

Propriedades das Soluções

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1 As propriedades coligativas	1
1.1 A elevação do ponto de ebulição	1
1.2 O abaixamento do ponto de congelamento	1
1.3 A Osmose	3

1 As propriedades coligativas

Quando os químicos começaram a estudar quantitativamente as propriedades das soluções, eles descobriram que algumas delas dependem somente das quantidades relativas de soluto e solvente. Elas são independentes da identidade química do soluto. As propriedades desse tipo são chamadas de propriedades coligativas. As três propriedades coligativas que estudaremos neste tópico são o aumento do ponto de ebulição, a redução do ponto de congelamento e a osmose. As três envolvem o equilíbrio entre duas fases de um solvente ou (no caso da osmose) entre duas soluções de diferentes concentrações.

1.1 A elevação do ponto de ebulição

A Figura XXXX mostra como as energias livres de Gibbs molares das fases líquido e vapor de um solvente puro variam com a temperatura. O gráfico representa a equação $G_m = H_m - TS_m$, tratando H_m e S_m como constantes.

FIGURA

- Em temperaturas baixas, $G_m \approx H_m$, logo a linha que representa G_m do vapor fica bem acima da linha do líquido porque a entalpia molar de um vapor é consideravelmente maior do que a de um líquido.
- A inclinação da linha é $-S_m$. Como a entropia molar do vapor é muito maior do que a do líquido, a inclinação da linha do vapor cai mais rapidamente do que a do líquido.

A presença de um soluto na fase líquida do solvente aumenta a entropia do soluto e, portanto (devido novamente a $G_m = H_m - TS_m$), abaixa a energia livre de Gibbs. Como mostra a Figura XXXX, as linhas que representam as energias livres da solução líquida e do vapor cruzam-se em uma temperatura mais alta do que no caso do solvente puro. O resultado é que o ponto de ebulição é maior na presença do soluto. Este aumento é chamado de **elevação do ponto de ebulição** e normalmente é muito pequeno, tendo pouca importância prática.

COMO FAZEMOS ISSO?

A elevação do ponto de ebulição de uma solução ideal é proporcional à molalidade, w , do soluto. Para uma solução de um não eletrólito, a elevação do ponto de ebulição é:

$$\Delta T_b = k_b \times w \quad (1)$$

A constante k_b é chamada de **constante do ponto de ebulição** do solvente. Ela é diferente para cada solvente e deve ser determinada experimentalmente (Tabela XXXX).

EXEMPLO 1 Cálculo do ponto de ebulição de uma solução de soluto não volátil

Calcule o ponto de ebulição de uma solução $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ em sacarose, $C_{11}H_{22}O_{11}$.

- $k_b(H_2O) = 0,51 \text{ K kg mol}^{-1}$

Etapa 1. Calcule a elevação do ponto de ebulição.

De $\Delta T_b = k_b \times w$

$$\Delta T_b = (0,51 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}) \times (0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}) = 0,05 \text{ K}$$

Etapa 2. Calcule o ponto de ebulição.

O ponto de ebulição da água pura é 100°C a 1 atm, logo,

$$T_f = 100^\circ\text{C} + 0,05^\circ\text{C} = 100,05^\circ\text{C}$$

Como esperado, a elevação do ponto de ebulição é muito pequena.

Se o soluto não é volátil, sua presença aumenta o ponto de ebulição da solução.

1.2 O abaixamento do ponto de congelamento

A Figura XXXX2 mostra a variação com a temperatura das energias livres de Gibbs molares padrão das fases líquido e sólido de um solvente puro. A explicação da aparência das linhas é semelhante à do líquido e seu vapor, mas as diferenças e inclinações são menos pronunciadas:

FIGURA

- Em temperaturas baixas, $G_m \approx H_m$, logo, a linha que representa G_m do líquido fica acima da do sólido (porém não muito, porque as entalpias não são tão diferentes como entre um líquido e um vapor).
- Como a entropia molar do líquido é maior do que a do sólido, a linha do líquido é mais inclinada do que a do sólido (porém não muito, porque as entropias das duas fases são semelhantes).

Como mostra a ilustração, as linhas que representam as energias livres de Gibbs molares das fases líquido e sólido do solvente cruzam-se em uma temperatura mais baixa do que no solvente puro e, assim, o ponto de congelamento é mais baixo na presença do soluto. O **abaixamento do ponto de congelamento**, isto é, a diminuição do ponto de congelamento do solvente causada pelo soluto é mais significativa do que a elevação do ponto de ebulição. Por exemplo, a água do mar congela 1°C abaixo da água

pura, aproximadamente. As pessoas que vivem em regiões em que o inverno é frio utilizam o abaixamento do ponto de congelamento quando espalham sal nas rodovias e calçadas para fundir o gelo. O sal abaixa o ponto de congelamento da água ao formar uma solução salina. No laboratório, os químicos usam esse efeito para avaliar o grau de pureza de um composto sólido: se o composto estiver impuro, seu ponto de fusão é mais baixo do que o valor registrado na literatura.

