



Apontamentos da Aula nº6

Química-Física



BETTER MINDS
De estudantes para estudantes

A A N 2 6

Sumário

III - Termodinâmica de Soluções

4) Soluções Reais

- O componente solvente
- O componente soluto

5) Propriedades Coligativas

- Abaixamento da pressão de vapor
- Elevação ebuloscópica
- Depressão crioscópica
- Osmose

Ref (1), Cap. 6, pg. 228 - 235, 237 - 251.

Lei de Raoult $\rightarrow P_2 = x_2 P_2^* \Leftrightarrow x_2 = \frac{P_2}{P_2^*}$

fração molar

$0 < a < 1$? $\rightarrow$ falso.
Neste o desvio Φ ou Δ do solvente; ($0 < x < 1$ Verdadeira)

A não idealidade é consequência de forças intermoleculares diferentes entre solvente - solvente e solvente - soluto

O grau de não idealidade depende da composição da solução, e a atividade do solvente corresponde à sua efectiva concentração

check 2x n° 6

A atividade do solvente é expressa em termos de pressão de vapor como:

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^*}$$

este coeficiente de atividade pode tomar qualquer valor, o que nos acontece no fator molar

A atividade relaciona-se com a concentração da seguinte forma:

$$0 < x_1 < 1$$

Assim a equação (3) pode ser reescrita da seguinte forma:

mede o desvio à atividade

$$P_1(l) = P_1^*(l) + RT \ln x_1$$

$\rightarrow$ a atividade é dada de forma igual, no entanto, difere no coeficiente de atividade, se $y_1 = 1$ é que a atividade é igual à fração molar.

$\rightarrow$ Se o desvio à lei de Raoult for positivo as interações do líquido (solução) não é fracas quando em separado $\rightarrow$ gasto Φ energia a passar as moléculas da fase líquida para a fase gasosa. (?)

Como é que o conceito de equilíbrio e espontaneidade é traduzido quando tenho uma mistura?

Potencial químico

É o mesmo que ΔG , simplesmente já não se trata de compostos puros, mas sim de uma mistura

* O componente solvente

O potencial químico do solvente numa solução ideal é dado por:

$$\mu = \mu^* + RT \ln x_1$$

Onde $x_1 = P_1/P_1^*$ e P_1^* é a pressão de vapor no equilíbrio do componente 1 puro à temperatura T

Para uma solução não ideal temos:

$\rightarrow$ as moléculas não estão livres em solução; interações $\neq$ 1, pelo que usamos o termo atividade.

$$P_1(l) = a_1 P_1^*(l) + RT \ln x_1 \quad (3)$$

Solução diluída

$\rightarrow$ solvente $\rightarrow$ lei de Raoult
 $\rightarrow$ soluto $\rightarrow$ lei de Henry

$\rightarrow$ se solvente $\rightarrow$ soluto temos uma solução diluída

* O componente soluto

Soluções ideais em que ambos os componentes obedecem à lei de Raoult na gama total de concentrações são raras. Em todas as soluções não ideais diluídas, nos quais não existe interação química, o solvente obedece à lei de Raoult e o soluto à Lei de Henry. Tais soluções são denominadas "soluções diluídas ideais". Se a solução for ideal, o potencial químico do soluto é também dado pela Lei de Raoult

soluto $\mu_2(l)$

$$\mu_2(l) = \mu_2^*(l) + RT \ln x_2$$

Numa solução diluída ideal a lei de Henry é também aplicável ($P_2 = Kx_2$):

$$x_2 = \frac{P_2}{K}$$

estado padrão do soluto

$$\mu_2(l) = \mu_2^*(l) + RT \ln \frac{P_2}{P_2^*} + RT \ln x_2$$

Onde $\mu_2^*(l) = \mu_2^*(g) + RT \ln (K/P^*)$

O estado padrão do soluto é considerado como sendo a diluição infinita em relação ao solvente considerando a fração molar do soluto igual a 1

Quando definimos muito aproximadamente a idealidade, por definirmos as interações. Se definimos muito fracos sem interações o soluto.

