de energia liberada na etapa c.

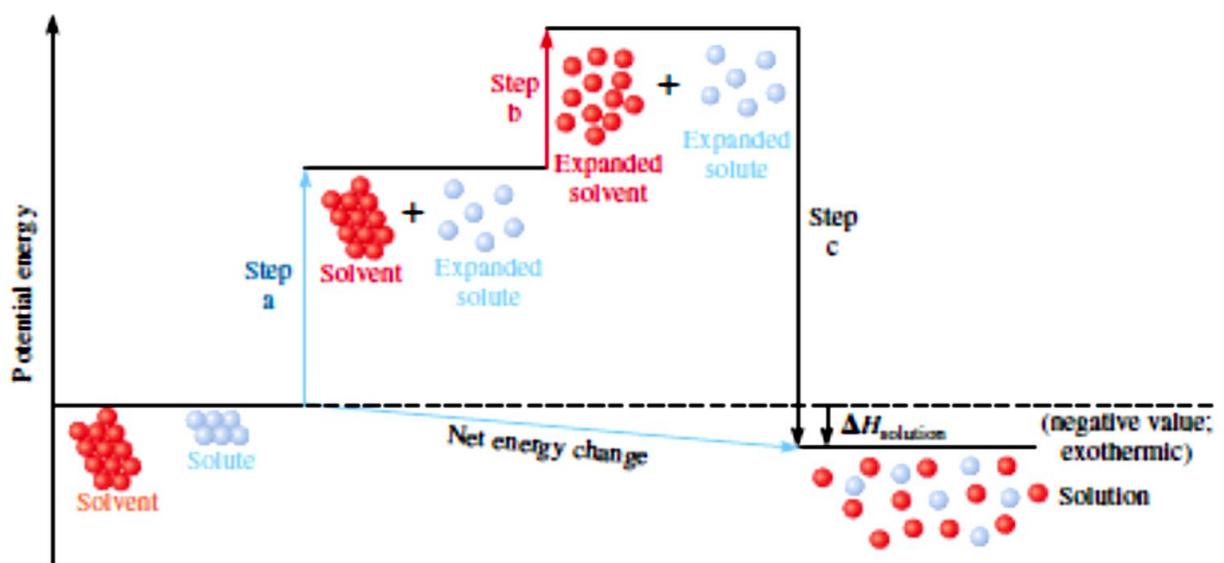


Figura 14-1 Um diagrama representando as variações de energia conteúdo associado à sequência hipotética de três etapas em um processo de dissolução - neste caso, por um soluto sólido se dissolvendo em um líquido solvente. (Considerações semelhantes se aplicaria a outras combinações.) Um processo exotérmico é representado aqui. A quantidade de energia absorvida nas etapas a e b é menor que a quantidade de energia liberada passo c, então a energia da solução é favorável. Em um processo endotérmica (não mostrado), o conteúdo de calor da solução seria superior ao do solvente original mais o do soluto. Assim, a quantidade de energia absorvida em etapas a e b seriam maiores que quantidade de calor liberada na etapa c, então energia (calor de solução) seria desfavorável.

O processo é endotérmico (e desfavorecida) se a quantidade de energia absorvida nas etapas a e b for maior do que a quantidade de calor liberada na etapa c.

No entanto, muitos sólidos se dissolvem em líquidos por processos endotérmicos. A razão para tais processos ocorrer é que a endotermicidade pode ser compensada por um grande aumento na desordem do soluto durante o processo de dissolução. As partículas de soluto são altamente ordenadas em um cristal sólido, mas são livres para se mover aleatoriamente em soluções líquidas. Da mesma maneira, o grau de desordem no solvente aumenta à medida que a solução é formada, porque moléculas de solvente estão então em um ambiente mais aleatório. Elas são cercadas por uma mistura de partículas de solvente e soluto.

A maioria dos processos de dissolução é acompanhada por um aumento geral na desordem. Desta forma, o fator de desordem é geralmente favorável à solubilidade. O fator determinante, então, é se o calor de solução (energia) também favorece a dissolução ou, se não, se é pequeno suficiente para ser superado pelos efeitos favoráveis da desordem crescente. Nos gases, por exemplo, as moléculas estão tão distantes que as forças intermoleculares são bastante fracas. Desta forma, quando os gases são misturados, as mudanças nas forças intermoleculares são muito pequenas. Então o muito favorável aumento na desordem que acompanha a mistura é sempre mais importante do que possíveis mudanças nas atrações intermoleculares (energia). Assim, gases que não reagem entre si podem sempre ser misturados em qualquer proporção.

Os tipos mais comuns de soluções são aquelas em que o solvente é um líquido. No nas próximas seções, consideramos soluções líquidas com mais detalhes.

14-2 DISSOLUÇÃO DE SÓLIDOS EM LÍQUIDOS

A capacidade de um sólido entrar em uma solução depende mais fortemente de sua energia de rede cristalina, ou da força de atração entre as partículas que compõem o sólido. A energia da rede cristalina é definida como a variação de energia que acompanha a formação de um mol de fórmulas unitárias no estado cristalino a partir de partículas constituintes no estado gasoso. Este processo é sempre exotérmico; isto é, as energias da rede cristalina são sempre negativas. Para um sólido iônico, o processo é descrito como



A quantidade de energia envolvida neste processo depende da atração entre os íons no sólido. Quando essas atrações são fortes, uma grande quantidade de energia é liberada quando o sólido se forma e, assim, o sólido é muito estável.

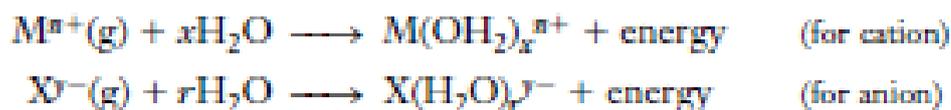
O inverso da reação de formação de cristal é a separação do cristal em íons.



Este processo pode ser considerado o primeiro passo hipotético (passo a na Figura 14-1) na formação de uma solução a partir da dissolução de um sólido em um líquido. Este processo é sempre endotérmico. Quanto menor a magnitude da energia da rede cristalina (uma medida das interações soluto-soluto), mais facilmente ocorre a dissolução. Menos energia deve ser fornecida para iniciar o processo de dissolução.

Se o solvente for água, a energia que deve ser fornecida para expandir o solvente (etapa b na Figura 14-1) inclui o necessário para quebrar algumas das ligações de hidrogênio entre moléculas de água.

O terceiro fator principal que contribui para o calor da solução é a extensão em que as moléculas do solvente interagem com partículas do sólido. O processo no qual as moléculas do solvente circundam e interagem com íons ou moléculas de soluto é chamado de solvatação. Quando o solvente é água, o termo mais específico é hidratação. Energia de hidratação (igual à soma de etapas b e c na Figura 14-1) é definida como a mudança de energia envolvida na hidratação (exotérmica) de um mol de íons gasosos.



A hidratação é geralmente altamente exotérmica para compostos iônicos ou covalentes polares, porque as moléculas de água polares interagem muito fortemente com íons e moléculas polares. Na verdade, os únicos solutos que são sensivelmente solúveis em água sofrem dissociação ou ionização ou são capazes de formar ligações de hidrogênio com a água.

O calor total de solução para um sólido se dissolvendo em um líquido é igual ao calor de solvatação menos a energia de rede cristalina.

$$\Delta H_{\text{solução}} = (\text{calor de solvatação}) - (\text{energia da rede cristalina})$$

Lembre-se de que ambos os termos à direita na equação são sempre negativos. Sólidos apolares, como naftaleno, C_{10}H_8 , não se dissolvem apreciavelmente em solventes como a água porque as duas substâncias não

se atraem significativamente. Isso é verdade apesar do fato de que as energias de rede cristalina de sólidos consistindo de moléculas apolares são muito menos negativas (menores em magnitude) do que as dos sólidos iônicos. Naftaleno dissolve-se facilmente em solventes apolares, como o benzeno, porque não há fortes forças atrativas entre moléculas de soluto ou entre moléculas de solvente. Em tais casos, o aumento da desordem controla o processo. Esses fatos ajudam a explicar a observação de que “semelhante dissolve semelhante”.

A afirmação “*semelhante dissolve semelhante*” significa que solventes polares dissolvem solutos compostos por moléculas iônicas e polares e solventes apolares dissolvem solventes com moléculas apolares.

Considere o que acontece quando um pedaço de cloreto de sódio, um sólido iônico típico, é colocado na água. As extremidades das moléculas de água atraem os íons cloreto negativos na superfície do NaCl sólido, como mostrado na Figura 14-2. Da mesma forma, as extremidades das moléculas de H₂O (átomos de O) se orientam em direção aos íons Na⁺ e os solvatam. Essas atrações ajudam a superar as forças que prendem os íons no cristal, e o NaCl se dissolve na H₂O.

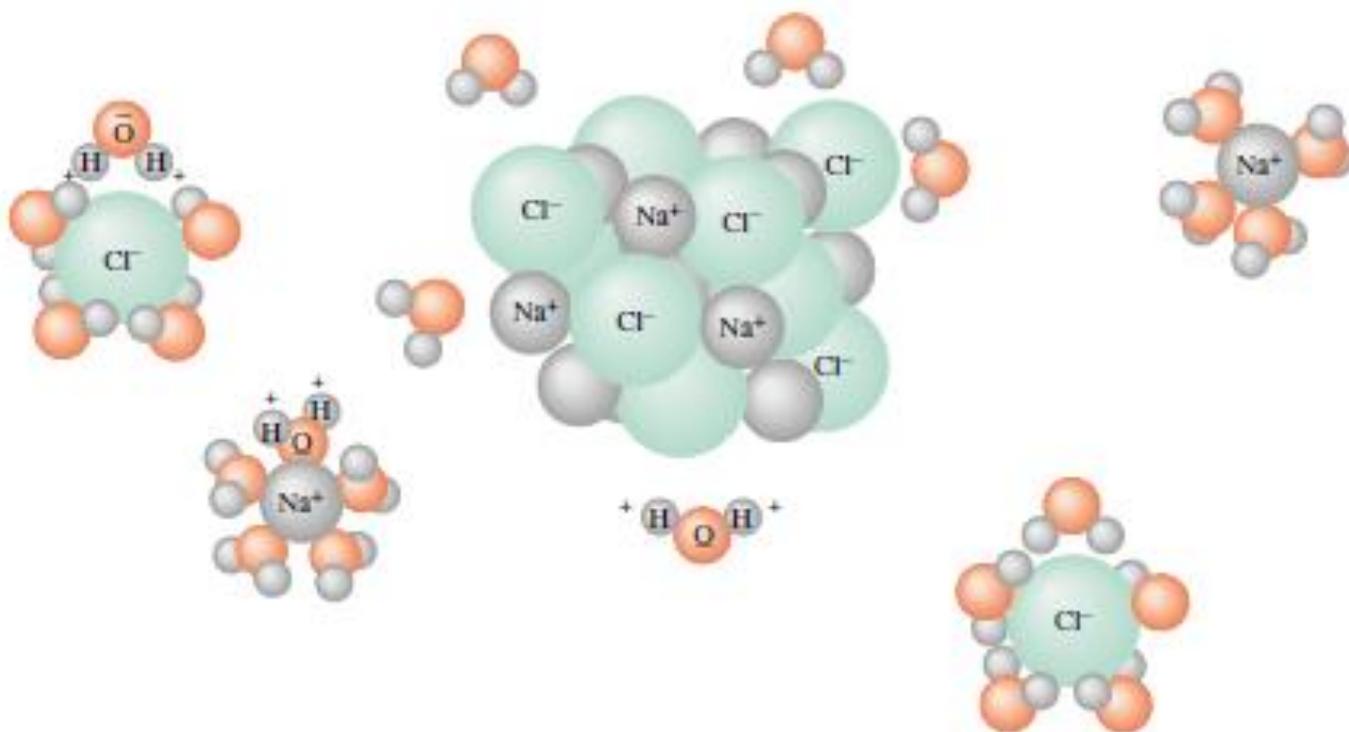
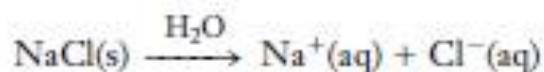


Figura 14-2 - O papel das atrações eletrostáticas na dissolução de NaCl em água. O H δ^+ da molécula polar de H₂O ajuda a atrair Cl⁻ para longe do cristal. Da mesma forma, o Na⁺ é atraído pelo O δ^- . Uma vez separados do cristal, ambos os tipos de íons são rodeado por moléculas de água, para completar o processo de hidratação.

Quando escrevemos Na⁺ (aq) e Cl⁻ (aq), nos referimos a íons hidratados. O número de moléculas de H₂O ligadas a um íon difere com diferentes íons. Os íons de sódio são considerados hexahidratado; isto é, Na⁺(aq) provavelmente representa [Na(OH₂)₆]⁺. A maioria dos cátions em solução aquosa são cercados por quatro a nove moléculas de H₂O, sendo seis o mais comum. Geralmente, cátions maiores podem acomodar mais moléculas de H₂O do que cátions menores.

Muitos sólidos que são sensivelmente solúveis em água são compostos iônicos. A magnitudes das energias da rede cristalina geralmente aumentam com o aumento da carga e a diminuição do tamanho dos íons. Ou seja, o tamanho da energia de rede aumenta à medida que as densidades de carga iônica aumentam e, portanto, à medida que a força das atrações eletrostáticas dentro do cristal aumenta. As energias de hidratação variam na mesma ordem (Tabela 14-1). Como indicamos anteriormente, as energias da rede cristalina e as energias de hidratação são geralmente muito menores em magnitude para sólidos moleculares do que para sólidos iônicos.

