QGB – Módulo 3 : Química de Soluções.

⟹ Kotz: 3.4, 3.5, 3.9 e Cap. 13

1. Soluções aquosas

Solução: mistura homogênea de duas ou mais substâncias
(Sem divisão de fases!)

↳ Comumente: Solvente (Meio) + Soluto (substância dissolvida)

· Quando o solvente é H_2O: solução aquosa

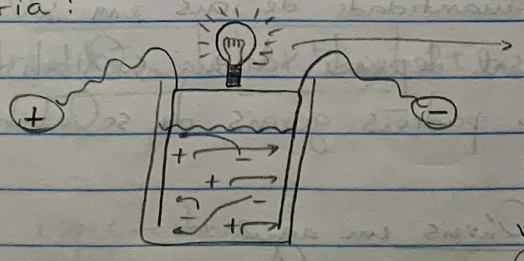
⟹ Dissolução de sólidos iônicos:

(a.) Dissociação: separação de íons de cargas opostas (quebra da estrutura cristalina)

(b.) Solvatação: Interação entre moléculas do solvente e do soluto (forças intermoleculares)

· Solvente bom para dissolver muitos sólidos iônicos: água (interação íon-dipolo).

⟹ Movimento de íons em solução é livre. Porém, se um par de eletrodos forem inseridos na solução e conectados a uma bateria:



Luz: corrente elétrica

Corrente elétrica: movimento de íons em solução

Compostos cujas soluções aquosas conduzem corrente elétrica: eletrólitos

Quantidade de corrente (condutividade) ∝ concentração iônica

∴ Compostos que geram alta concentração de íons em solução conduzem muita corrente e são eletrólitos fortes.

Baixa concentração de íons: eletrólitos fracos.

Ausência de íons em solução: não-eletrólitos.

ex.: $NaCl_{(s)} \longrightarrow \underbrace{Na^+_{(aq)}}_{\text{aquoso}} + Cl^-_{(aq)}$ — sólido — 100% de dissociação — eletrólito forte

$CuCl_{2(s)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)}$ — 100% de dissociação — eletrólito forte

1 : 3!

sacarose, glicose, etilenoglicol

$CH_3CH_2OH_{(l)} \longrightarrow \underbrace{CH_3CH_2OH_{(aq)}}_{\text{solúvel: lig. de H!}}$ — ausência de íons — não-eletrólito

$\underbrace{CH_3CO_2H_{(l)}}_{\text{ácido acético}} \rightleftharpoons \underbrace{CH_3CO_2^-{}_{(aq)} + H^+_{(aq)}}_{\text{Ionização! (não é dissociação!)}}$ — Baixa concentração de íons: eletrólito fraco.

⟹ Como a quantidade de íons em solução a partir da dissolução de um sal depende da sua solubilidade, é interessante saber alguns padrões gerais de solubilidade:

a. Sais solúveis em água:

- Maioria dos sais de Na^+, K^+ e NH_4^+
- Maioria dos sais de Cl^-, Br^- e I^- (exc.: Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+})
- Sais de NO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-, $CH_3CO_2^-$
- Sais de F^- (exc.: Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} e Pb^{2+})
- Sais de SO_4^{2-} (exc.: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+} e Ag^+)

b. Sais insolúveis em água:

- Maioria dos sais de CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, CrO_4^- e S^{2-} (exc.: NH_4^+, metais alcalinos e BaS)
- Maioria dos óxidos e hidróxidos metálicos (exc.: metais alcalinos, $Ba(OH)_2$ e $Sr(OH)_2$)

2. Tipos de reações em solução aquosa:

a. Reações de troca: $A + BC \longrightarrow AB + C$ (simples troca)