4) Soluções Reais

* quando puro

$$\mu_1(l) = \mu_1^*(l) + RT \ln x_1$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

$$P_1(l) = a_1 P_1^*(l) + RT \ln x_1 \quad (3)$$

→ Se a fração molar (x_2) = 1, não tenho soluto!

LEI DE HENRY $\rightarrow P_2 = K x_2$
 $\rightarrow P_2 = K' m$ (em molalidades)

Para uma solução não ideal temos:

$$p_2(l) = p_2^*(l) + RT \ln a_2$$

atividade

Onde a_2 é a atividade do soluto, $a_2 = \gamma_2 x_2$, onde γ_2 é o coeficiente de atividade do soluto. Temos que $a_2 \rightarrow x_2$ ou $\gamma_2 \rightarrow 1$ à medida que $x_2 \rightarrow 0 \rightarrow$ Soluto $\rightarrow$ Molalidade

A lei de Henry para soluções não ideais é dada por:

$$P_2 = K a_2$$

Pode ser escrito em molalidades

Uma vez que as concentrações das soluções são normalmente expressas em molalidades (ou molalidades) em vez de fração molar, em molalidade a equação (4) toma a forma:

$$(5) \quad \mu_2(l) = \mu_2^*(l) + RT \ln \frac{m_2}{m^\circ}$$

O estado padrão é definido como o estado cujo molalidade é 1 mas no qual a solução se comporta idealmente

HOLARI DADE (mol/dm³ ou mol/L)
 → Amostra líquida
 → CH ou M = $\frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{solução}}}$

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

manipula a propriedade de adição de uma quantidade de soluto; apenas depende do n° de moles de soluto

*** CALHA**

$$\frac{n_{\text{soluto}}}{m_{\text{soluto}} + m_{\text{solvente}}} = \frac{m_{\text{soluto}}}{m_{\text{soluto}} + m_{\text{solvente}}} \times 100$$

$$\% (m/m) = \frac{m (g_{\text{soluto}})}{m (g_{\text{soluto}} + m_{\text{solvente}})} \times 100$$

Alguns usos das propriedades coligativas:

- O cloro de sódio e o cloro de cálcio são usados para prevenir a formação de gelo nas estradas;
- O pepino transforma-se num pike em água salgada
- A osmose é responsável pela subida de água nas plantas
- Se bebermos água do mar ficamos desidratados
- A adição de sal à comida mata as bactérias

BETTER MINDS

*** Espiração**
*** Propriedade Coligativa**

• Líquido volátil → está sempre em equilíbrio com o vapor

• Não eletrólito: ex:

H₂O + glucose
 líquido
 volátil
 abaixo a linha de vapor
 do líquido volátil

Para soluções não ideais a equação (5) pode ser reescrita como:

$$\mu_2(l) = \mu_2^*(l) + RT \ln a_2$$

Onde $a_2 = \gamma_2 (m_2/m^\circ)$. No caso limite de $m_2 \rightarrow 0$, temos $a_2 \rightarrow m_2/m^\circ$ ou $\gamma_2 \rightarrow 1$

exemplo 300
 "comprova"

5) Propriedades Coligativas

Propriedades que dependem do n° relativo de moléculas de soluto em solução e não da sua identidade química são denominadas propriedades coligativas

check list
 n° = 6

propriedades coligativas

- Diminuição da pressão de vapor $\rightarrow p_a - p_i = -x_2 p_i$
- Elevação ebuloscópica $\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b m$
- Depressão crioscópica $\Delta T_f = T_f - T_f^* = -K_f m$
- Pressão osmótica $\pi = RT \bar{c}$

where $\bar{c} = \frac{n}{V}$ is concentration of solute

Na derivação das equações que descrevem este fenómeno é necessário considerar os seguintes pressupostos:

- As soluções encontram-se diluídas idealmente, obedecendo o solvente à lei de Raoult
- As soluções contêm não eletrólitos

These properties are a direct result of $\mu_2^{sol}(T, p) < \mu_2^{sol}(T, p)$

Aditivamento da pressão de vapor

A pressão de vapor de uma solução de um não eletrólito não volátil é sempre mais baixa que a do solvente puro. This is just Raoult's Law.