A hidratação e os efeitos das atrações em um cristal se opõem no processo de dissolução. As energias de hidratação e as energias de rede são geralmente da mesma magnitude para espécies de baixa carga, de modo que muitas vezes quase se cancelam. Como resultado, o processo de dissolução é ligeiramente endotérmico para muitas substâncias iônicas. Nitrato de amônio, NH₄NO₃, é um exemplo de um sal que se dissolve endotermicamente. Esta propriedade é usada nas “bolsas frias instantâneas” usadas para tratar entorses e outras lesões menores. Nitrato de amônio e a água são acondicionadas em um saco plástico no qual são mantidas separadas por uma divisória que é facilmente quebrada quando espremida. À medida que o NH₄NO₃ se dissolve na H₂O, a mistura absorve calor do ambiente e a bolsa fica fria ao toque.

Alguns sólidos iônicos se dissolvem com a liberação de calor. Exemplos são sulfato de sódio anidro, Na₂SO₄; o acetato de cálcio, Ca(CH₃COO)₂; o cloreto de cálcio, CaCl₂; e o sulfato de lítio hidratado, Li₂SO₄·H₂O.

À medida que a razão carga-para tamanho (densidade de carga) aumenta para íons em sólidos iônicos, a magnitude da energia da rede cristalina geralmente aumenta mais do que a energia de hidratação. Isto faz com que a dissolução de sólidos que contêm íons altamente carregados - como fluoreto de alumínio, AlF₃; óxido de magnésio, MgO; e óxido de cromo(III), Cr₂O₃—seja muito endotérmica. Como resultado, esses compostos não são muito solúveis em água.

TABLE 14-1

Ionic Radii, Charge/Radius Ratios, and Hydration Energies for Some Cations

Ion	Ionic Radius (Å)	Charge/Radius Ratio	Hydration Energy (kJ/mol)
K ⁺	1.52	0.66	-351
Na ⁺	1.16	0.86	-435
Li ⁺	0.90	1.11	-544
Ca ²⁺	1.14	1.75	-1650
Fe ²⁺	0.76	2.63	-1980
Zn ²⁺	0.74	2.70	-2100
Cu ²⁺	0.72	2.78	-2160
Fe ³⁺	0.64	4.69	-4340
Cr ³⁺	0.62	4.84	-4370
Al ³⁺	0.68	4.41	-4750

14-3 DISSOLUÇÃO DE LÍQUIDOS EM LÍQUIDOS (MISCIBILIDADE)

Na ciência, o termo miscibilidade é usado para descrever a capacidade de um líquido se dissolver em outro. Os três tipos de interações atrativas (soluto-soluto, solvente-solvente e solvente-soluto) devem ser considerados para soluções líquido-líquido, assim como foram para soluções sólido-líquido. Como as atrações soluto-soluto são geralmente muito mais fracas para solutos líquidos do que para sólidos, este fator é menos importante e, portanto, o processo de mistura é muitas vezes exotérmico para líquidos miscíveis. Líquidos polares tendem a interagir fortemente e dissolver-se facilmente em outros líquidos polares. Metanol, CH₃OH; etanol, CH₃CH₂OH; acetonitrila, CH₃CN; e ácido sulfúrico, H₂SO₄, são todos líquidos polares que são solúveis na maioria dos solventes polares (como água). A ligação de hidrogênio entre as moléculas de metanol e as moléculas de água e a interação dipolares entre acetonitrila e moléculas de água está representada na Figura 14-3.

Como a ligação de hidrogênio é tão forte entre ácido sulfúrico, H₂SO₄ e água, uma grande quantidade de calor é liberada quando o H₂SO₄ concentrado é diluído com água (Figura 14-4). Isso pode fazer com que a solução ferva e respingue. Se o principal componente da mistura é a água, este calor pode ser absorvido com menor aumento de temperatura devido ao calor específico excepcionalmente alto da H₂O. Por esta razão, o ácido sulfúrico (assim como outros ácidos minerais) é sempre diluído adicionando o ácido lentamente e cuidadosamente à água. A água nunca deve ser adicionada ao ácido. Se ocorrer respingos quando o ácido é adicionado à água, é principalmente água que respinga, não o ácido concentrado corrosivo.

Líquidos apolares que não reagem com o solvente geralmente não são muito solúveis em líquidos polares devido ao descasamento das forças de interação. Os líquidos apolares são, no entanto, geralmente bastante solúveis em outros líquidos apolares. Entre moléculas apolares (sejam iguais ou diferentes) existem apenas forças de dispersão, que são fracas e fácil de se superar. Como resultado, quando dois líquidos apolares são misturados, suas moléculas simplesmente “deslizam entre” um e outro.

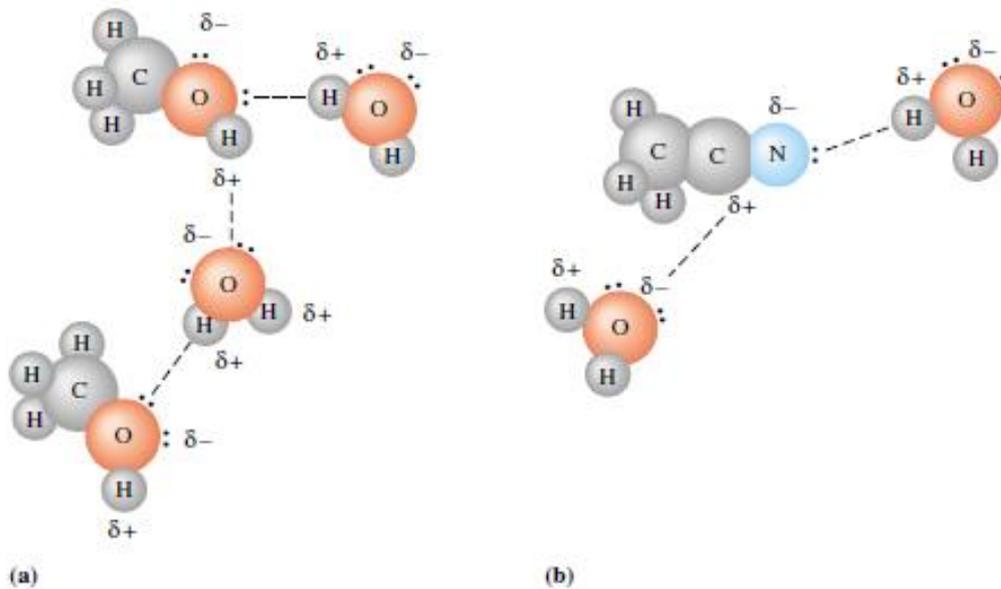


Figura 14-3 (a) Ligação de hidrogênio em solução de metanol-água. (b) Interação dipolar em solução de acetonitrila-água. Cada molécula polar é marcada com regiões de maior carga (δ^-) e regiões de maior carga positiva (δ^+). As forças atrativas são mostradas. Moléculas tendem a se organizar em conjunto para maximizar atrações aproximando regiões de cargas opostas, minimizando as repulsões separando regiões de carga semelhante.

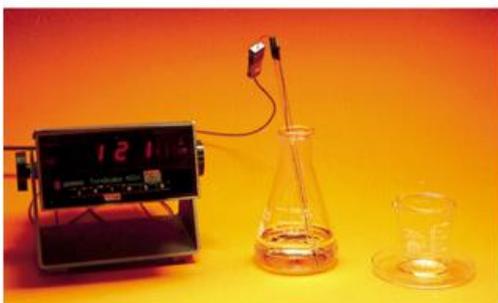
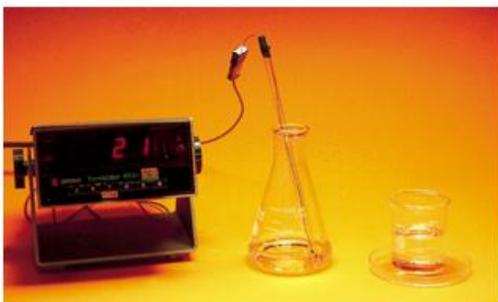
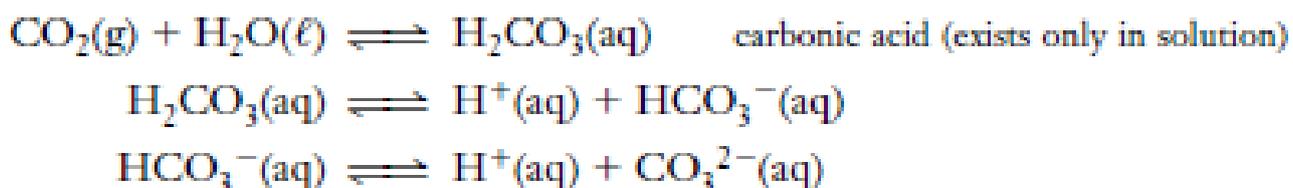


Figura 14-4 - O calor liberado pela mistura lenta de 50 mL de ácido sulfúrico, H₂SO₄, em 50 mL de água aumenta a temperatura em 100°C (de 21°C a 121°C)!

14 -4 DISSOLUÇÃO DE GASES EM LÍQUIDOS

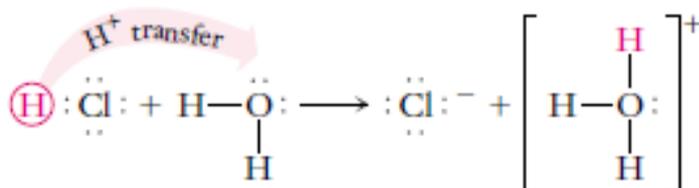
Com base na discussão anterior, esperamos que os gases polares sejam mais solúveis em solventes polares e gases apolares são mais solúveis em líquidos apolares. Embora dióxido de carbono e oxigênio são gases apolares, eles se dissolvem levemente na água. CO₂ é um pouco mais solúvel porque reage com a água até certo ponto para formar ácido carbônico, H₂CO₃. Este, por sua vez, ioniza-se ligeiramente em duas etapas para dar íons de hidrogênio, íons de bicarbonato, e íons carbonato.



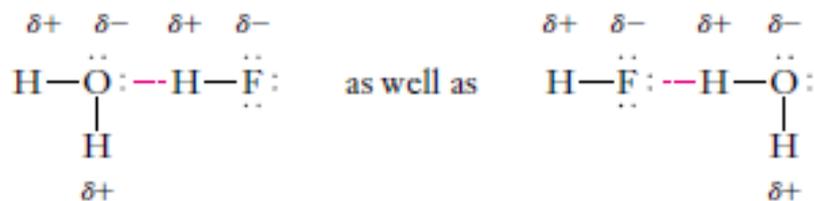
Aproximadamente 1,45 gramas de CO₂ (0,0329 mol) se dissolve em um litro de água a 25°C e uma atmosfera de pressão.

O oxigênio, O₂, é menos solúvel em água do que o CO₂, mas se dissolve em uma extensão notável devido às forças de dispersão (dipolos induzidos, Seção 13-2). Apenas cerca de 0,041 grama de O₂ (1,3 10⁻³ mol) se dissolve em um litro de água a 25°C e 1 atm de pressão. Isso é suficiente para sustentar a vida aquática.

Os haletos de hidrogênio, HF, HCl, HBr e HI, são todos gases polares covalentes. Na fase gasosa as interações entre as moléculas amplamente separadas não são muito fortes, então as atrações soluto-soluto são mínimas e os processos de dissolução na água são exotérmicos. As soluções resultantes, chamadas de ácidos hidro-hálicos, contêm predominantemente HX ionizado (X = Cl, Br, I). A ionização envolve a protonação de uma molécula de água por HX para formar um íon hidrogênio e um íon haleto X⁻ (também hidratado). HCl é usado como um exemplo.



O HF é apenas ligeiramente ionizado em solução aquosa devido à forte ligação covalente. Além disso, a ligação polar entre H e os pequenos átomos de F em HF causa as ligações de hidrogênio entre H₂O e as moléculas de HF praticamente intactas.



Os únicos gases que se dissolvem apreciavelmente na água são aqueles capazes de fazer ligação de hidrogênio (como HF), aqueles que se ionizam (como HCl, HBr e HI), e aqueles que reagem com a água (como o CO₂).

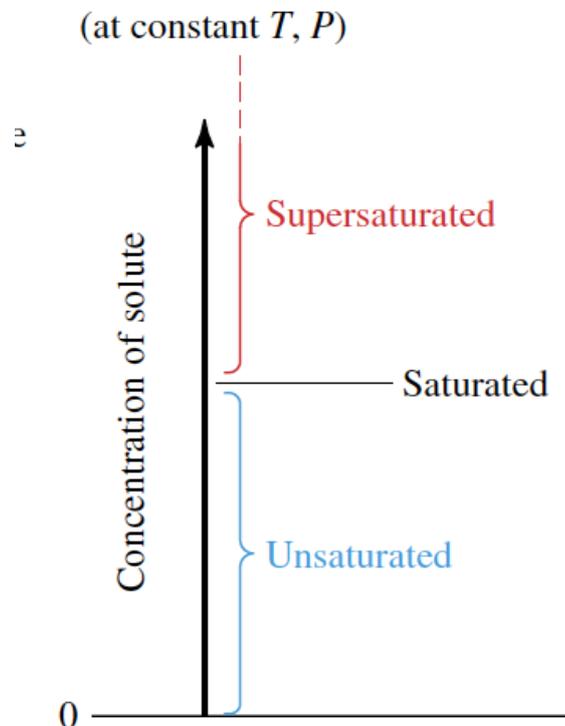
14-5 VELOCIDADES DE DISSOLUÇÃO E SATURAÇÃO

A uma dada temperatura, a taxa de dissolução de um sólido aumenta se cristais grandes são moídos em pó. A moagem aumenta a área de superfície, que por sua vez aumenta o número de íons ou moléculas do soluto em contato com o solvente. Quando um sólido é colocado na água, algumas de suas partículas solvatam e se dissolvem. A velocidade deste processo diminui à medida que o tempo passa porque a área de superfície dos cristais fica cada vez menor. Ao mesmo tempo, o número de partículas de soluto em solução aumenta, então elas colidem mais frequentemente com o sólido. Algumas dessas colisões resultam em recristalização. As taxas dos dois processos opostos tornam-se iguais depois de algum tempo. Os íons sólidos e dissolvidos estão então em equilíbrio entre si.