ATENÇÃO Diz-se comumente que o anticongelante colocado nos motores de veículos é um exemplo de abaixamento do ponto de congelamento. Ele é, mas não se trata de um efeito coligativo porque as concentrações são muito elevadas. As moléculas de etileno-glicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, o composto ativo comum) se colocam entre as moléculas de água e evitam a formação de gelo.

O abaixamento do ponto de congelamento de uma solução ideal é proporcional à molalidade, w , do soluto. Para uma solução de um não eletrólito, o abaixamento do ponto de congelamento é:

$$\Delta T_f = k_f \times w \quad (2a)$$

A constante k_f é chamada de constante do ponto de congelamento do solvente. Ela é diferente para cada solvente e deve ser determinada experimentalmente (Tabela XXXX).

EXEMPLO 2 Cálculo do ponto de congelamento de uma solução de não eletrólito

Calcule o ponto de congelamento de uma solução $0,2 \text{ mol kg}^{-1}$ de codeína, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$, em benzeno.

- $k_f(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,1 \text{ K kg mol}^{-1}$
- $T_f(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,5^\circ\text{C}$

Etapa 1. Calcule o abaixamento do ponto de congelamento.

De $\Delta T_f = k_f \times w$

$$\Delta T_f = (5,1 \frac{\text{K.kg}}{\text{mol}}) \times (0,2 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}) = 1 \text{ K}$$

Etapa 2. Calcule o ponto de congelamento.

O ponto de ebulição da água pura é $5,5^\circ\text{C}$ a 1 atm, logo,

$$T_f = 5,5^\circ\text{C} - 1^\circ\text{C} = \boxed{4,5^\circ\text{C}}$$

Em uma solução de eletrólito, cada fórmula unitária contribui com dois ou mais íons. O cloreto de sódio, por exemplo, dissolve para dar íons Na^+ e Cl^- , e ambos contribuem para o abaixamento do ponto de congelamento. Em soluções muito diluídas, os cátions e ânions contribuem quase independentemente, logo a molalidade total do soluto é duas vezes a molalidade em termos das fórmulas unitárias de NaCl.

$$\Delta T_f = k_f \times wi \quad (2b)$$

Aqui, i , o **fator i de van't Hoff**, é determinado experimentalmente. Em soluções dluídas, $i = 2$ para sais do tipo MX, como NaCl, e $i = 3$ para sais do tipo MX_2 , como CaCl_2 , e assim por diante. Para soluções diluídas de não eletrólitos, $i = 1$.

EXEMPLO 3 Cálculo do ponto de congelamento de uma solução de eletrólito forte

Calcule o ponto de congelamento de uma solução $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ de sulfato de sódio, NaCl.

- $k_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \text{ K kg mol}^{-1}$

Etapa 1. Determine o fator i .

Como cada célula unitária de sulfato de sódio se dissocia em três íons em solução (dois íons sódio e um íon sulfato) o fator i é igual a 3, supondo dissociação completa.

Etapa 2. Calcule o abaixamento do ponto de congelamento.

De $\Delta T_f = k_f \times wi$

$$\Delta T_f = (1,8 \frac{\text{K.kg}}{\text{mol}}) \times (0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}) \times 3 = 0,54 \text{ K}$$

Etapa 3. Calcule o ponto de congelamento.

O ponto de congelamento da água pura é 0°C a 1 atm, logo,

$$T_f = 0^\circ\text{C} - 0,54^\circ\text{C} = \boxed{-0,54^\circ\text{C}}$$

O fator i pode ser usado na determinação do grau de ionização de uma substância em solução. Por exemplo, em solução diluída, HCl tem um fator $i = 1$ em tolueno e $i = 2$ em água. Esses valores sugerem que HCl retém a forma molecular no tolueno, mas está totalmente desprotonado em água. A força de um ácido fraco em água (a extensão em que é desprotonado) pode ser estimada dessa maneira. Em uma solução de um ácido fraco em água que está 5% desprotonado (5% das moléculas de ácido perderam seus prótons), cada molécula desprotonada produz dois íons e $i = 0,95 + (0,05 \times 2) = 1,05$.

EXEMPLO 4 Cálculo do grau de ionização de um ácido a partir do ponto de congelamento da solução

Uma solução $0,11 \text{ mol kg}^{-1}$ em ácido tricloroacético, CCl_3COOH , tem ponto de congelamento igual a $-0,38^\circ\text{C}$.