Uma vez que a lei de Raoult se aplica temos:

$$x_1 + x_2 = 1$$

Porque $x_1 = 1 - x_2$ temos

$$P_1 = (1 - x_2) P_1^* \quad P_1^* e^{\Delta P} = x_2 P_1^* \quad (10)$$

Volatil → passa da l. e líquida para a fase de vapor

check before 6

Porque aumenta o ponto de ebulição? Explique com base no potencial químico (μ)

$H_2O \Rightarrow K_b = 9.512$ CALHA EXPETAR O GRAFICO E EQUACAO !!



Porque diminui a pressão de vapor?

O efeito de entropia

o efeito de S

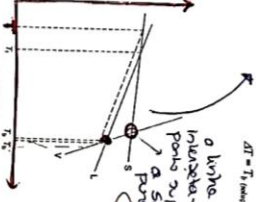
O ponto de ebulição de uma solução é a temperatura a qual a sua pressão de vapor é igual a pressão externa. Dado que um soluto não volatil diminui a pressão de vapor da solução relativamente ao solvente puro, uma temperatura maior é necessária para que a pressão de vapor da solução seja igual a pressão externa.

fenômeno que ocorre

quando se adiciona um soluto (ex. sal) a um solvente (ex. H_2O), fazendo com que o ponto de ebulição do solvente aumente. O que significa que para ferver a H_2O , vai ser necessário uma T maior do que seria para o solvente puro.

Logo um soluto não volatil eleva o ponto de ebulição do solvente puro

Porque diminui a tensão de vapor do solvente por adição de um soluto não volatil? R: Devido à diminuição da entropia (S).



Potencial Químico (μ)

grandeza usada para medir a "tendência" de uma substância participar em reações químicas, mudanças de fase (ex. evaporar), ou transferência entre partes de um sistema. $\Rightarrow$ eu sei medir a tendência de substância se "moverem".

$\mu(l) = \mu^*(l) + RT \ln x_l$

$\mu_A = \phi$
 $\mu_B = \phi$
logo, vai ser sempre menor o μ quando comparado ao μ de uma substância no estado puro

$\Delta T = K_b m_2 \rightarrow$ Tdc ou negativo!
 $\Delta T = T_b(\text{solução}) - T_b(\text{solvente puro})$ Tc em alto grau! como no é todo!

If $m_2 = m_3 = 0$ (mixed - pure) and m_3 is very small

$\Delta T = T_b - T_b^* = \frac{K_b \Delta H_{vap}}{RT_b^2} m_2$

variação

K_b

$\mu = \frac{n}{n}$

which gives us $\delta T = \frac{M_2 R T^2}{\Delta H_{vap}} \delta m_2$

Depressão crioscópica

Dado que um soluto não volátil diminui a pressão de vapor da solução relativamente ao solvente puro, uma temperatura inferior é necessária para congelar a solução

Logo um soluto não volátil diminui o ponto de fusão do solvente puro

A variação no ponto de fusão é dada por:

The effect is small but important: 1.00 mol of glucose or 0.500 mol NaCl would lower the freezing point of 1.00 kg of water to -1.86°C .

check eqn
 $n=6$

$$\Delta T = T_f(\text{solvent}) - T_f(\text{solution})$$

$$K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,86$$

$$K_f = \frac{RT_f^2 M_1}{\Delta H_{\text{fus}}}$$

Porque diminui o ponto de fusão?

