Pró-Ensino

De Físico-Química

Campus São Mateus
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Pró-Ensino

UNIDADE 3

MISTURAS SIMPLES

2024

Físico-Química

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PRÓ-ENSINO DE FÍSICO-QUÍMICA

UNIDADE 3

Misturas simples

Aluna do curso de Farmácia:
Jéssica Giacomin Suprani

São Mateus, ES
2024

Sumário

INTRODUÇÃO 3
1 DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA DE MISTURAS 4
1.1 Medidas de concentração 4
1.2 Propriedades parciais molares 6
1.3 Formação espontânea de misturas 10
1.4 Soluções ideais 11
1.5 Soluções diluídas ideais 14
1.6 Soluções reais 17
2 PROPRIEDADES COLIGATIVAS 19
2.1 Elevação ebulioscópica 19
2.2 Abaixamento crioscópico 22
2.3 Osmose 26
REFERÊNCIAS 29

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

INTRODUÇÃO

Como bem sabemos, a área da farmácia é ampla e sua relação com a físico-química é abrangente, assim, a termodinâmica e sua conexão com a físico-química é de extrema relevância. O estudo das leis que regem o comportamento dos sistemas termodinâmicos não apenas nos permite entender fenômenos naturais como a conversão de energia, mas também tem aplicação prática em inúmeras situações do nosso dia a dia. Um dos exemplos mais claros dessa relação é a compreensão do funcionamento dos motores a combustão, presentes em veículos automotores e em diversas indústrias. A termodinâmica é essencial para entender como ocorre a expansão dos gases no interior dos cilindros, gerando movimento mecânico que impulsiona o veículo ou executa determinado trabalho industrial. Na área da saúde, a termodinâmica também desempenha um papel importante, onde, a regulação da temperatura corporal se apresenta como um processo termodinâmico complexo e vital para o bom funcionamento do organismo. O conhecimento desses processos ajuda a entender como nosso corpo reage a mudanças de temperatura e como podemos auxiliar o tratamento de condições médicas relacionadas, como a hipotermia ou hipertermia. Além disso, em ambientes hospitalares, o controle adequado da temperatura é essencial para garantir o armazenamento seguro de medicamentos e produtos biológicos termossensíveis. A aplicação dos princípios termodinâmicos estende-se também à indústria farmacêutica, especialmente no desenvolvimento e fabricação de medicamentos. A síntese química de fármacos muitas vezes envolve reações exotérmicas ou endotérmicas, e o conhecimento dos processos termodinâmicos é crucial para otimizar os rendimentos e reduzir custos na produção.

Para mais informações a respeito da físico-química na área farmacêutica, recomendamos a leitura do livro “Físico-química aplicada à farmácia” escrito por Helson Moreira da Costa.

Boa leitura!

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

1 DESCRIÇÃO TERMODINÂMICA DE MISTURAS

Primeiramente, devemos estar aptos a descrever o que é uma solução, sendo esta um sistema de única fase com mais de um componente, ou seja, o que ocorre é uma mistura de várias moléculas químicas sem que ocorra reações químicas. É válido ressaltar ainda que existem soluções nos três estados físicos: gasosas, líquidas e sólidas, sendo que o constituinte presente em maior proporção recebe a denominação de solvente e os demais, solutos. Ao fim desta unidade, vocês serão capazes de definir a composição da mistura e suas formas de concentração bem como suas propriedades e sua influência no sistema.

1.1 Medidas de concentração

Existem diferentes formas de se expressar a concentração química, sendo as principais: Fração molar, Concentração molar, Concentração em massa e Molalidade. A seguir, veremos cada uma delas.

A fração molar é expressa por:

$$x_j = \frac{n_j}{n}$$

Se temos uma mistura binária, ou seja, com dois componentes teremos:

$$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b}$$

$$x_b = \frac{n_b}{n_a + n_b}$$

Sendo que a soma das frações molares será igual a 1. Em que, se apenas A está presente x_a = 1 e x_b=0. quando somente B está presente x_b = 1 e x_a=0.

$$1 = x_a + x_b$$

Onde:

n_a= Número de mols do soluto a;

n_b = Número de mols do soluto b;

x_a= Fração molar do soluto a;

x_b= Fração molar do soluto b.

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

A concentração molar, ou molaridade de uma solução, como o próprio nome já diz, utiliza o número de mols em determinado volume para o cálculo de concentração, assim:

$$[J] = \frac{n_j}{V}$$

Onde:

[J] = Concentração molar do soluto J;

n_j= Número de mols do soluto (lembrando que o número de mols é obtido da razão massa/massa molar do soluto);

V= Volume da solução (expresso em L ou dm^3, lembrando que 1L = $1dm^3$).

A concentração em massa, se diferencia da concentração molar, pois utiliza apenas a massa do soluto e volume do solvente, assim temos:

$$c(massa) = \frac{m_j}{V}$$

Onde:

c (massa) = Concentração em massa;

m_j = massa do soluto (expressa em gramas ou quilogramas);

V= Volume da solução (expresso em L ou dm^3, lembrando que 1L = $1dm^3$).