$AB + CD \longrightarrow AD + CB$ (dupla troca)*

- Reações de precipitação: combinação de íons para formar um produto insolúvel $\rightsquigarrow (s)$

ex.: $Pb(NO_3)_2(aq) + 2\,KI(aq) \longrightarrow 2\,KNO_3(aq) + PbI_2(s)$

→ Equação iônica completa: compostos solúveis representados como íons separados

ex.: $Pb^{2+}(aq) + \boxed{2\,NO_3^-(aq)} + \boxed{2K^+(aq)} + 2I^-(aq) \rightarrow \boxed{2K^+(aq)} + \boxed{2\,NO_3^-(aq)} + PbI_2(s)$

□ : Íons espectadores

→ Equação iônica simplificada: sem íons espectadores

$Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq) \longrightarrow PbI_2(s)$

· Reações ácido - base:

ácido forte / base forte: $\underbrace{HCl(aq)}_{\text{ácido}} + \underbrace{NaOH(aq)}_{\text{base}} \rightarrow \underbrace{HOH(l)}_{H_2O} + \underbrace{NaCl(aq)}_{\text{sal}}$

$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(l)$ (eq. iônica simplificada)

ácido fraco / base forte: $CH_3CO_2H(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCH_3CO_2(aq) + H_2O(l)$

(CH_3CO_2H: ácido fraco)

$CH_3CO_2H(aq) + OH^-(aq) \rightarrow CH_3CO_2^-(aq) + H_2O(l)$

· Reações ácido - base com formação de gás:

$\underbrace{Na_2CO_3(s)}_{\text{carbonatos}} + \underbrace{2HCl(aq)}_{\text{ácidos}} \rightarrow 2NaCl(aq) + \underbrace{H_2CO_3(aq)}_{\text{instável}}$

$<H_2CO_3(aq)> \rightarrow H_2O(l) + \boxed{CO_2(g)} \rightarrow$ bolhas!

b. Reações de oxirredução: transferência de elétrons

ex.: $Cu(s) + 2AgNO_3(aq) \rightarrow \underbrace{Cu(NO_3)_2(aq)}_{\text{azul}} + \underbrace{2Ag(s)}_{\text{árvore de prata}}$

$Cu(s) + 2Ag^+(aq) \rightarrow Cu^{2+}(aq) + 2Ag(s)$

3. Unidades de concentração

5 possíveis tipos de concentração:

a. Molaridade (c): $c = \frac{n}{V}$ (n → número de mols (mol); V → volume (L))

b. Molalidade (b): $b = \frac{n}{m}$

n: mols do soluto (mol) — m: massa do solvente (kg)

ex.: Solução 1 mol/L ("molar") de NaCl:

1 mol de NaCl ~> $M = 58{,}443$ g/mol ∴ 58,443 g

58,443 g de NaCl + H_2O até 1L de solução!

Solução 1 mol/kg ("molal") de NaCl:

58,443 g de NaCl + 1 kg de H_2O ⟹ > 1 L de solução!

c. Fração molar (x): $x_i = \frac{n_i}{n_i + n_j + n_k + \dots}$

n_i: número de mols da substância i — $n_i + n_j + n_k$: soma do número de mols das substâncias

ex.: Qual a fração molar de etanol em uma solução de 1 mol de etanol em 9 mols de H_2O?

$$x(\text{etanol}) = \frac{n(\text{etanol})}{n(\text{etanol}) + n(H_2O)} = \frac{1}{10} = \underline{\underline{0{,}1}}$$

E de água?

$$x(\text{água}) = \frac{n(\text{água})}{n(\text{etanol}) + n(\text{água})} = \frac{9}{10} = \underline{\underline{0{,}9}}$$

Importante: $0 \leq x_i \leq 1$! e $\boxed{\sum_i^n x_i = 1{,}0}$!

d. Fração mássica (w): $w_i = \dfrac{m_i}{m_i + m_j + m_k + \ldots}$

m_i: massa do composto i (g ou kg)

$m_i + m_j + m_k + \ldots$: soma das massas de todos os compostos

ex.: Para a mistura anterior:

1 mol de $C_2H_5OH \cong 46,1$ g

9 mols de $H_2O \cong 162,0$ g

Porcentagens em rótulos tendem a ser frações mássicas (%)

$$w(C_2H_5OH) = \frac{m(C_2H_5OH)}{m(C_2H_5OH) + m(H_2O)} = \frac{46,1}{46,1 + 162,0} = 0,222$$

$$w(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{m(C_2H_5OH) + m(H_2O)} = \frac{162,0}{46,1 + 162,0} = 0,778$$

$\sum_{i=1}^{n} w_i = 1$

$0 < w_i \leq 1$!