Tal solução é dita saturada. A saturação ocorre em concentrações muito baixas de espécies dissolvidas para substâncias pouco solúveis e em altas concentrações para substâncias muito solúveis. Quando cristais imperfeitos são colocados em soluções saturadas de seus íons, os defeitos nos cristais são lentamente “remendados” sem aumento líquido na massa do sólido. Muitas vezes, depois de algum tempo, vemos menos cristais, mas maiores. Essas observações fornecem evidências da natureza dinâmica do equilíbrio de solubilidade. Depois que o equilíbrio é estabelecido, nenhum sólido se dissolve sem a cristalização simultânea da mesma massa de íons dissolvidos.

As solubilidades de muitos sólidos aumentam em temperaturas mais altas. Soluções *supersaturadas* contêm concentrações de soluto mais altas do que as saturadas. Eles podem às vezes ser preparadas saturando uma solução em alta temperatura. A solução saturada é resfriada lentamente, sem agitação, até uma temperatura na qual o soluto seja menos solúvel. Neste ponto, a solução supersaturada resultante é metaestável (temporariamente estável). Isso pode ser pensado como um estado de pseudoequilíbrio no qual o sistema está em uma energia mais alta do que em seu estado mais estável.

Nesse caso, o soluto ainda não se tornou suficientemente organizado para a cristalização começar. Uma solução supersaturada produz cristais rapidamente se for ligeiramente perturbada ou se for “semeado” com uma partícula de poeira ou um pequeno cristal. Sob tais condições sólido suficiente cristaliza para deixar a solução saturada.



14-6 EFEITO DA TEMPERATURA NA SOLUBILIDADE

Na Seção 13-6 introduzimos o Princípio de LeChatelier, que afirma que quando uma tensão é aplicada a um sistema em equilíbrio, o sistema responde da maneira que melhor alivia o estresse. Lembrar que processos exotérmicos liberam calor e processos endotérmicos absorvem calor.

Exotérmico: reagentes \rightarrow produtos + calor

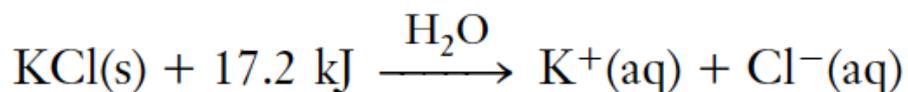
Endotérmico: reagentes + calor \rightarrow produtos

Muitos sólidos iônicos se dissolvem por processos endotérmicos. Suas solubilidades em água geralmente aumentam à medida que o calor é adicionado e a temperatura aumenta. Por exemplo, KCl se dissolve endotermicamente.

Exotérmico: reagentes \rightarrow produtos + calor

Endotérmico: reagentes + calor \rightarrow produtos

Muitos sólidos iônicos se dissolvem por processos endotérmicos. Suas solubilidades em água geralmente aumentam à medida que o calor é adicionado e a temperatura aumenta. Por exemplo, KCl se dissolve endotermicamente.



A Figura 14-6 mostra que a solubilidade do KCl aumenta à medida que a temperatura aumenta porque mais calor está disponível para aumentar o processo de dissolução. Aumentar a temperatura (adicionar calor) causa um estresse no equilíbrio de solubilidade. Esse estresse favorece o processo que consome calor. Neste caso, mais KCl se dissolve.

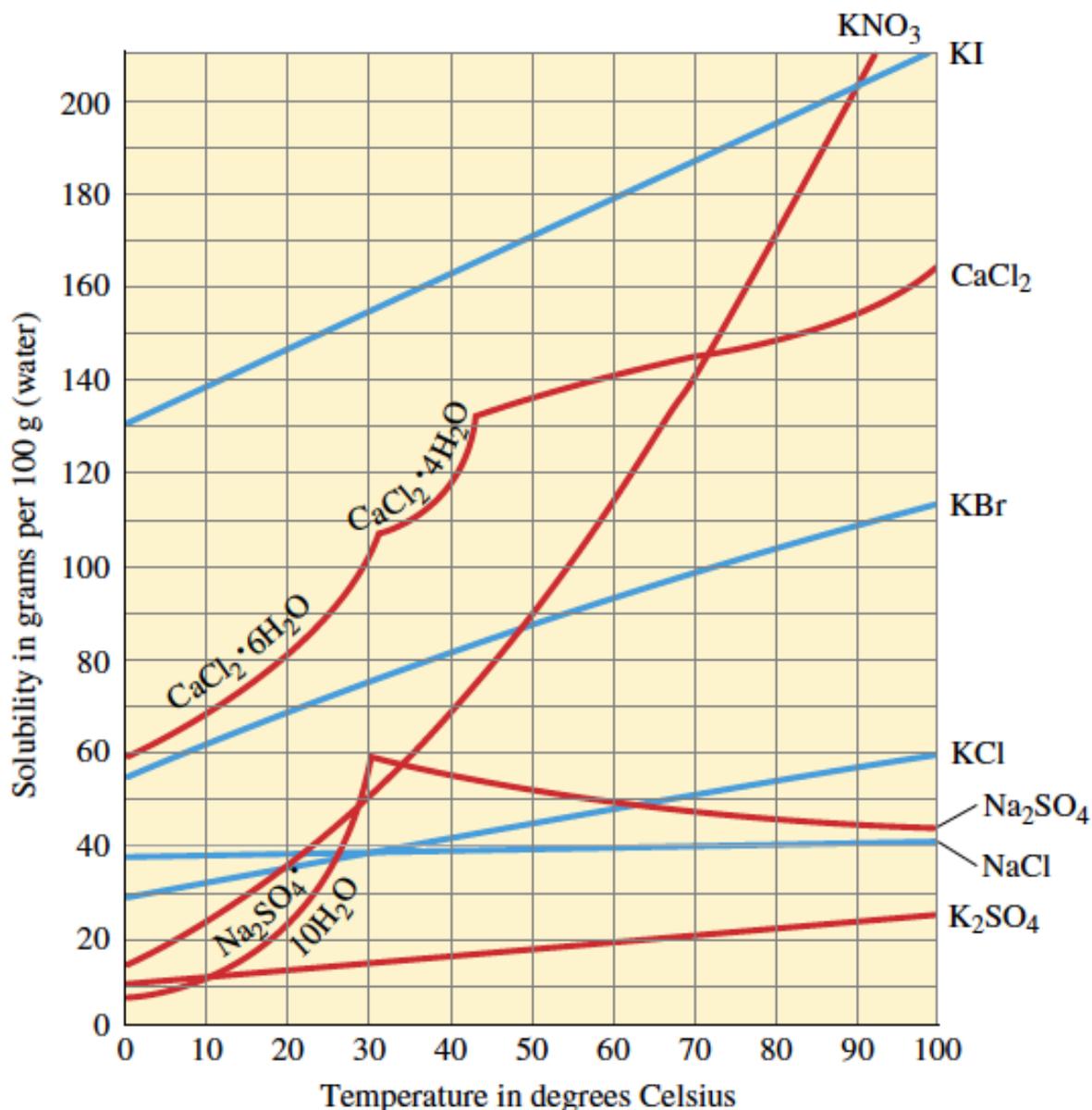


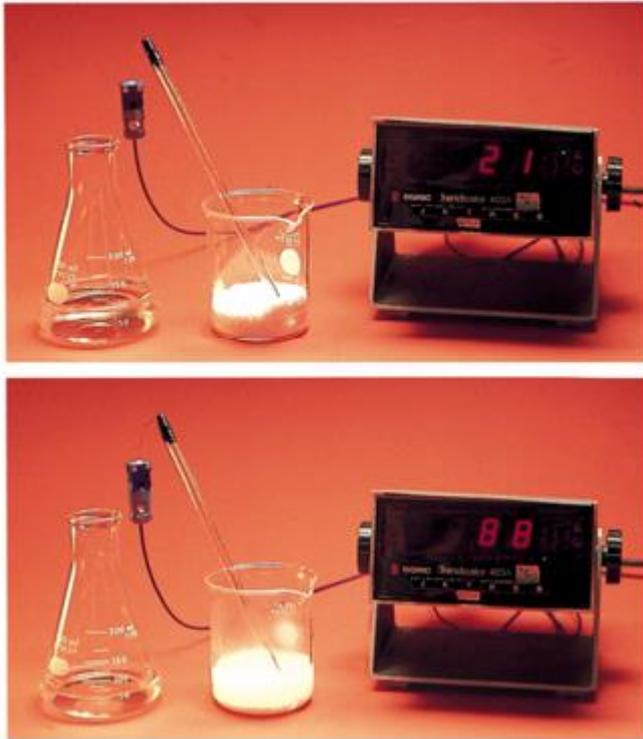
Figura 14-6 Um gráfico que ilustra o efeito da temperatura nas solubilidades de alguns sais. Alguns compostos existem tanto como

substâncias cristalinas não hidratadas ou como cristais hidratados. Formas cristalinas hidratadas e não hidratadas dos mesmos compostos geralmente têm solubilidades diferentes devido às diferentes forças de atração totais nos sólidos. As descontinuidades nas curvas de solubilidade para CaCl_2 e Na_2SO_4 são devido às transições entre cristais hidratados e não hidratados.

Alguns sólidos, como Na_2SO_4 anidro, e muitos líquidos e gases se dissolvem por processos exotérmicos. Suas solubilidades geralmente diminuem à medida que a temperatura aumenta. A solubilidade do O_2 na água diminui (em 34%) de 0,041 grama por litro de água a 25°C a 0,027 grama por litro a 50°C . Elevar a temperatura de rios e lagos por despejo águas residuais aquecidas de plantas industriais e usinas nucleares é a chamada poluição térmica. Um ligeiro aumento da temperatura da água provoca uma pequena, mas significativa diminuição da concentração de oxigênio dissolvido. Como resultado, a água não pode mais sustentar a vida marinha que normalmente poderia.



O acetato de cálcio, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, é mais solúvel em água fria do que em água quente. Quando uma solução fria e concentrada de acetato de cálcio é aquecida, ocorre um precipitado de acetato de cálcio sólido.



A dissolução do cloreto de cálcio anidro, CaCl_2 , em água é bastante exotérmica. Este processo de dissolução é utilizado no comércio em compressas quentes instantâneas para tratamento rápido de lesões que requerem calor.

14-7 EFEITO DA PRESSÃO NA SOLUBILIDADE

A alteração da pressão não tem efeito apreciável nas solubilidades de sólidos ou líquidos em líquidos. As solubilidades dos gases em todos os solventes aumentam, no entanto, à medida que a as pressões dos gases aumentam (Figura 14-7). A água gaseificada é uma solução saturada de dióxido de carbono em água sob pressão. Quando uma lata ou garrafa de uma bebida gaseificada é aberta, a pressão na superfície da bebida é reduzida à pressão atmosférica e grande parte do CO_2 borbulha fora da solução. Se o recipiente for deixado aberto, a bebida torna-se “choca” porque o CO_2 liberado escapa.

A *Lei de Henry* aplica-se a gases que não reagem com o solvente em que se dissolvem (ou, em alguns casos, gases que reagem de forma incompleta). Geralmente é indicado da seguinte forma.

A pressão de um gás acima da superfície de uma solução é proporcional à concentração do gás na solução. A Lei de Henry pode ser representada como:

$$P_{\text{gás}} = kC_{\text{gás}}$$

Onde $P_{\text{gás}}$ é a pressão do gás acima da solução e k é uma constante para um determinado gás e solvente a uma temperatura particular. $C_{\text{gás}}$ representa a concentração de gás dissolvido; geralmente é expresso como molaridade ou como fração molar. A relação é válida para baixas concentrações e baixas pressões.

14-8 MOLALIDADE E FRAÇÃO molar

Vimos anteriormente que as concentrações de soluções são frequentemente expressas como porcentagem em massa de soluto ou como molaridade. A discussão de muitas propriedades físicas de soluções é frequentemente facilitada expressando concentrações em unidades de molalidade ou como frações molares.

Molalidade

A *molalidade*, m , de um soluto em solução é o número de mols de soluto por quilograma de solvente.

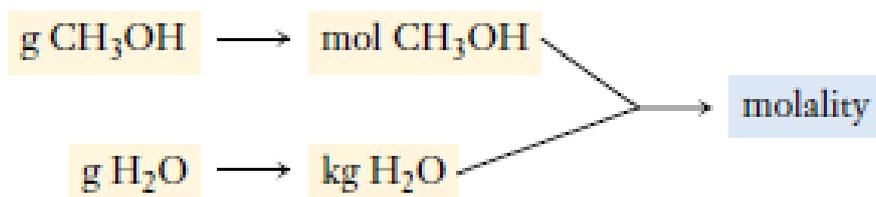
$$\text{molalidade} = \frac{\text{número de moles do soluto}}{\text{número de quilogramas do solvente}}$$

EXEMPLO 14-1 Molalidade

Qual é a molalidade de uma solução que contém 128 g de CH_3OH em 108 g de água?

Plano

Convertemos a quantidade de soluto (CH_3OH) em moles e expressamos a quantidade de solvente (água) em quilogramas, e aplicar a definição de molalidade.