Calcule o grau de ionização do ácido.

- $k_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \text{ K kg mol}^{-1}$

Etapa 1. Calcule o abaixamento do ponto de congelamento.

O ponto de congelamento da água pura é 0°C a 1 atm, logo,

$$\Delta T_f = 0^\circ\text{C} - (-0,38^\circ\text{C}) = 0,38^\circ\text{C}$$

Etapa 2. Calcule o fator i .

De $\Delta T_f = k_f \times wi$

$$i = \frac{-0,38 \text{ K}}{(1,8 \frac{\text{K.kg}}{\text{mol}}) \times (0,11 \frac{\text{mol}}{\text{kg}})} = 1,9$$

Etapa 3. Calcule grau de ionização, α .

De $i = 1 + \alpha$

$$\alpha = i - 1 = 1,9 - 1 = \boxed{0,9}$$

O ácido está 90% ionizado em solução.

A **crioscopia** é a determinação da massa molar de um soluto pela medida do abaixamento do ponto de congelamento que ele provoca quando está dissolvido em um solvente. A cânfora é frequentemente usada como solvente para compostos orgânicos porque tem constante de ponto de congelamento grande e, assim, os solutos provocam um significativo abaixamento do ponto de congelamento. Esse procedimento, porém, raramente é usado nos laboratórios modernos, porque técnicas como a espectrometria de massas dão resultados mais confiáveis.

EXEMPLO 5 Cálculo da massa molar por crioscopia

A adição de 0,26 g de enxofre a 100 g de tetracloreto de carbono abaixa o ponto de congelamento do solvente em 0,3 °C. O enxofre ocorre em sua forma molecular.

a. **Calcule** a massa molar das moléculas de enxofre.

b. **Determine** a fórmula molecular do enxofre.

$$k_f(\text{CCl}_4) = 30 \text{ K kg mol}^{-1}$$

Etapa 1. Calcule a molalidade da solução.

$$\text{De } \Delta T_f = k_f \times w_i, \text{ com } i = 1$$

$$w = \frac{0,3^\circ\text{K}}{30 \frac{\text{K.kg}}{\text{mol}}} = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$$

Etapa 2. Calcule a quantidade de soluto na amostra.

$$\text{De } n_{\text{soluto}} = w \times m_{\text{solvente}}$$

$$n_{\text{S}_x} = (0,01 \text{ mol kg}^{-1}) \times (0,1 \text{ kg}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Etapa 3. Calcule a massa molar do soluto.

$$\text{De } M = n/m$$

$$M_{\text{S}_x} = \frac{0,26 \text{ g}}{1 \times 10^{-3} \text{ mol}} = \boxed{26 \text{ g mol}^{-1}}$$

Etapa 4. Calcule o número de átomos de enxofre em uma molécula de enxofre.

$$\text{De } x = M_{\text{S}_x} / M_{\text{S}}$$

$$x = \frac{260 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = \boxed{8}$$

A fórmula molecular é S_8 .

DIAGRAMA DE FASES

A presença de um soluto abaixa o ponto de congelamento de um solvente. O abaixamento do ponto de congelamento pode ser usado para calcular a massa molar do soluto. Se o soluto for um eletrólito, a extensão de sua dissociação ou (para um ácido) a desprotonação também deve ser levada em conta.

1.3 A Osmose

A **osmose** é o fluxo de solvente através de uma membrana para uma solução mais concentrada. O fenômeno pode ser demonstrado em laboratório separando-se uma solução e o solvente puro com uma membrana semipermeável, uma membrana que

só permite a passagem de certos tipos de moléculas ou íons. O acetato de celulose, por exemplo, permite a passagem de moléculas de água, mas não a de moléculas de soluto ou íons com camadas de moléculas de água de hidratação volumosas. Inicialmente, as alturas da solução e do solvente puro são as mesmas. Porém, o nível da solução que está dentro do tubo começa a subir com a passagem de solvente puro pela membrana para a solução. No equilíbrio, a pressão exercida pela coluna de solução é suficientemente grande para que o fluxo de moléculas através da membrana seja o mesmo nas duas direções, tornando zero o fluxo total. A pressão necessária para deter o fluxo de solvente é chamada de **pressão osmótica**, Π . Quanto maior for a pressão osmótica, maior será a altura da solução necessária para reduzir o fluxo a zero. Quando o fluxo líquido for zero, as soluções são chamadas de **isotônicas** (têm a mesma pressão osmótica).