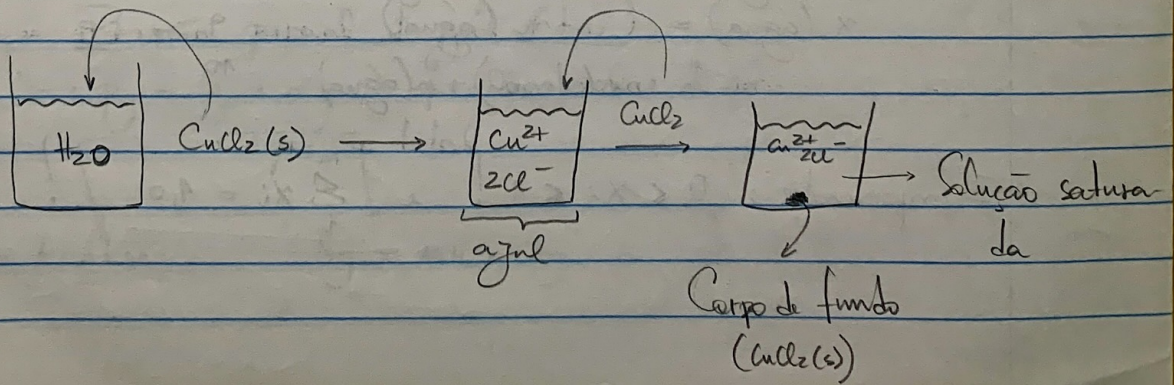
e. Partes por milhão (ppm) e bilhão (ppb):

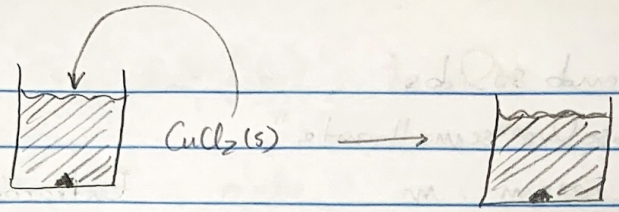
$$1\ ppm\ (A) = \frac{1\ g\ (A)}{10^6\ g\ (A)} = \frac{1\ mg\ (A)}{1\ kg\ (A)}$$

$$1\ ppb\ (A) = \frac{1\ g\ (A)}{10^9\ g\ (A)} = \frac{1\ \mu g\ (A)}{1\ kg\ (A)}$$

Aplicações biológicas e ambientais!

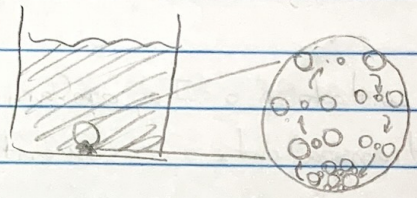
4. O processo de dissolução





Nenhuma mudança MACROSCÓPICA

MICROSCOPICAMENTE:



$CuCl_{2(s)} \xrightarrow{a} Cu^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$

$Cu^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)} \xrightarrow{b} CuCl_{2(s)}$

SIMULTÂNEO

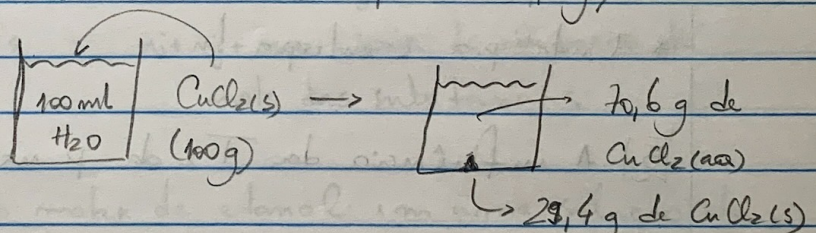
$|v_a = v_b|$: Equilíbrio químico

$CuCl_{2(s)} \rightleftharpoons Cu^{2+}_{(aq)} + 2Cl^-_{(aq)}$

Solubilidade: concentração de soluto, em uma solução saturada, em equilíbrio com sólido não dissolvido

ex.: Solubilidade do $CuCl_2$ em H_2O, 25°C: 75,7 g/100mL.