Solução:

$$\frac{? \text{ mol CH}_3\text{OH}}{\text{kg H}_2\text{O}} = \frac{128 \text{ g CH}_3\text{OH}}{0.108 \text{ kg H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32.0 \text{ g CH}_3\text{OH}} = \frac{37.0 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

$$= 37.0 \text{ m CH}_3\text{OH}$$

EXEMPLO 14-2 Molalidade

Quantos gramas de H₂O devem ser usados para dissolver 50,0 gramas de sacarose para preparar um 1,25 m de uma solução de sacarose, C₁₂H₂₂O₁₁?

Plano

Convertemos a quantidade de soluto (C₁₂H₂₂O₁₁) para moles, resolvemos a expressão de molalidade para quilogramas de solvente (água) e, em seguida, expressamos o resultado em gramas.

Solução:

$$? \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = 50.0 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \times \frac{1 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{342 \text{ g C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 0.146 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$$

$$\text{molality of solution} = \frac{\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

Rearranging gives

$$\text{kg H}_2\text{O} = \frac{\text{mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{\text{molality of solution}} = \frac{0.146 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}{1.25 \text{ mol C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}/\text{kg H}_2\text{O}}$$

$$= 0.117 \text{ kg H}_2\text{O} = 117 \text{ g H}_2\text{O}$$

FRAÇÃO MOLAR

Lembre-se de que nas aulas anteriores as frações molares, X_A e X_B, de cada componente em uma mistura contendo os componentes A e B foram definidos como

$$X_A = \frac{\text{no. mol A}}{\text{no. mol A} + \text{no. mol. B}} \quad \text{and} \quad X_B = \frac{\text{no. mol B}}{\text{no. mol A} + \text{no. mol B}}$$

A fração molar é uma quantidade adimensional, portanto não tem unidades.

EXEMPLO 14-3 Fração molar

Quais são as frações molares de CH_3OH e H_2O na solução descrita no Exemplo 14-1? Vimos que a solução lá contém 128 gramas de CH_3OH e 108 gramas de H_2O .

Plano

Expressamos a quantidade de ambos os componentes em moles e, em seguida, aplicamos a definição de fração molar.

Solução

$$\underline{\quad} \text{ mol CH}_3\text{OH} = 128 \text{ g CH}_3\text{OH} \times \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{32.0 \text{ g CH}_3\text{OH}} = 4.00 \text{ mol CH}_3\text{OH}$$

$$\underline{\quad} \text{ mol H}_2\text{O} = 108 \text{ g H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18.0 \text{ g H}_2\text{O}} = 6.00 \text{ mol H}_2\text{O}$$

Agora calculamos a fração molar de cada componente.

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\text{no. mol CH}_3\text{OH}}{\text{no. mol CH}_3\text{OH} + \text{no. mol H}_2\text{O}} = \frac{4.00 \text{ mol}}{(4.00 + 6.00) \text{ mol}} = 0.400$$
$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{no. mol H}_2\text{O}}{\text{no. mol CH}_3\text{OH} + \text{no. mol H}_2\text{O}} = \frac{6.00 \text{ mol}}{(4.00 + 6.00) \text{ mol}} = 0.600$$

PROPRIEDADES COLIGATIVAS DAS SOLUÇÕES

Propriedades físicas de soluções que dependem do número, mas não do tipo, de partículas de soluto em uma determinada quantidade de solvente são chamadas de **propriedades coligativas**. Existem quatro propriedades coligativas importantes de uma solução que são diretamente proporcionais ao número de partículas de soluto presentes. Eles são (1) redução da pressão de vapor, (2) elevação do ponto de ebulição, (3) diminuição do ponto de congelamento e (4) pressão osmótica. Essas propriedades de uma solução dependem da concentração total de todas as partículas de soluto, independentemente de suas propriedades iônicas ou moleculares, natureza, carga ou tamanho. Na maior parte deste capítulo, consideraremos solutos não eletrolíticos (Seção 4-2, parte 1); essas substâncias se dissolvem para dar um mol de partículas dissolvidas para cada mol de soluto. Na Seção 14-14,

aprenderemos a modificar nossas previsões de propriedades para explicar a formação de íons em soluções eletrolíticas.

14-9 - REDUÇÃO DA PRESSÃO DE VAPOR E LEI DE RAOULT

Muitos experimentos mostraram que uma solução contendo um líquido não volátil ou um sólido como um soluto sempre tem uma pressão de vapor mais baixa do que o solvente puro (Figura 14-8).

A pressão de vapor de um líquido depende da facilidade com que as moléculas são capazes de escapar da superfície do líquido. Quando um soluto é dissolvido em um líquido, parte do volume total da solução é ocupada por moléculas de soluto e, portanto, há menos moléculas de solvente por unidade de área na superfície. Como resultado, as moléculas do solvente vaporizam a uma taxa mais lenta do que se nenhum soluto estava presente. O aumento da desordem que acompanha a evaporação também é um fator significativo. Porque uma solução já é mais desordenada (“misturada”) do que um solvente puro, a evaporação do solvente puro envolve um aumento maior na desordem, e é assim mais favorável. Assim, o solvente puro exibe uma pressão de vapor mais alta do que a solução.

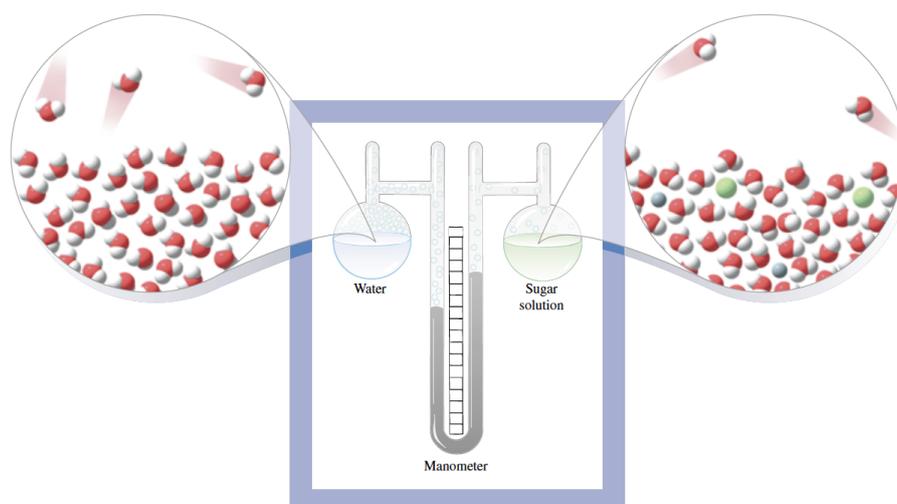


Figura 14-8 Redução da pressão de vapor. Se não houver ar no aparelho, a pressão acima de cada líquido é devido ao vapor de água. Esta pressão é menor sobre a solução de açúcar e água.

A diminuição da pressão de vapor da solução é uma propriedade coligativa. É uma função do número, e não do tipo, de partículas de soluto em solução. Nós enfatizamos que soluções de **gases ou solutos líquidos de baixo ponto de ebulição (voláteis)** pode ter pressões de vapor maiores do que as dos solventes puros, então esta discussão não se aplica a eles.

A redução da pressão de vapor de um solvente devido à presença de substâncias não voláteis, solutos não ionizantes é resumido pela Lei de Raoult.

A pressão de vapor de um solvente em uma solução ideal é diretamente proporcional à fração molar do solvente na solução.

A relação pode ser expressa matematicamente como

$$P_{\text{solvent}} = X_{\text{solvent}} P^0_{\text{solvent}}$$

onde X_{solvent} representa a fração molar do solvente em uma solução, P^0_{solvent} é a pressão de vapor do solvente puro, e P_{solvent} é a pressão de vapor do solvente na solução (veja a Figura 14-9). Se o soluto não é volátil, a pressão de vapor da solução é inteiramente devido à pressão de vapor do solvente, $P_{\text{solution}} = P_{\text{solvent}}$.

A **redução** da pressão de vapor, $\Delta P_{\text{solvent}}$, é definida como:

$$\Delta P_{\text{solvent}} = P^0_{\text{solvent}} - P_{\text{solvent}}$$

Assim,

$$\Delta P_{\text{solvent}} = P^0_{\text{solvent}} - (X_{\text{solvent}} P^0_{\text{solvent}}) = (1 - X_{\text{solvent}}) P^0_{\text{solvent}}$$

Agora $X_{\text{solvent}} + X_{\text{soluto}} = 1$, assim $1 - X_{\text{solvent}} = X_{\text{soluto}}$. Podemos expressar o abaixamento da pressão de vapor em termos da fração molar do soluto.

$$\Delta P_{\text{solvent}} = X_{\text{soluto}} P^0_{\text{solvent}}$$

As soluções que seguem exatamente esta relação são chamadas de soluções ideais. A pressão de vapor de muitas soluções, entretanto, não se comportam idealmente.

EXEMPLO 14-4 Pressão de Vapor de uma Solução de Solute Não Volátil

A sacarose é um soluto não volátil e não ionizante em água. Determine a redução da pressão de vapor, a 25°C, da solução 1,25 m de sacarose no Exemplo 14-2. Suponha que a solução se comporte idealmente. A pressão de vapor da água pura a 25°C é 23,8 torr.

Plano

A solução no Exemplo 14-2 foi feita dissolvendo 50,0 gramas de sacarose (0,146 mol) em 117 gramas de água (6,50 mol). Calculamos a fração molar do soluto na solução. Então aplicamos a Lei de Raoult para encontrar a diminuição da pressão de vapor, $\Delta P_{\text{solvent}}$.

Solução:

$$X_{\text{sucrose}} = \frac{0.146 \text{ mol}}{0.146 \text{ mol} + 6.50 \text{ mol}} = 0.0220$$

Aplicando a Lei de Raoult em termos da diminuição da pressão de vapor,

$$\Delta P_{\text{solvent}} = (X_{\text{solute}})(P^0_{\text{solvent}}) = (0.0220)(23.8 \text{ torr}) = 0.524 \text{ torr}$$

Quando uma solução consiste em dois componentes que são muito semelhantes, cada componente comporta-se essencialmente como se fosse puro. Por exemplo, os dois líquidos heptano, C_7H_{16} , e octano, C_8H_{18} , são tão semelhantes que cada molécula de heptano experimenta quase as mesmas forças intermoleculares, seja perto de outra molécula de heptano ou perto de uma molécula de octano, e similarmente para cada molécula de octano. As propriedades de tal solução pode ser previstas a partir do conhecimento de sua composição e das propriedades de cada componente. Tal solução é quase ideal.

Considere uma solução ideal de dois componentes voláteis, A e B. A pressão de vapor de cada componente acima da solução é proporcional à sua fração molar na solução.

$$P_A = X_A P^0_A \quad \text{e} \quad P_B = X_B P^0_B$$

A pressão de vapor total da solução é, pela Lei das Pressões Parciais de Dalton, igual à soma das pressões de vapor dos dois componentes.

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B \quad \text{or} \quad P_{\text{total}} = X_A P^0_A + X_B P^0_B$$

Isso é mostrado graficamente na Figura 14-10. Podemos usar essas relações para prever as pressões de vapor de uma solução ideal, como ilustra o Exemplo 14-5.

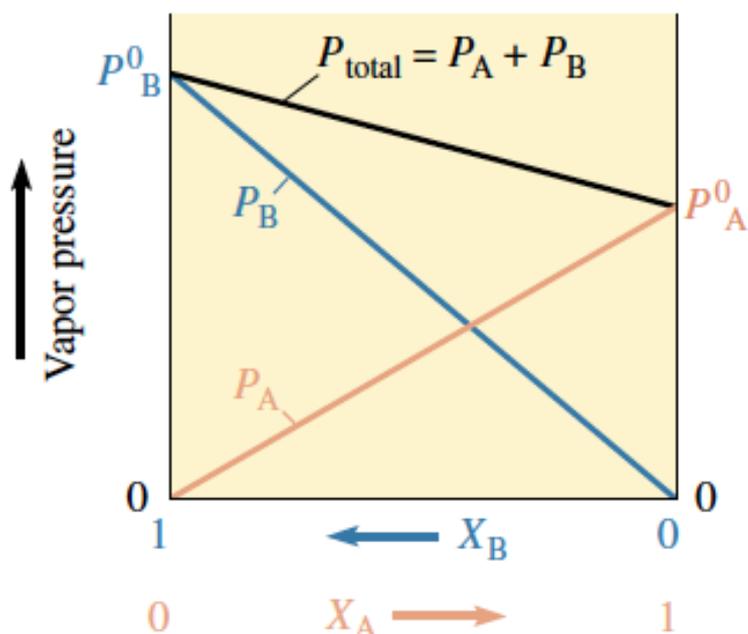


Figura 14-10 - Lei de Raoult para uma solução ideal de dois componentes voláteis. O lado esquerdo do gráfico corresponde a B puro ($X_A = 0$, $X_B = 1$), e o lado direito corresponde a A puro ($X_A = 1$, $X_B = 0$). Desses líquidos hipotéticos, B é mais volátil do que A ($P_B^0 > P_A^0$).

EXEMPLO 14-5 Pressão de Vapor de uma Solução de Componentes Voláteis

A 40°C, a pressão de vapor do heptano puro é 92,0 torr e a pressão de vapor do octano puro é 31,0 torr. Considere uma solução que contém 1,00 mol de heptano e 4,00 moles de octano. Calcule a pressão de vapor de cada componente e a pressão de vapor total acima da solução.

Plano

Primeiro calculamos a fração molar de cada componente na solução líquida. Então aplicamos a Lei de Raoult para cada um dos dois componentes voláteis. A pressão de vapor total é a soma das pressões de vapor dos componentes.