Este fenómeno resulta, tal como para a elevação ebuloscópica, da variação do potencial químico do solvente devido a presença do soluto

Same arguments as above, replacing

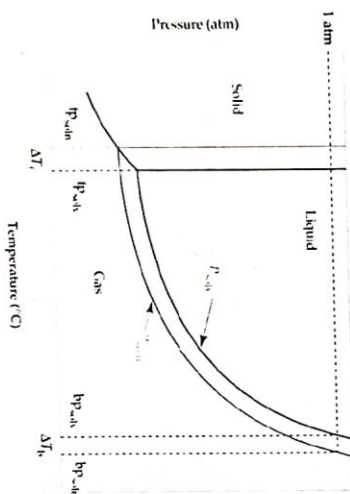
$$\Delta G_{\text{vap}} \text{ with } -\Delta G_f$$

$$\Delta H_{\text{vap}} \text{ with } -\Delta H_f$$

$$T_b \text{ with } T_f$$

$$K_b \text{ with } K_f$$

Phase Diagram for a Pure Solvent and a Solution



Tanto a depressão crioscópica como a elevação ebuloscópica podem ser usadas na determinação da massa molar do soluto

Molal Boiling-Point Elevation and Freezing-Point Depression Constants

Molal Boiling-Point-Elevation Constants (K_b) and Molal Freezing-Point-Depression Constants (K_f) for Some Common Substances

Substance	K_b [$^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$]	K_f [$^\circ\text{C} \cdot \text{kg/mol}$]
Benzene (C_6H_6)	2.53	5.12
Camphor ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$)	5.95	37.7
Chloroform (CHCl_3)	3.63	4.70
Diethyl ether ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	2.02	1.79
Ethyl alcohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)	1.22	1.99
Water (H_2O)	0.51	1.86

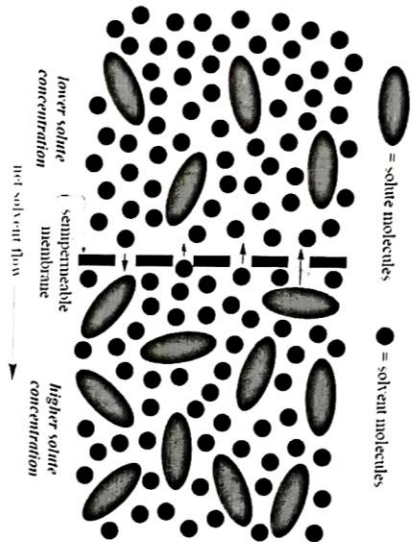
check eqn

Osmose = pressão osmótica

Quando uma solução e um solvente puro (ou duas soluções de concentração diferentes) são separados por uma membrana semipermeável, as moléculas de solvente atravessam-na através de um processo denominado Osmose

Apesar do fluxo de solvente ocorrer em ambas as direcções, o fluxo maior dá-se da solução menos concentrada para a mais concentrada

Membranas semipermeáveis são membranas que permitem a passagem através delas de água e pequenas moléculas mas não de moléculas grandes de soluto ou íons (ex: membrana de celofane)



↓ μ na mistura quando comparado com o μ do solute puro

Este fenômeno resulta da diferença do potencial químico entre os dois lados da membrana:

- Temos do lado do solvente puro:

Porque se dá a osmose?

$$\mu_1^p = \mu_1^* + RT \ln x_1$$

$(x_1 = 1) \rightarrow$ apenas soluto

- Temos do lado da solução:

$$\mu_1^R = \mu_1^* + RT \ln x_1 \quad (x_1 < 1) \rightarrow \text{tem o componente soluto + solvente}$$

Logo

$$\mu_1^p = \mu_1^R > \mu_1^R = \mu_1^* + RT \ln x_1$$

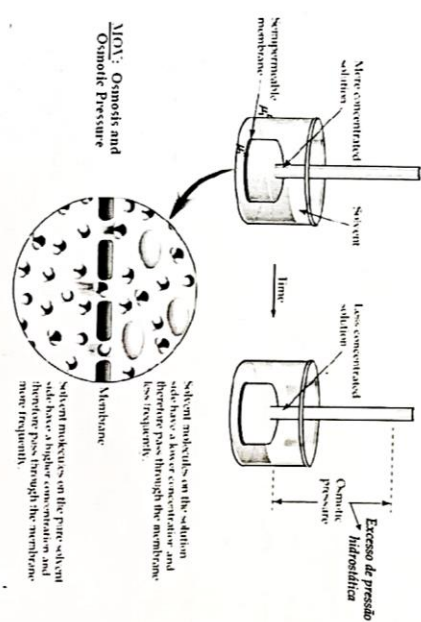
• O n.º de moles ↑ a pressão

Repare que μ_1^* é o mesmo que o potencial químico padrão para o solvente puro e que o símbolo de desigualdade $x_1 < 1$ denota que $RT \ln x_1$ é uma quantidade negativa. Consequentemente, mais moléculas de solvente, em média, se moverão de L para R através da membrana. O processo espontâneo porque a dissolução da solução em R pelo solvente leva a uma diminuição da energia de Gibbs e a um aumento da entropia