Ou seja:



* Soluções supersaturadas!

⟹ líquidos dissolvendo líquidos:

miscíveis | imiscíveis

- 2 líquidos são miscíveis se qualquer proporção deles gera um sistema homogêneo
- São imiscíveis se nenhuma proporção gera um sistema homogêneo

- "semelhante dissolve semelhante": $H_2O + C_2H_5OH$

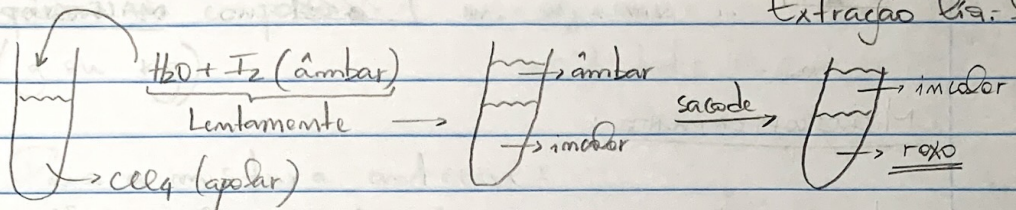
$CCl_4 + C_8H_{18}$

=> líquidos dissolvendo sólidos

· "Semelhante dissolve semelhante"

Extração líq.-líq.

ex.:



Ao agitar, as fases entram em contato e o I_2, apolar, se dissolve mais no CCl_4, tornando a água transparente e o solvente orgânico, roxo!

· Sólidos polares: Sais (maioria), sacarose, glicose
↳ líquidos polares: água, álcool etílico

Sólidos apolares: Parafinas, I_2
↳ líquidos apolares: CCl_4, Benzeno, octano

* Entalpia e entropia!

5.1 A influência da T e da p na solubilidade

5.1.1 A Lei de Henry: $S_g = K_H \times p_g$

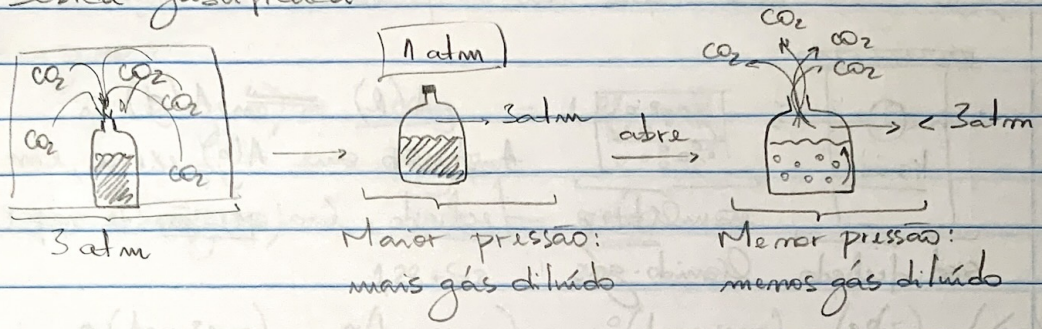
S_g = Solubilidade do gás (mol/kg)

K_H = Constante ($mol \cdot kg^{-1} \cdot bar^{-1}$) ~> 1 atm = 1,01 bar

p_g = Pressão parcial do gás (bar)
↳ $p_g = p_T \times x_g$ -> fração molar do gás
↳ pressão total

~> Análise: $S_g = K_H \times p_g$ ∴ $S_g \propto p_g$

EX.: Bebida gasificada:



5.2 Princípio de Le Châtelier:

"Uma mudança em um eq. químico é respondida de forma a contrabalancear a mudança, estabelecendo um novo eq. químico."