Solução

Primeiro calculamos a fração molar de cada componente na solução líquida.

$$X_{\text{heptane}} = \frac{1.00 \text{ mol heptane}}{(1.00 \text{ mol heptane}) + (4.00 \text{ mol octane})} = 0.200$$

$$X_{\text{octane}} = 1 - X_{\text{heptane}} = 0.800$$

Depois, aplicando a Lei de Raoult para os componentes voláteis,

$$P_{\text{heptane}} = X_{\text{heptane}} P_{\text{heptane}}^0 = (0.200)(92.0 \text{ torr}) = 18.4 \text{ torr}$$

$$P_{\text{octane}} = X_{\text{octane}} P_{\text{octane}}^0 = (0.800)(31.0 \text{ torr}) = 24.8 \text{ torr}$$

$$P_{\text{total}} = P_{\text{heptane}} + P_{\text{octane}} = 18.4 \text{ torr} + 24.8 \text{ torr} = 43.2 \text{ torr}$$

O vapor em equilíbrio com uma solução líquida de dois ou mais componentes voláteis tem uma fração molar mais alta do componente mais volátil do que a solução líquida.

EXEMPLO 14-6 Composição do Vapor

Calcule as frações molares de heptano e octano no vapor que está em equilíbrio com a solução no Exemplo 14-5.

Plano

Aprendemos na Seção 12-11 que a fração molar de um componente em uma mistura gasosa é igual à razão entre sua pressão parcial e a pressão total. No Exemplo 14-5, calculamos o valor parcial pressão de cada componente no vapor e a pressão total de vapor.

Solução:

No vapor

$$X_{\text{heptane}} = \frac{P_{\text{heptane}}}{P_{\text{total}}} = \frac{18.4 \text{ torr}}{43.2 \text{ torr}} = 0.426$$

$$X_{\text{octane}} = \frac{P_{\text{octane}}}{P_{\text{total}}} = \frac{24.8 \text{ torr}}{43.2 \text{ torr}} = 0.574$$

$$X_{\text{octane}} = 1.000 - 0.426 = 0.574$$

Muitas soluções diluídas se comportam de maneira ideal. Algumas soluções não se comportam de maneira ideal sobre toda a faixa de concentração. Para algumas soluções, a pressão de vapor observada é maior do que o previsto pela Lei de Raoult (Figura 14-11a). Esse tipo de desvio, conhecido como desvio positivo, é devido a diferenças na polaridade dos dois componentes. No nível molecular, as duas substâncias não se misturam inteiramente ao acaso, então há auto-associação de cada componente com regiões locais enriquecidas em um tipo de molécula ou outra. Em uma região enriquecida em moléculas A, a substância A age como se sua fração molar fosse maior do que na solução como um todo, e a pressão de vapor devido a A é maior do que se a solução fosse ideal. Uma descrição semelhante se aplica ao componente B. A pressão de vapor total é então maior do que seria se a solução estivesse se comportando de maneira ideal. Uma solução de acetona e dissulfeto de carbono é um exemplo de solução que mostra um desvio positivo da Lei de Raoult.

Outro tipo de desvio comum ocorre quando a pressão de vapor total é menor do que o previsto (Figura 14-11b). Isso é chamado de desvio negativo. Tal efeito é devido a atrações extraordinariamente fortes (como ligações de hidrogênio) entre moléculas diferentes.

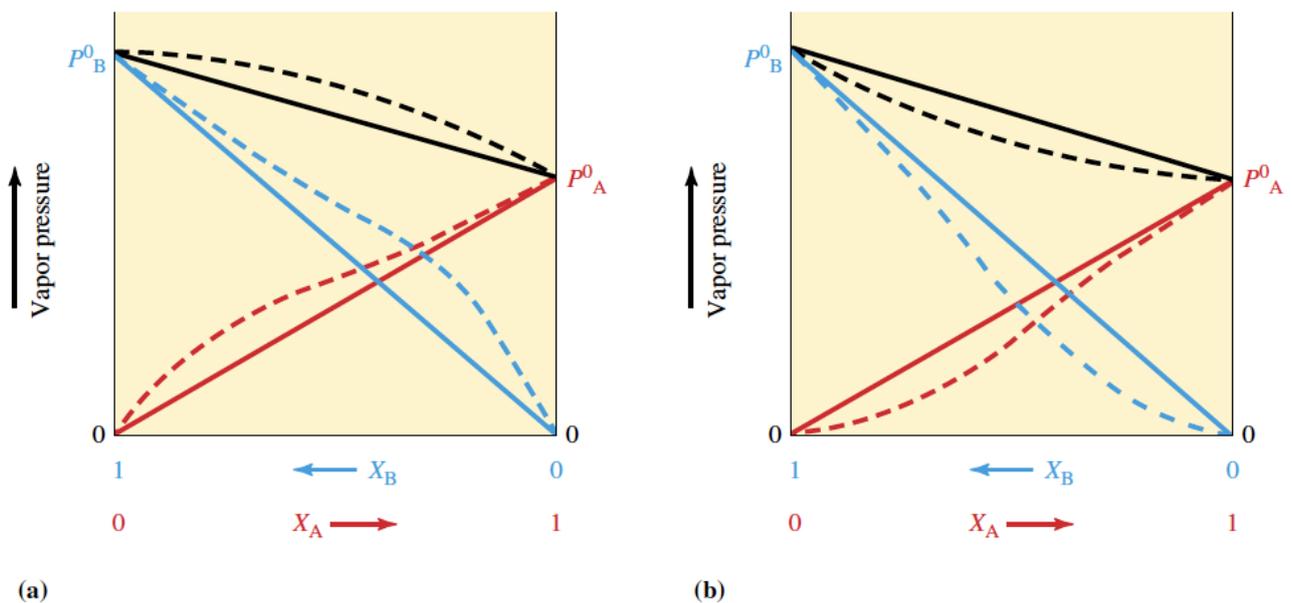


Figura 14-11 Desvios da Lei de Raoult para dois componentes voláteis. (a) desvio positivo, (b) Desvio negativo.

Como resultado, espécies diferentes mantêm umas às outras firmemente na fase líquida, de modo que menos moléculas escapam para a fase de vapor. A pressão de vapor observada de cada componente é, portanto, menor do que o idealmente previsto. Uma solução de acetona-clorofórmio e uma solução de etanol-água solução são dois exemplos que mostram desvios negativos da Lei de Raoult.

14-10 - DESTILAÇÃO FRACCIONADA

Na Seção 13-8 descrevemos a destilação simples como um processo no qual uma solução líquida pode ser separada em componentes voláteis e não voláteis. Mas a separação de componentes voláteis não é muito eficiente por este método. Considere a destilação simples de uma solução líquida composta por dois componentes voláteis. Se a temperatura aumentar lentamente, a solução começa a ferver quando a soma das pressões de vapor dos componentes atinge a pressão aplicada na superfície da solução. Ambos os componentes exercem pressões de vapor, então ambos são levados para a fase vapor. O destilado resultante é mais rico que o líquido original no componente mais volátil (Exemplo 14-6).

À medida que uma mistura de líquidos voláteis é destilada, as composições do líquido e do vapor, bem como o ponto de ebulição da solução, mudam continuamente. Sob pressão constante, podemos representar essas quantidades em um diagrama de ponto de ebulição, Figura 14-12. Em tal diagrama a curva inferior representa o ponto de ebulição de uma mistura líquida com a composição indicada. A curva superior representa a composição

do vapor em equilíbrio com a mistura líquida em ebulição na temperatura indicada. Os interceptos nos dois eixos verticais mostram os pontos de ebulição dos dois líquidos puros. A destilação dos dois líquidos está descrita na legenda da Figura 14-12.

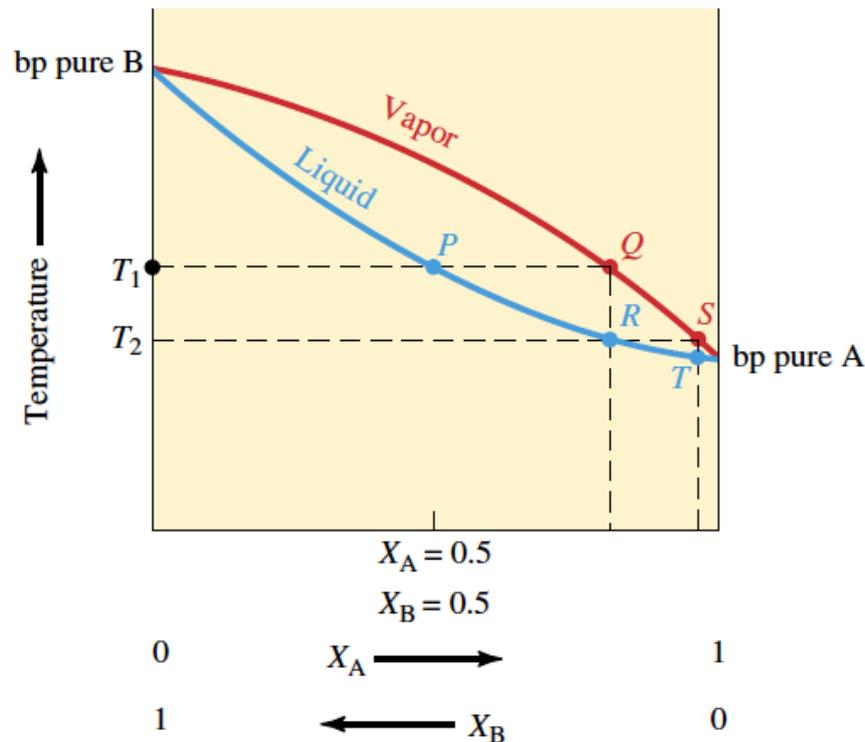


Figura 14-12 - Diagrama de ponto de ebulição para uma solução de dois líquidos voláteis, A e B. A curva inferior representa o ponto de ebulição de uma mistura líquida com a composição indicada. A curva superior representa a composição do vapor em equilíbrio com a mistura líquida em ebulição na temperatura indicada. O líquido puro A ferve a uma temperatura inferior à do líquido puro B; portanto, A é o líquido mais volátil nesta ilustração. Suponha que começamos com uma mistura equimolar ideal ($X_A = X_B = 0,5$) dos líquidos A e B. O ponto P representa a temperatura na qual esta solução ferve, T_1 . O vapor que está presente neste equilíbrio é indicado pelo ponto Q ($X_A \approx 0,8$). A condensação desse vapor à temperatura T_2 dá um líquido da mesma composição (ponto R). Neste ponto, descrevemos um passo de uma destilação simples. O líquido em ebulição no ponto R está em equilíbrio com o vapor de composição indicada pelo ponto S ($X_A > 0,95$), e assim por diante.

A partir do diagrama de ponto de ebulição na Figura 14-12, vemos que dois ou mais líquidos não podem ser completamente separados uns dos outros por uma única etapa de destilação. O vapor coletado em qualquer temperatura de ebulição é sempre enriquecido do componente mais volátil (A); no entanto, a qualquer temperatura o vapor ainda contém ambos os

componentes. Uma série de destilações simples forneceria destilados cada vez mais ricos em um dos componentes, mas as destilações repetidas seriam muito tediosas.

As destilações repetidas podem ser evitadas usando a **destilação fracionada**. Uma *coluna de fracionamento* é inserida acima da solução e anexada ao condensador, conforme mostrado na Figura 14-13. A coluna é construída de modo que tenha uma grande área de superfície ou é empacotada com muitas pequenas contas de vidro ou outro material com uma grande área de superfície. Estes empacotamentos fornecem superfícies em que a condensação pode ocorrer. O contato entre o vapor e o empacotamento favorece a condensação do componente menos volátil. A coluna é mais fria no topo do que no fundo. No momento em que o vapor atinge o topo da coluna, praticamente todos os gases do componente menos volátil se condensou e caiu de volta na coluna. O componente mais volátil de todos vai para o condensador, onde é liquefeito e entregue como um destilado altamente enriquecido no frasco de coleta. Quanto mais longa a coluna ou maior o empacotamento, mais eficiente é a separação.



Figura 14-13 Um aparelho de destilação fracionário. A fase vapor ascendente na coluna está em equilíbrio com a fase líquida que se condensou e está fluindo lentamente de volta para baixo na coluna.



A destilação fracionada é usada para separações em muitos processos industriais. Nesta planta na Pensilvânia, o ar atmosférico é liquefeito por resfriamento e compressão e depois é separado por destilação em torres. Esta planta produz mais de 1.000 toneladas diárias de gases do ar (nitrogênio, oxigênio e argônio).

14-11: ELEVAÇÃO DO PONTO DE EBULIÇÃO

Lembre-se de que o ponto de ebulição de um líquido é a temperatura na qual sua pressão de vapor é igual à pressão aplicada em sua superfície. Para líquidos em recipientes abertos, esta é a pressão atmosférica. Vimos que a pressão de vapor de um solvente em uma dada temperatura é reduzida pela presença de um soluto não volátil. Tal solução deve ser aquecida a uma temperatura mais alta do que o solvente puro para o valor da pressão de vapor do solvente igualar ao da pressão atmosférica (Figura 14-14).