A vida depende da osmose. As paredes das células biológicas agem como membranas semipermeáveis que permitem a passagem de água, de moléculas pequenas e de íons hidratados. Elas bloqueiam, porém, a passagem de enzimas e proteínas que foram sintetizadas dentro da célula. A diferença das concentrações de soluto dentro e fora de uma célula dá origem a uma pressão osmótica, e a água passa para a solução mais concentrada no interior da célula, levando moléculas pequenas de nutrientes. Esse influxo de água também mantém a célula túrgida (inchada). Quando a provisão de água é cortada, a turgidez se perde e a célula fica desidratada. Em uma planta, essa desidratação se manifesta como murchidão. A carne salgada é preservada do ataque bacteriano pela osmose. Neste caso, a solução concentrada de sal desidrata – e mata – as bactérias, fazendo a água fluir para fora delas. A pressão osmótica é um fator importante nos projetos de sistemas de administração de fármacos que funcionam automaticamente segundo as necessidades do organismo.

A origem termodinâmica da osmose é que o solvente tende a fluir através de uma membrana até a energia livre de Gibbs do solvente ficar igual nos dois lados. Um soluto reduz a energia livre de Gibbs molar da solução, que fica abaixo da energia livre molar do solvente puro (aumentando a entropia), e o solvente, assim, tem tendência a passar para a solução.

O mesmo van't Hoff responsável pelo fator i mostrou que a pressão osmótica de uma solução de não eletrólito está relacionada com a molaridade, c , do soluto na solução:

$$\Pi = iRTc$$

em que i é o fator i , R é a constante dos gases e T é a temperatura. Essa expressão é agora conhecida como equação de van't Hoff. Note que a pressão osmótica depende somente da temperatura e da concentração molar total do soluto. Ela não depende das identidades do soluto e do solvente. Entretanto, a altura da coluna de solvente depende do solvente, porque ela depende de sua densidade.

EXEMPLO 6 Cálculo da pressão osmótica

Considere uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de potássio, KCl em 30°C .

Calcule a pressão osmótica da solução.

Etapa 1. Determine o fator i .

Como cada célula unitária de cloreto de potássio se dissocia em dois íons em solução (um íon cloreto e um íon potássio) o fator i é igual a 2, supondo dissociação completa.

Etapa 2. Calcule a pressão osmótica

$$\text{De } \Pi = iRTc$$

$$\Pi = 2 \times (0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) \times (303 \text{ K}) \times (0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) = \boxed{0,5 \text{ atm}}$$

A equação de van't Hoff é usada para determinar a massa molar do soluto a partir de medidas da pressão osmótica. Esta técnica, chamada de **osmometria**, é muito sensível, até mesmo em baixas concentrações, e é comumente usada na determinação de massas molares muito grandes, como as de polímeros e proteínas.

EXEMPLO 7 Cálculo da massa molar por osmometria

A pressão osmótica devido a 2,2 g de polietileno (PE) dissolvido em benzeno necessário para produzir 100 mL de solução foi $1,1 \times 10^{-2}$ atm em 25°C .

Calcule a massa molar média do polímero.

Etapas 1. Calcule a concentração molar do soluto.

$$\text{De } \Pi = iRTc, \text{ com } i = 1$$

$$c = \frac{1,1 \times 10^{-2} \text{ atm}}{(0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{mol}\cdot\text{K}}) \times (298 \text{ K})} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Etapas 2. Calcule a quantidade de soluto na amostra.

$$\text{De } c = n/V$$

$$n = (4,5 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (0,1 \text{ L}) = 4,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Etapas 3. Calcule a massa molar do soluto.

$$\text{De } M = n/m$$

$$M_{\text{PE}} = \frac{2,2 \text{ g}}{4,5 \times 10^{-5} \text{ mol}} = \boxed{4,9 \text{ kg mol}^{-1}}$$

Na **osmose reversa**, uma pressão maior do que a pressão osmótica é aplicada no lado da solução da membrana semipermeável. A aplicação de pressão aumenta a velocidade com que as moléculas de solvente deixam a solução e, assim, inverte o fluxo de solvente, forçando as moléculas do solvente a fluírem da solução para o solvente puro. A osmose reversa é usada para remover sais da água do mar e produzir água potável e para a irrigação. A água é quase literalmente empurrada para fora da solução salgada através da membrana. O desafio tecnológico é fabricar novas membranas que sejam fortes o bastante para resistir a pressões altas e que não entupam facilmente. As indústrias usam membranas de acetato de celulose em pressões de até 70 atm.

PONTO PARA PENSAR

A osmose reversa usa muita energia. Por quê?

Osmose é o fluxo de solvente através de uma membrana semipermeável para uma solução. A pressão osmótica é proporcional à concentração molar do soluto na solução. A osmometria é usada para determinar a massa molar de polímeros e macromoléculas naturais. A osmose reversa é usada na purificação de água.