Aumenta-se muito a [soluto], rebaixa-se μ_{H_2O}

• Abaixando-se o potencial químico, a pressão vai se igualar

Check list 26



A pressão osmótica da solução refere-se à pressão que deve ser aplicada à solução por forma a aumentar o potencial químico do solvente para o valor do seu líquido puro à pressão atmosférica:

Para uma solução não ideal, a pressão osmótica a qualquer concentração, C_2 , é dada por:

$$\pi = \frac{C_2}{M_2} RT$$

CAIHA

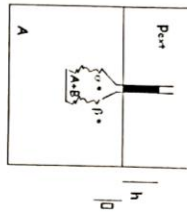
pressão osmótica:

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

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} (1 + B_2 C_2 + C_2^2 + D_2 C_2^3 + \dots)$$

onde B, C e D são denominados respectivamente segundo, terceiro e quarto coeficiente de virial. Os coeficientes de virial apresentam a seguinte magnitude $B \gg C \gg D$

O uso da pressão osmótica para determinar a massa molar do soluto é um método mais sensível que o uso das técnicas de depressão crioscópica ou elevação ebulioscópica



The pressures at points:

$\beta: P = P_{ext} + \rho g h$

$\alpha: P + \pi = P_{ext} + \rho g h + \rho g h$

At equilibrium:

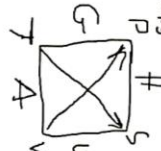
Using Raoult's Law:

At constant T:

$\mu_A(l, P + \pi, T) = \mu_A(l, P, T)$

$RT \ln x_A + \mu_A(l, P + \pi, T) - \mu_A(l, P, T) = 0$

$dG = V dp - S dT$



Osmose e células

As células são essencialmente uma solução rodeada por uma membrana semipermeável (a parede da célula)
Se uma célula é colocada numa solução três coisas podem acontecer:

Concentration of Solution	Cell Behavior
At cell concentration (an isotonic solution)	Cell maintains normal shape.
Lower concentration than cell (a hypotonic solution)	Cell absorbs more water, and bursts.
Higher concentration than cell (a hypertonic solution)	Cell shrivels and dies.

"Hemolysis"
"Crenation"

Integrating...

$\mu_A(l, P + \pi, T) - \mu_A(l, P, T) = \int_P^{P+\pi} V_A dp$
(this assumed an incompressible liquid, where volume does not depend on P)

So then $RT \ln x_A + V_A \pi = 0$

Again using $\ln x_A \sim -n_A/n_A$

Then $RT(-n_A/n_A) + (V_A/n_A)\pi = 0$

But $V_A \sim V_A + V_B = V_{total}$ ($V_{ext} + V_A$)

So finally,

This is the Van't Hoff Equation? It looks like the ideal gas law!

If we replace $\tilde{z} = n_A/V$ in the Van't Hoff Eq., then we get the osmotic pressure relation:

$\pi = RT\tilde{z}$

$\pi = RT \left(\frac{n_A}{V} \right)$
check last page

Outros fenômenos relacionados com a osmose são:

- Osmose reversa
- Dialise

Osmose reversa - Ocorre quando uma pressão superior à pressão osmótica é aplicada à solução, fazendo com que o solvente flua para a região de menor (ou zero) concentração. Este processo é comumente usado na purificação da água

Dialise - Ocorre quando uma membrana semipermeável permite que moléculas de solvente e pequenas partículas de soluto (como Na^+ , K^+ , etc.) passem através dela. Os rins regulam o volume de água no corpo por alteração da concentração dos íons Na^+ .