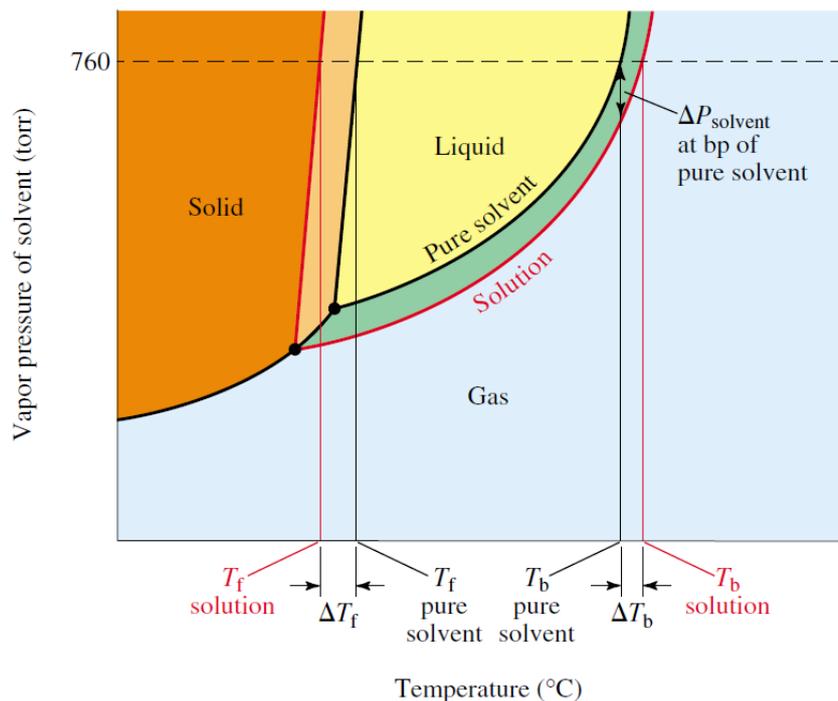


Figura 14-14: Como um soluto não volátil reduz a pressão de vapor de um solvente, o ponto de ebulição de uma solução é maior e o ponto de congelamento é menor do que os pontos correspondentes para o solvente puro. A magnitude da elevação do ponto de ebulição, ΔT_b , é menor que a magnitude da diminuição do ponto de congelamento, ΔT_f .

De acordo com a Lei de Raoult, a elevação do ponto de ebulição de um solvente causada pela presença de um soluto não volátil e não ionizado é proporcional ao número de moles de soluto dissolvido em uma determinada massa de solvente. Matematicamente, isso é expresso como

$$\Delta T_b = K_b m$$

O termo ΔT_b representa a elevação do ponto de ebulição do solvente, ou seja, o ponto de ebulição da solução menos o ponto de ebulição do solvente

puro. O m é a molalidade do soluto, e K_b é uma constante de proporcionalidade chamada *constante de elevação do ponto de ebulição molal*.

Esta constante é diferente para diferentes solventes e não depende do soluto (Tabela 14-2).

K_b corresponde à mudança no ponto de ebulição produzida por uma solução ideal de um molal por um não-eletrólito não volátil. As unidades de K_b são °C/m.

TABLE 14-2 *Some Properties of Common Solvents*

Solvent	bp (pure)	K_b (°C/m)	fp (pure)	K_f (°C/m)
water	100*	0.512	0*	1.86
benzene	80.1	2.53	5.48	5.12
acetic acid	118.1	3.07	16.6	3.90
nitrobenzene	210.88	5.24	5.7	7.00
phenol	182	3.56	43	7.40
camphor	207.42	5.61	178.40	40.0

*Exact values.

Elevações de pontos de ebulição e diminuições de pontos de congelamento, que serão discutidas posteriormente, são geralmente bastante pequenos para soluções de concentrações típicas. Eles podem ser medidos, no entanto, com termômetros diferenciais especialmente construídos, que medem pequenas mudanças de temperaturas com precisão próxima de 0,001°C.

EXEMPLO 14-7 Elevação do Ponto de Ebulição

Preveja o ponto de ebulição da solução de sacarose 1,25 m no Exemplo 14-2.

Plano

Primeiro encontramos o aumento do ponto de ebulição a partir da relação $\Delta T_b = K_b m$. O ponto de ebulição é maior por esta quantidade do que o ponto de ebulição normal da água pura.

Solução

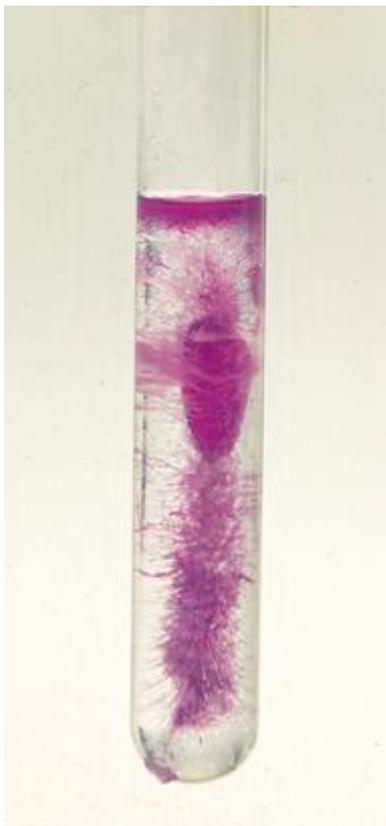
Da Tabela 14-2, K_b para $H_2O = 0,512^\circ C/m$, então

$$\Delta T_b = (0,512^\circ C/m)(1,25m) = 0,640^\circ C$$

A solução ferveria a uma temperatura $0,640^\circ C$ mais alta do que a água pura. O ponto de ebulição normal da água pura é exatamente $100^\circ C$, então a $1,00 \text{ atm}$ esta solução é prevista ferver a $100^\circ C + 0,640^\circ C = 100,640^\circ C$.

14-12: DIMINUIÇÃO DO PONTO DE CONGELAMENTO

Moléculas de líquidos se movem mais lentamente e se aproximam mais quando a temperatura é reduzida. O ponto de congelamento de um líquido é a temperatura na qual as forças de atração entre as moléculas são grandes o suficiente para superar suas energias cinéticas e assim causar uma mudança de fase do estado líquido para o estado sólido. A rigor, o ponto de congelamento (fusão) de uma substância é a temperatura na qual as fases líquido e sólido estão em equilíbrio. Quando uma solução diluída congela, é o solvente que começa a solidificar primeiro, deixando o soluto em uma solução mais concentrada. Moléculas de solvente em solução são um pouco mais separadas umas das outras (por causa das partículas de soluto) do que elas estão no solvente puro. Conseqüentemente, a temperatura de uma solução deve ser reduzida abaixo do ponto de congelamento do solvente puro para congelá-lo.



Quando uma solução congela, o solvente solidifica como a substância pura. Para esta foto, um corante foi adicionado. Como o soluto congela ao longo da parede do tubo de ensaio, a concentração do corante aumenta próximo ao centro.

Descobriu-se que as diminuições do ponto de congelamento de soluções de não eletrólitos são iguais às molalidades do soluto vezes uma constante de proporcionalidade chamada constante de diminuição molal do ponto de congelamento, K_f .

$$\Delta T_f = K_f m$$

Os valores de K_f para alguns solventes são dados na Tabela 14-2. Cada um é numericamente igual à diminuição do ponto de congelamento de uma solução ideal um molal de um não eletrólito naquele solvente.

EXEMPLO 14-8 Depressão do Ponto de Congelamento

Quando 15,0 gramas de álcool etílico, C_2H_5OH , são dissolvidos em 750 gramas de ácido fórmico, o ponto de congelamento da solução é $7,20^\circ C$. O ponto de congelamento do ácido fórmico puro é $8,40^\circ C$. Avalie o K_f para ácido fórmico.

Plano

A molalidade e a diminuição do ponto de congelamento são calculadas primeiro. Então resolvemos a equação $\Delta T_f = K_f m$ para K_f e substituímos os valores para m e ΔT_f .

$$K_f = \frac{\Delta T_f}{m}$$

Solution

$$? \frac{\text{mol } C_2H_5OH}{\text{kg formic acid}} = \frac{15.0 \text{ g } C_2H_5OH}{0.750 \text{ kg formic acid}} \times \frac{1 \text{ mol } C_2H_5OH}{46.0 \text{ g } C_2H_5OH} = 0.435 \text{ } m$$

$$\Delta T_f = (T_{f[\text{formic acid}]}) - (T_{f[\text{solution}]}) = 8.40^\circ C - 7.20^\circ C = 1.20^\circ C \quad (\text{depression})$$

$$\text{Then } K_f = \frac{\Delta T_f}{m} = \frac{1.20^\circ C}{0.435 \text{ } m} = 2.76^\circ C/m \text{ for formic acid.}$$

EXEMPLO 14-9 Depressão do Ponto de Congelamento

Calcule o ponto de congelamento da solução de sacarose 1,25 m no Exemplo 14-2.

Plano

Primeiro encontramos a diminuição do ponto de congelamento a partir da relação $\Delta T_f = K_f m$. A temperatura em que a solução congela é menor do que o ponto de congelamento da água pura por esta quantidade.

Solução:

From Table 14-2, K_f for $H_2O = 1.86^\circ C/m$, so

$$\Delta T_f = (1.86^\circ C/m)(1.25 m) = 2.32^\circ C$$

The solution freezes at a temperature $2.32^\circ C$ *below* the freezing point of pure water, or

$$T_{f(\text{solution})} = 0.00^\circ C - 2.32^\circ C = -2.32^\circ C$$

Você pode estar familiarizado com vários exemplos dos efeitos que estudamos. A água do mar não congela na mesma temperatura em que a água doce congela, porque a água do mar contém maiores concentrações de solutos, principalmente solutos iônicos. Espalhar sais solúveis como o cloreto de sódio, $NaCl$, ou cloreto de cálcio, $CaCl_2$, em uma estrada gelada abaixa o ponto de congelamento do gelo, fazendo com que o gelo derreta.

Uma aplicação familiar é a adição de anticongelante “permanente”, principalmente etilenoglicol, $HOCH_2CH_2OH$, à água em um radiador de automóvel. Como o ponto de ebulição da solução é aumentado, a adição de um soluto anticongelante de inverno também ajuda a proteger contra a perda do líquido de arrefecimento no verão por “fervura”. As quantidades pelas quais o ponto de congelamento e o ponto de ebulição variam dependem da concentração de etilenoglicol na solução. A adição de muito etilenoglicol é contraproducente, no entanto. O ponto de congelamento do etilenoglicol puro é cerca de $12^\circ C$. Uma solução que é principalmente etilenoglicol teria um ponto de congelamento um pouco mais baixo devido à presença de água como soluto. Suponha que você faça um gráfico da diminuição do ponto de congelamento da água abaixo de $0^\circ C$ à medida que o etilenoglicol é adicionado, e coloque no gráfico uma curva da diminuição do ponto de congelamento do etilenoglicol abaixo de $12^\circ C$ à medida que a água é adicionada. Essas duas curvas se cruzariam em alguma temperatura, indicando o limite de rebaixamento que pode ocorrer. (Nessas altas concentrações, as soluções não se comportam de maneira ideal, então as temperaturas não podem ser previstas com precisão pelas equações que introduzimos neste capítulo, mas as ideias principais ainda se aplicam.) A maioria dos rótulos anticongelantes recomenda uma mistura 50/50 por volume (f_p $34^\circ F$, b_p $265^\circ F$ com uma pressão de 15 psi no radiador), e citam o limite de proteção possível

com uma mistura 70/30 por volume de água e anticongelante (f_p 84°F, b_p 276°F com uma pressão de 15 psi).

14-13: DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR POR DIMINUIÇÃO DO PONTO DE CONGELAMENTO OU ELEVAÇÃO DO PONTO DE EBULIÇÃO

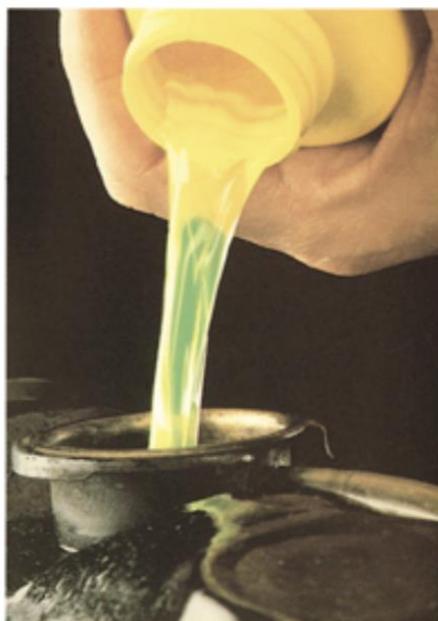
As propriedades coligativas da diminuição do ponto de congelamento e, em menor grau, da elevação do ponto de ebulição são úteis na determinação de pesos moleculares de solutos. Os solutos devem ser não voláteis na faixa de temperatura da investigação se formos determinar as elevações do ponto de ebulição. Vamos restringir nossa discussão sobre a determinação do peso molecular a não eletrólitos.

EXEMPLO 14-10 Peso molecular de uma propriedade coligativa

Uma amostra de 1,20 gramas de um composto covalente desconhecido é dissolvida em 50,0 gramas de benzeno. A solução congela a 4,92°C. Calcule o peso molecular do composto.

Plano

Para calcular o peso molecular do composto desconhecido, encontramos o número de moles equivalentes a 1,20 gramas do composto desconhecido. Primeiro usamos os dados de ponto de congelamento para encontrar a molalidade da solução. A molalidade relaciona o número de moles de soluto e a massa do solvente (conhecido), então isso nos permite calcular o número de moles do desconhecido.



O etilenoglicol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, é o principal componente do anticongelante “permanente”. Isto diminui o ponto de congelamento da água em um radiador de automóvel e também aumenta seu ponto de ebulição. A solução permanece na fase líquida em uma faixa de temperatura mais ampla do que a água pura. Isso protege contra congelamento e fervura.