Usualmente: $\text{gás} + \text{solvente} \rightleftharpoons \underset{\text{dissolvido}}{\text{gás}} + \text{energia}$
(gás: líquido)

Quando aquecemos o sistema, energia é fornecida:

$$\text{gás} + \text{solvente} \rightleftharpoons \text{gás(solv)} + \text{energia}$$

Equilíbrio é deslocado no sentido que irá consumir a energia extra adicionada, estimulando o desprendimento do gás!

- Comportamento similar para sólidos, mas menos previsível

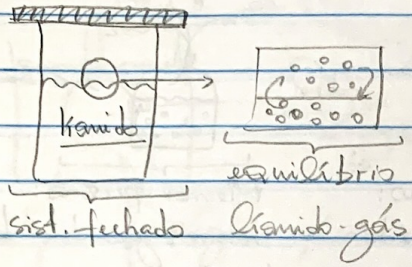
6.1 Propriedades coligativas

(*) Propriedades de soluções que dependem APENAS da QUANTIDADE do soluto presente, independente da sua identidade

10

6.1 Mudança na pressão de vapor

ex.1

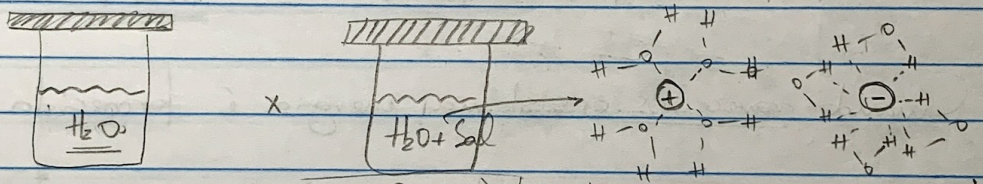


$A(l) \rightleftharpoons A(g)$

A pressão que A(g) exerce, em um sistema fechado, é a pressão de vapor de A.

- Volatilidade ∝ pressão de vapor
- Força das interações intermoleculares ∝ 1/pressão de vapor
- Temperatura ∝ pressão de vapor

ex.:



$p(H_2O(l))$ × $p(\text{solução}) < p(H_2O(l))$

Interação íon-dipolo

Moléculas de H_2O menos móveis

$(p_{solv} = x_{solv} \times p^\circ_{solv})$

$\Rightarrow$ Lei de Raoult: $\Delta p(\text{solvente}) = -x(\text{soluto}) \times p^\circ(\text{solvente})$

Δp(solvente): variação da pressão de vapor do solvente
x(soluto): fração molar do soluto
p°(solvente): pressão de vapor do solvente puro (tabelado!)

6.2 Aumento do ponto de ebulição

ex.: Benzeno: $p^\circ_{solv} = 400$ mmHg (60°C)
$M \approx 78$ g/mol

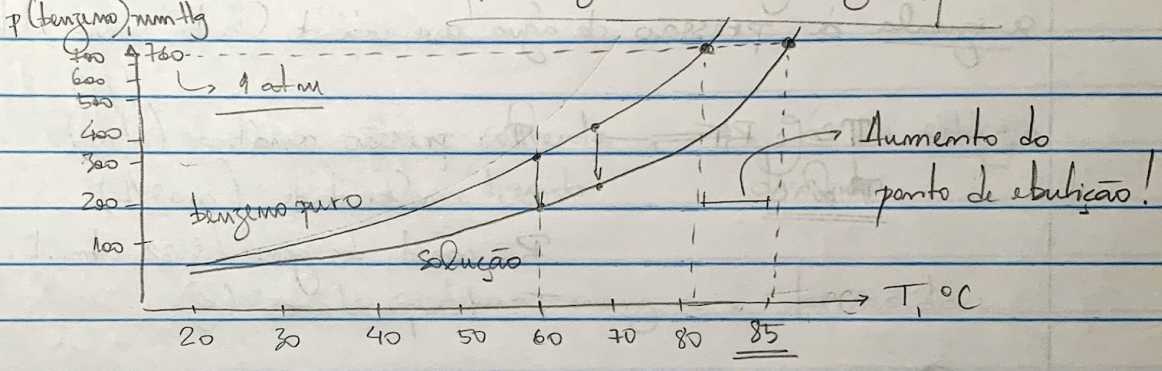
Dissolução de 0,2 mol de um soluto em 100 g de benzeno:

$$n(\text{benzeno}) = \frac{100\ g}{78\ g/mol} = 1{,}28\ mol$$

$$x(\text{benzeno}) = \frac{1{,}28}{1{,}28 + 0{,}2} = 0{,}865$$

$$\therefore\ p(\text{benzeno}) = x(\text{benzeno}) \times p^{\circ}(\text{benzeno}) = (0{,}865) \times (400) = 346\ mmHg\ (60^{\circ}C)$$

$\Longrightarrow$ Em uma dada T, $p(\text{benzeno}) < p^{\circ}(\text{benzeno})$:



* Motor do carro e radiador: água ferve acima dos 100 °C!

$\Longrightarrow$ $\Delta T_{pe} = K_{pe} \times b$ $\longrightarrow$ ΔT_{pe}: variação da T_{eb}
K_{pe}: constante tabelada (>0)
b: molalidade do soluto

6.3 Abaixamento do ponto de fusão

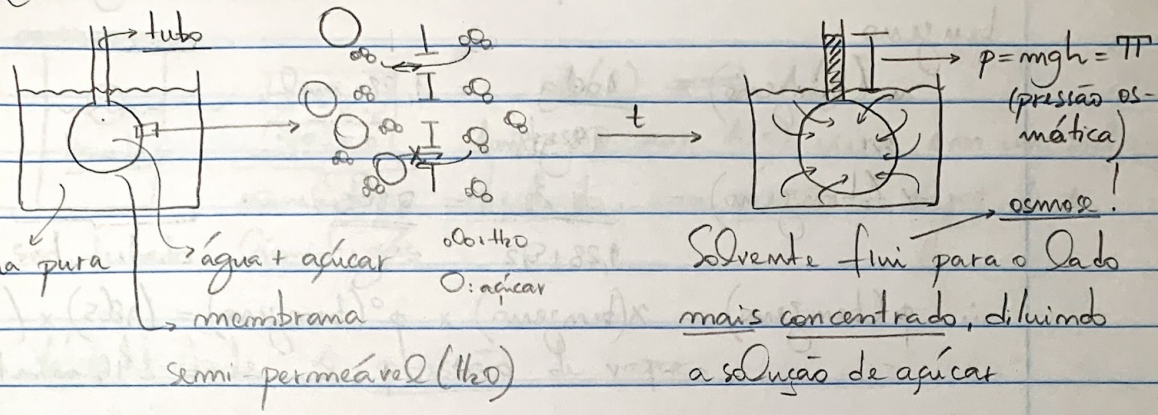
$$\Delta T_{pf} = K_{pf} \times b$$ $\longrightarrow$ ΔT_{pf}: variação da $T_{fusão}$
K_{pf}: constante tabelada (<0)
b: molalidade do soluto

ΔT_{pf} e b são inversamente proporcionais!

* É feito mais pronunciado que ΔT_{pe}
* Sal no gelo e árvores no inverno

6.4 Pressão osmótica

ex.:



Solvente flui para o lado mais concentrado, diluindo a solução de açúcar

Sistema atinge o equilíbrio quando a pressão osmótica se iguala à pressão da água que sai do lado mais diluído

$\Pi = cRT$ → Π: pressão osmática (atm)
$\Pi \propto c$ c: molaridade (mol/L)
R: const. dos gases (0,082 atm.L.mol^{-1}.K^{-1})
T: temperatura (K)

∴ Quanto mais concentrada a solução de um lado da membrana, maior o fluxo de solvente para esse lado através de uma membrana semi-permeável.

* Hidratação c/ solução salina (99%)