Solução

Da Tabela 14-2, obtemos o ponto de congelamento do benzeno puro que é $5,48\text{ }^{\circ}\text{C}$ e K_f que é $5,12\text{ }^{\circ}\text{C}/m$

$$\Delta T_f = 5.48^{\circ}\text{C} - 4.92^{\circ}\text{C} = 0.56^{\circ}\text{C}$$

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.56^{\circ}\text{C}}{5.12^{\circ}\text{C}/m} = 0.11\ m$$

A molalidade é o número de moles de soluto por quilograma de benzeno, então o número de moles de soluto em $50,0\text{ g}$ ($0,0500\text{ kg}$) de benzeno pode ser calculado.

$$0.11\ m = \frac{? \text{ mol solute}}{0.0500\text{ kg benzene}}$$

$$? \text{ mol solute} = (0.11\ m)(0.0500\text{ kg}) = 0.0055\text{ mol solute}$$

$$\text{mass of } 1.0\text{ mol} = \frac{\text{no. of g solute}}{\text{no. of mol solute}} = \frac{1.20\text{ g solute}}{0.0055\text{ mol solute}} = 2.2 \times 10^2\text{ g/mol}$$

$$\text{molecular weight} = 2.2 \times 10^2\text{ amu}$$

EXEMPLO 14-11 Peso molecular a partir de uma propriedade coligativa

Tanto a cânfora ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, peso molecular = 152 g/mol) ou naftaleno (C_{10}H_8 , peso molecular = 128 g/mol) pode ser usado para fazer bolas de naftalina. Uma amostra de $5,2\text{ gramas}$ de naftalina foi dissolvida em 100 gramas de álcool etílico, e a solução resultante tinha um ponto de ebulição de $78,90^{\circ}\text{C}$. As bolas de naftalina eram feitas de cânfora ou naftaleno? O álcool etílico puro tem um ponto de ebulição de $78,41^{\circ}\text{C}$; seu $K_b = 1,22^{\circ}\text{C}/m$.

Plano

Podemos distinguir entre as duas possibilidades determinando o peso molecular do soluto desconhecido. Fazemos isso pelo método mostrado no Exemplo 14-10, exceto que agora usamos os dados de ponto de ebulição observados.

Solução

A elevação do ponto de ebulição observada é

$$\Delta T_b = T_{b(\text{solution})} - T_{b(\text{solvent})} = (78.90 - 78.41)^\circ\text{C} = 0.49^\circ\text{C}$$

Usando $\Delta T_b = 0,49^\circ\text{C}$ e $K_b = 1,22^\circ\text{C}/m$, podemos encontrar a molalidade da solução.

$$\text{molality} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{0.49^\circ\text{C}}{1.22^\circ\text{C}/m} = 0.40 m$$

O número de moles de soluto em 100 g (0,1000 kg) de solvente usado é

$$\left(0.40 \frac{\text{mol solute}}{\text{kg solvent}}\right)(0.100 \text{ kg solvent}) = 0.040 \text{ mol solute}$$

O peso molecular do soluto é a sua massa dividida pelo número de moles.

$$\frac{? \text{ g}}{\text{mol}} = \frac{5.2 \text{ g}}{0.040 \text{ mol}} = 130 \text{ g/mol}$$

O valor 130 g/mol para o peso molecular indica que o naftaleno foi usado para fazer essas bolas de naftalina.

14-14: PROPRIEDADES COLIGATIVAS E DISSOCIAÇÃO DE ELETRÓLITOS

Como enfatizamos, as propriedades coligativas dependem do número de partículas de soluto em uma determinada massa de solvente. Uma solução aquosa 0,100 molal de um composto covalente que não ioniza dá uma diminuição do ponto de congelamento de $0,186^\circ\text{C}$. Se a dissociação fosse completa 0,100 m KBr teria uma molalidade efetiva de 0,200 m (ou seja, 0,100 m K^+ + 0,100 m Br^-). Assim, podemos prever que uma solução de 0,100 molal desse eletrólito forte 1:1 teria uma diminuição do ponto de congelamento de $2 \times 0,186^\circ\text{C}$, ou $0,372^\circ\text{C}$. De fato, a diminuição observada é apenas $0,349^\circ\text{C}$. Este valor para ΔT_f é cerca de 6% menor do que esperávamos para uma molaridade de 0,200 m.

Numa solução iônica, as partículas de soluto não estão distribuídas aleatoriamente. Pelo contrário, cada íon positivo tem mais íons negativos do que positivos perto dele. As interações elétricas resultantes fazem com que a solução se comporte de forma não ideal. Alguns dos íons sofrem **associação** em solução (Figura 14-15). Em qualquer instante, algum íon K^+ e Br^- colidem e "grudam juntos." Durante o breve tempo em que estão em contato, eles se comportam como uma única partícula. Isso tende a reduzir a molalidade efetiva. A diminuição do ponto de congelamento (ΔT_f) é, portanto, reduzida (assim como a elevação do ponto de ebulição (ΔT_b) e a diminuição da pressão de vapor).

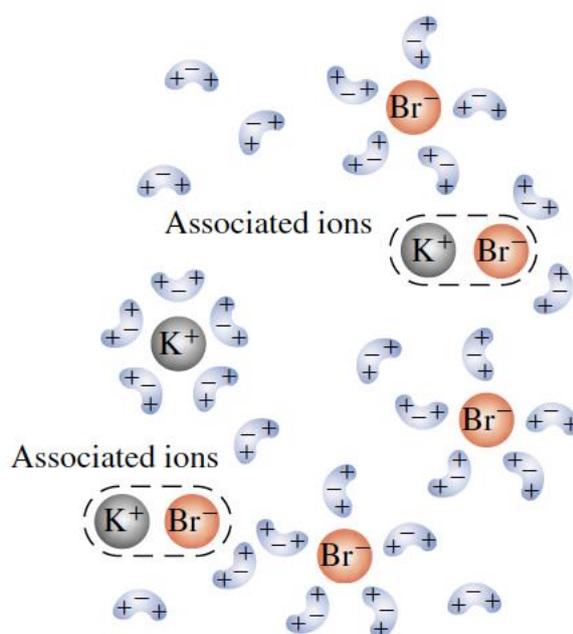


Figura 14-15: Representação das várias espécies que podem estar presente em uma solução de KBr em água. Isso explicaria valores inesperados para suas propriedades coligativas, com a diminuição do ponto de congelamento.

Espera-se que uma solução (mais concentrada) de 1,00 m de KBr tenha uma diminuição do ponto de congelamento de $2 \times 1,86^\circ\text{C} = 3,72^\circ\text{C}$, mas a diminuição observada é de apenas $3,29^\circ\text{C}$. Esse valor para ΔT_f é cerca de 11% menor do que esperávamos. Vemos um desvio maior da diminuição prevista (ignorando a associação iônica) na solução mais concentrada.

Isso ocorre porque os íons estão mais próximos e colidem com mais frequência nas soluções mais concentradas. Consequentemente, a associação iônica é maior.

Uma medida da extensão da dissociação (ou ionização) de um eletrólito em água é o fator de **van't Hoff, i** , para a solução. Esta é a relação da propriedade coligativa real com o valor que seria observado se não ocorresse dissociação.

$$i = \frac{\Delta T_{f(\text{actual})}}{\Delta T_{f(\text{if nonelectrolyte})}} = \frac{K_f m_{\text{effective}}}{K_f m_{\text{stated}}} = \frac{m_{\text{effective}}}{m_{\text{stated}}}$$

O valor ideal, ou limite, de i para uma solução de KBr seria 2, e o valor para um eletrólito 2:1 como o Na_2SO_4 seria 3; esses valores se aplicariam a soluções infinitamente diluídas na qual não ocorre nenhuma associação apreciável de íons. Para soluções de KBr 0,10 m e 1,0 m, i é *menor* que 2.

$$\text{For } 0.10 \text{ m: } i = \frac{0.349^\circ\text{C}}{0.186^\circ\text{C}} = 1.88 \quad \text{For } 1.0 \text{ m: } i = \frac{3.29^\circ\text{C}}{1.86^\circ\text{C}} = 1.77$$

A Tabela 14-3 lista os valores reais e ideais de i para soluções de alguns eletrólitos fortes, com base nas medições de diminuições do ponto de congelamento.

Muitos eletrólitos fracos são bastante solúveis em água, mas ionizam-se apenas ligeiramente. A porcentagem de ionização e valor i para um eletrólito fraco em solução também podem ser determinados a partir de dados de diminuição do ponto de congelamento (Exemplo 14-12).

TABLE 14-3 *Actual and Ideal van't Hoff Factors, i , for Aqueous Solutions of Nonelectrolytes and Strong Electrolytes*

Compound	i for 1.00 m Solution	i for 0.100 m Solution
nonelectrolytes	1.00 (ideal)	1.00 (ideal)
sucrose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	1.00	1.00
If 2 ions in solution/formula unit	2.00 (ideal)	2.00 (ideal)
KBr	1.77	1.88
NaCl	1.83	1.87
If 3 ions in solution/formula unit	3.00 (ideal)	3.00 (ideal)
K_2CO_3	2.39	2.45
K_2CrO_4	1.95	2.39
If 4 ions in solution/formula unit	4.00 (ideal)	4.00 (ideal)
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	—	2.85

EXEMPLO 14-12 Propriedade coligativa e eletrólitos fracos

O ácido láctico, $C_2H_4(OH)COOH$, é encontrado no leite azedo. Também é formado nos músculos durante atividade física intensa e é responsável pela dor sentida durante o exercício extenuante. Ele é um ácido monoprótico fraco e, portanto, um eletrólito fraco. O ponto de congelamento de uma solução aquosa 0,0100 m de ácido láctico é $-0,0206^\circ C$. Calcule (a) o valor de i e (b) a porcentagem ionização na solução.

Plano para (a)

Para avaliar o fator de van't Hoff, i , primeiro calculamos m_{efetivo} a partir da diminuição do ponto de congelamento observado e K_f para água; então comparamos m_{efetivo} e $m_{\text{observado}}$ para encontrar i .

Solução para (a)

$$m_{\text{effective}} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.0206^\circ C}{1.86^\circ C/m} = 0.0111 \text{ m}$$
$$i = \frac{m_{\text{effective}}}{m_{\text{stated}}} = \frac{0.0111 \text{ m}}{0.0100 \text{ m}} = 1.11$$

Plano para (b)

A porcentagem de ionização é dada por

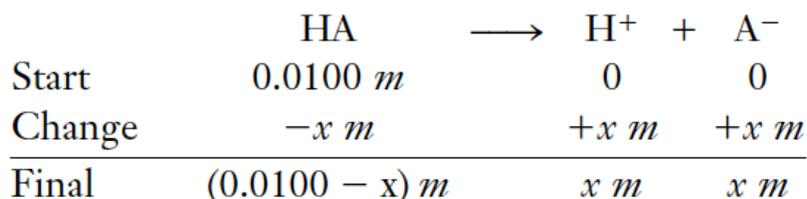
$$\% \text{ ionization} = \frac{m_{\text{ionized}}}{m_{\text{original}}} \times 100\% \quad (\text{where } m_{\text{original}} = m_{\text{stated}} = 0.0100 \text{ m})$$

A diminuição do ponto de congelamento é causada pelo m_{efetivo} , a concentração total de todas as espécies - neste caso, a soma das concentrações de HA, H^+ e A^- . Sabemos o valor de m_{efetivo} da parte (a). Assim, precisamos construir uma expressão para a molalidade efetiva em termos da quantidade de ácido láctico que ioniza. Representamos a molalidade do ácido láctico que ioniza como uma incógnita, x , e escrevemos as concentrações de todas as espécies em termos desta variável desconhecida.

Solução para (b)

Em muitos cálculos, é útil anotar (1) os valores, ou símbolos para os valores, de concentrações iniciais; (2) mudanças nas concentrações devido à reação; e (3) concentrações finais, como mostrado aqui. Os coeficientes da equação são todos um, então a razão da reação deve ser 1:1:1.

Seja x = molalidade do ácido láctico que ioniza; então
 x = molalidade de íons H^+ e lactato que foram formados



O m_{efetivo} é igual à soma das molalidades de todas as partículas de soluto.

$$\begin{aligned} m_{\text{effective}} &= m_{\text{HA}} + m_{\text{H}^+} + m_{\text{A}^-} \\ &= (0.0100 - x) m + x m + x m = (0.0100 + x) m \end{aligned}$$

Isso deve ser igual ao valor de m_{efetivo} calculado anteriormente, 0,0111 m.

$$0.0111 m = (0.0100 + x) m$$

$$x = 0.0011 m = \text{molality of the acid that ionizes}$$

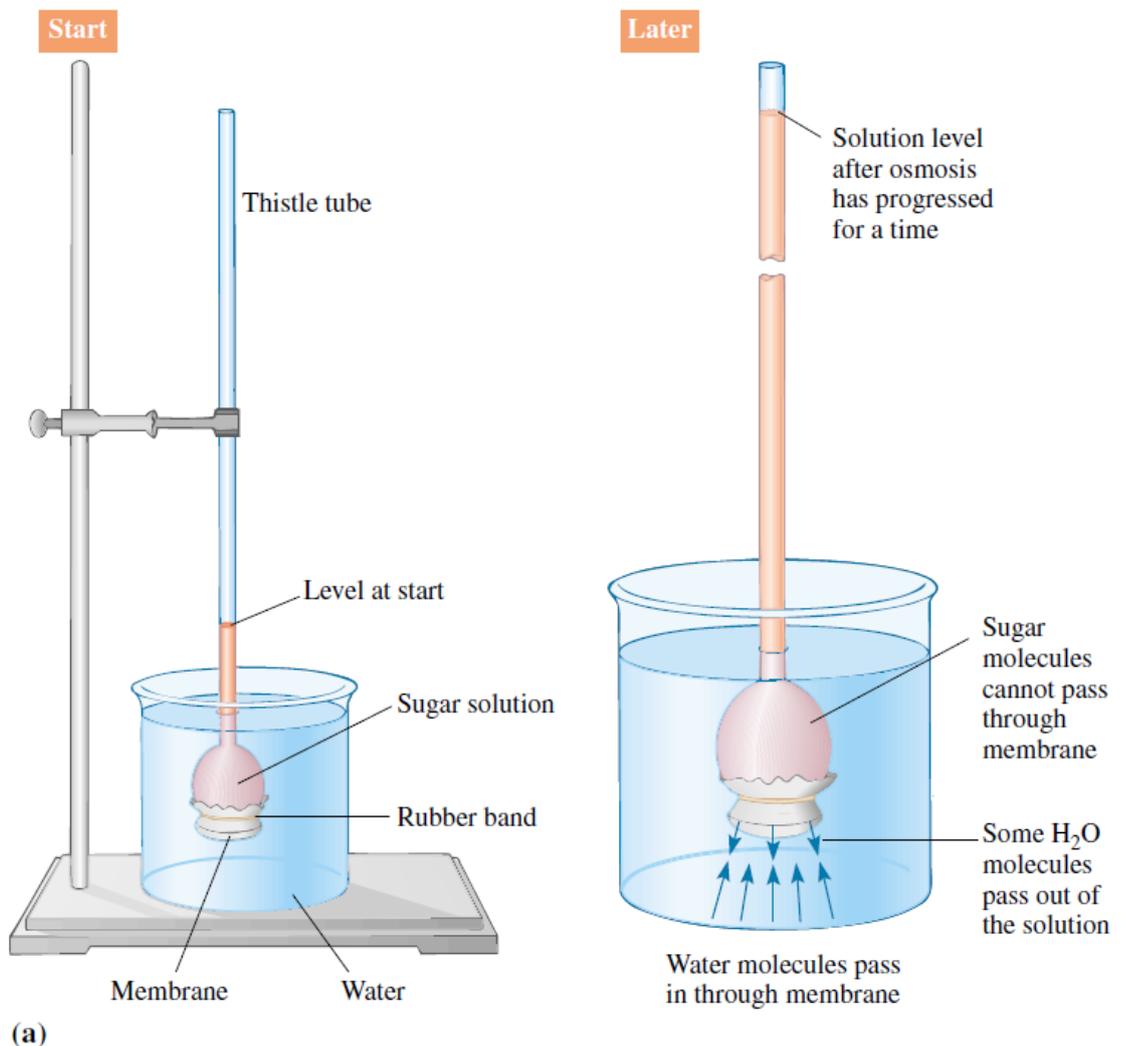
Podemos agora calcular a porcentagem de ionização

$$\% \text{ ionization} = \frac{m_{\text{ionized}}}{m_{\text{original}}} \times 100\% = \frac{0.0011 m}{0.0100 m} \times 100\% = 11\%$$

Este experimento mostra que em soluções de 0,0100 m, apenas 11% do ácido láctico foi convertido em íons H^+ e íons $C_2H_4(OH)COO^-$. O restante, 89%, existe como moléculas não ionizadas.

14-15 PRESSÃO OSMÓTICA

A **osmose** é o processo espontâneo pelo qual as moléculas do solvente passam através de uma membrana semipermeável de uma solução de menor concentração de soluto para uma solução de maior concentração de soluto. Uma **membrana semipermeável** (por exemplo, celofane) separa as duas soluções. Moléculas de solvente podem passar através da membrana em qualquer direção, mas a velocidade na qual eles passam para a solução mais concentrada é maior do que a velocidade na direção oposta. A diferença inicial entre as duas velocidades é diretamente proporcional à diferença de concentração entre as duas soluções. As partículas do solvente continuam a passar através da membrana (Figura 14-16a). A coluna de líquido continua a subir até que a pressão hidrostática devido ao peso da solução na coluna é suficiente para forçar as moléculas do solvente de volta através da membrana na mesma velocidade na qual eles entram do lado diluído. A pressão exercida nesta condição é chamada de pressão osmótica da solução.



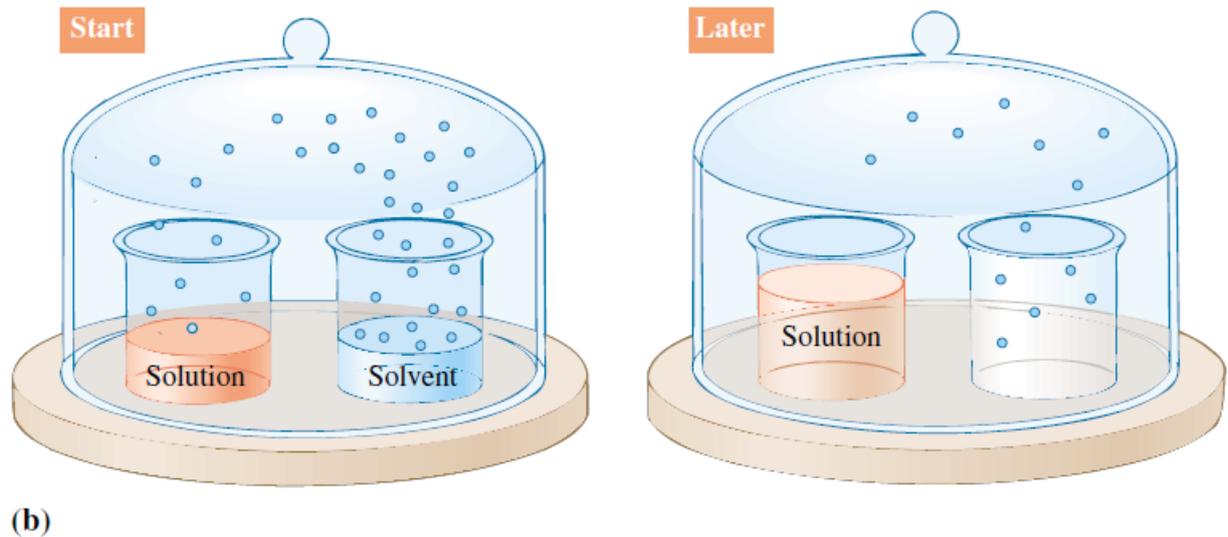


Figura 14-16 (a) Aparelho de laboratório para demonstração da osmose. A imagem acima dá alguns detalhes do processo, que é análogo à transferência de solvente em uma solução através do espaço acima deles (b). Em (a) as partículas do soluto não podem passar pela membrana semipermeável. Em (b) as partículas de soluto não podem passar pela fase de vapor porque não são voláteis.

A pressão osmótica depende do número, e não do tipo, de partículas de soluto em solução; é, portanto, uma propriedade coligativa.



A pressão osmótica de uma determinada solução aquosa pode ser medida com um aparelho como o representado na Figura 14-16a. A solução de interesse é colocada dentro de um tubo de vidro (cardo) que tem uma membrana firmemente presa na parte inferior. Esta parte do tubo de cardo e sua membrana são então imersos em um recipiente de água pura. Como o tempo, a altura da solução no gargalo aumenta até que a pressão que ela exerce apenas contrabalança a pressão osmótica.

Alternativamente, podemos ver a pressão osmótica como a pressão externa exatamente suficiente para evitar a osmose. A pressão necessária (Figura 14-17) é igual à pressão osmótica da solução.

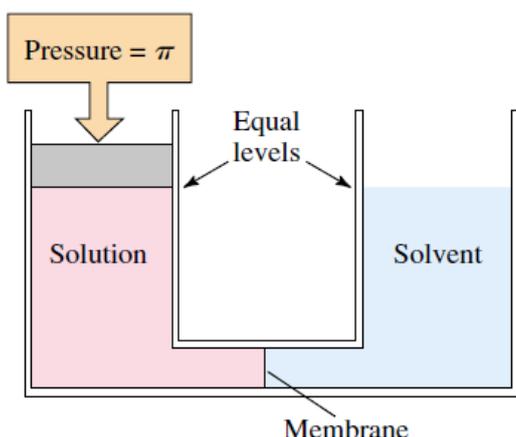


Figura 14-17 A pressão que é apenas o suficiente para evitar o fluxo de solvente do lado do solvente puro através da membrana semipermeável para o lado da solução é uma medida da pressão osmótica da solução.

Como as moléculas de um gás ideal, as partículas de soluto são amplamente separadas em soluções muito diluídas e não interagem significativamente entre si. Para soluções muito diluídas, a pressão osmótica segue a equação:

$$\pi = \frac{nRT}{V}$$

Nesta equação n é o número de moles do soluto em um volume V (em litros) da solução. As outras quantidades têm o mesmo significado que na lei dos gases ideais. O termo n/V é um termo de concentração. Em termos de molaridade, M

$$\pi = MRT$$

A pressão osmótica aumenta com o aumento da temperatura porque T afeta o número de colisões solvente-membrana por unidade de tempo. Também aumenta com o aumento da molaridade pois a molaridade afeta a diferença no número de moléculas de solvente que atingem a membrana dos dois lados e porque um M mais alto leva a um impulso mais forte para equalizar a diferença de concentração por diluição e para aumentar a desordem na solução. Para soluções aquosas diluídas, a molaridade é aproximadamente igual à molalidade (porque a densidade da solução é quase 1 kg/L), então:

$$\pi = mRT \quad (\text{dilute aqueous solutions})$$

As pressões osmóticas são forças muito significativas. Por exemplo, uma solução 1,00 molal de um não eletrólito em água a 0°C produz uma pressão osmótica de equilíbrio de aproximadamente 22,4 atmosferas (330 psi).

EXEMPLO 14-13 Cálculo da Pressão Osmótica

Que pressão osmótica a solução de sacarose 1,25 m no Exemplo 14-2 exibiria a 25°C? A densidade desta solução é 1,34 g/mL.

Plano

Notamos que a aproximação $M \cong m$ não é muito boa para esta solução, pois a densidade desta solução é bem diferente de 1 g/mL ou kg/L. Assim, devemos primeiro encontrar a molaridade de sacarose e, em seguida, usar a relação $\pi = MRT$.

Solução:

Lembre-se do Exemplo 14-2 que há 50,0 g de sacarose (0,146 mol) em 117 g de H₂O que dá 167 g de solução. O volume desta solução é:

$$\text{vol solution} = 167 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mL}}{1.34 \text{ g}} = 125 \text{ mL, or } 0.125 \text{ L}$$

Assim, a molaridade da sacarose na solução é:

$$M_{\text{sucrose}} = \frac{0.146 \text{ mol}}{0.125 \text{ L}} = 1.17 \text{ mol/L}$$

Agora podemos calcular a pressão osmótica.

$$\pi = MRT = (1.17 \text{ mol/L}) \left(0.0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \right) (298 \text{ K}) = 28.6 \text{ atm}$$

Vamos comparar os valores calculados das quatro propriedades coligativas para a solução de sacarose 1,25 m:

redução da pressão de vapor 0,524 torr (Exemplo 14-4)

elevação do ponto de ebulição 0,640°C (Exemplo 14-7)

diminuição do ponto de congelamento 2,32°C (Exemplo 14-9)

pressão osmótica 28,6 atm (Exemplo 14-13)

O primeiro deles é tão pequeno que seria difícil de medir com precisão. Mesmo esta pequena redução da pressão de vapor é suficiente para aumentar o ponto de ebulição em uma quantidade que poderia ser medido, embora com dificuldade. A diminuição do ponto de congelamento é maior, mas ainda não poderia ser medido com muita precisão sem um aparelho especial. A pressão osmótica, por outro lado, é tão grande que pode ser medido com muito mais precisão. Desta forma, a pressão osmótica é frequentemente a mais facilmente medida das quatro propriedades coligativas, especialmente quando soluções muito diluídas são usadas.

O uso de medidas de pressão osmótica para a determinação de pesos moleculares tem várias vantagens. Mesmo soluções muito diluídas fornecem pressões osmóticas facilmente mensuráveis. Este método, portanto, é útil na determinação dos pesos moleculares de (1) substâncias muito caras, (2) substâncias que só podem ser preparadas em pequenas quantidades, e (3) substâncias de peso

molecular muito alto que não são muito solúveis. Como os materiais de alto peso molecular são muitas vezes difíceis e, em alguns casos, impossíveis, de se obter em alto estado de pureza, as determinações de seus pesos moleculares não são tão precisas como gostaríamos. No entanto, as pressões osmóticas fornecem um método muito útil de estimar este tipo de pesos moleculares.

EXEMPLO 14-14 Peso Molecular da Pressão Osmótica

A pepsina é uma enzima presente no trato digestivo humano. Uma solução de uma amostra de 0,500 gramas de pepsina purificada em 30,0 mL de solução aquosa exibe uma pressão osmótica de 8,92 torr a 27,0°C. Estime o peso molecular da pepsina.

Plano

Como fizemos em determinações de peso molecular anteriormente, devemos primeiro encontrar n , o número de moles que 0,500 gramas de pepsina representam. Começamos com a equação $\pi = MRT$. A molaridade da pepsina é igual ao número de moles de pepsina por litro de solução, n/V . Substituímos isso por M e resolvemos para n .

Solução:

$$\pi = MRT = \left(\frac{n}{V}\right)RT \quad \text{or} \quad n = \frac{\pi V}{RT}$$

Convertemos 8,92 torr em atmosferas para ser consistente com as unidades de R .

$$n = \frac{\pi V}{RT} = \frac{\left(8.92 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}}\right)(0.0300 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(300 \text{ K})} = 1.43 \times 10^{-5} \text{ mol pepsin}$$

Assim, 0,500 g de pepsina é $1,43 \times 10^{-5}$ mol. Agora estimamos seu peso molecular.

$$\text{? g/mol} = \frac{0.500 \text{ g}}{1.43 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 3.50 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

O peso molecular da pepsina é de aproximadamente 35.000 amu. Isso é típico de proteínas de médio porte.