As duas equações se inter relacionam, pois:

$$[J] = \frac{n_j}{V} \; \square \; V = \frac{n_j}{[J]}$$

$$c(massa) = \frac{m_j}{V} \square c(massa) = m_j \; x \; \frac{[J]}{nj}$$

Sabendo que:

$nj = \frac{m}{MM}$, logo:

$MM = \frac{m}{nj}$, assim, substituindo:

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

$$c(massa) = \frac{[J]}{MM}$$

Podemos expressar a concentração também como a molalidade. A molalidade (b) é obtida pelo quociente do número de mols do soluto pela massa (kg) de solvente. Logo:

$$b_j = \frac{n_j}{m_{solvente}}$$

Onde:

b_j = Molalidade;

n_j = número de mols do soluto;

$m_{solvente}$= Massa de solvente (expresso em Kg).

PARA FIXAR

1. Considere um xarope de glicose ($C_6H_{12}O_6$) feito pela diluição de 60g de glicose em 200mL.

a) Qual a molaridade do xarope?

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, clique aqui!

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, clique aqui!

1.2 Propriedades parciais molares

Representa a contribuição, por mol, que uma substância dá para uma propriedade total da mistura. A mais importante grandeza parcial molar é a energia de Gibbs parcial molar de uma substância J (G_j). Considere uma dada composição para uma mistura de duas substâncias A e B. A energia de Gibbs total da mistura pode ser calculada pela equação:

$$G = n_a G_a + n_b G_b$$

Onde:

n_a= Número de mols do soluto a;

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

n_b = Número de mols do soluto b;

G_a= Energia de Gibbs molar do soluto a;

G_b= Energia de Gibbs molar do soluto b.

A energia de Gibbs parcial molar neste tópico será chamada de potencial químico, μ (mi). O potencial químico μ_J mede a capacidade de J produzir transformações físicas e químicas. Uma substância com um elevado valor de potencial químico tem uma grande capacidade de impulsionar uma reação ou outro processo físico qualquer. Assim:

$$\mu = n_a \mu_a + n_b \mu_b$$

Onde:

n_a= Número de mols do soluto a;

n_b = Número de mols do soluto b;

μ_a= Potencial químico do soluto a na mistura;

μ_b= Potencial químico do soluto b na mistura.

Logo, para mostrar a variação do potencial químico de uma substância com a composição da mistura partimos de:

$$G_m\left(P_f\right) = G_m\left(P_i\right) + RT\ ln\ ln\ \frac{P_f}{P_i}$$

Esta equação nos mostra a variação de energia de Gibbs molar como sendo dependente da pressão em gases perfeitos, se considerarmos $P_f = p$, como pressão de interesse do estudo e $P_i = P^0$, como sendo a pressão de 1 bar (condição padrão), podemos escrever:

$$G_m\left(p\right) = G_m^0 + RT\ ln\ ln\ \frac{p}{p^0}$$

Logo, se considerarmos uma mistura de gases perfeitos, onde o gás J, apresenta pressão parcial p_j, o potencial químico de cada componente é dado por:

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT\ ln\ ln\ \frac{p_j}{p^0}$$

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

Nesta expressão, μ_j é o potencial químico padrão do gás J, que é idêntico à sua energia de Gibbs molar padrão. Adotando que: $\frac{p_j}{p^0} = p_j$:

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT\ ln\ ln\ p_j$$

Onde:

μ_j= Potencial químico do gás J;

μ_j^0= Potencial químico do gás J em condição padrão;

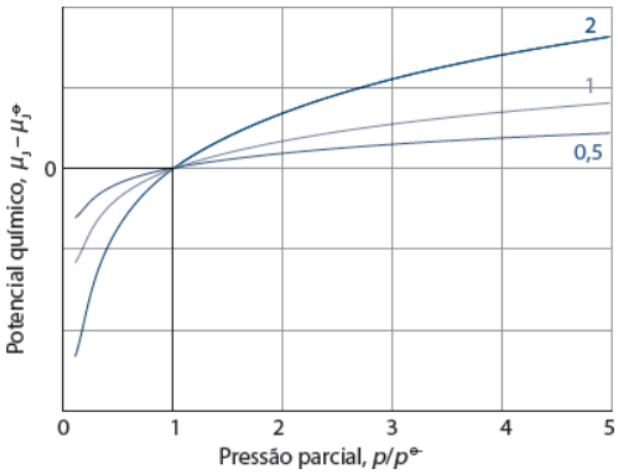
R = Constante dos gases;

T = Temperatura em Kelvin;

p_j = Pressão parcial.

Observe que as grandezas de potencial químico e pressão são diretamente proporcionais, logo, se ocorre aumento da pressão, o potencial químico do gás se eleva como demonstrado na Figura 1.Observe que o potencial químico aumenta com a pressão e, para dada pressão, aumenta com a temperatura

Figura 1 – Variação do potencial químico com a pressão parcial de um gás perfeito em três temperaturas distintas.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6°ed

Conforme já falado anteriormente, o potencial químico impulsiona as transformações, assim é certo dizer que o sistema estará em equilíbrio quando temos a mesma força de impulso pelos componentes presentes.

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

PARA FIXAR

2. Supondo que a pressão parcial de um gás perfeito caia de 1,00 bar a 0,30 bar, quando o gás é consumido numa reação a 10ºC. Qual é a variação de potencial químico da substância?

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, clique aqui!

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, clique aqui!

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

1.3 Formação espontânea de misturas

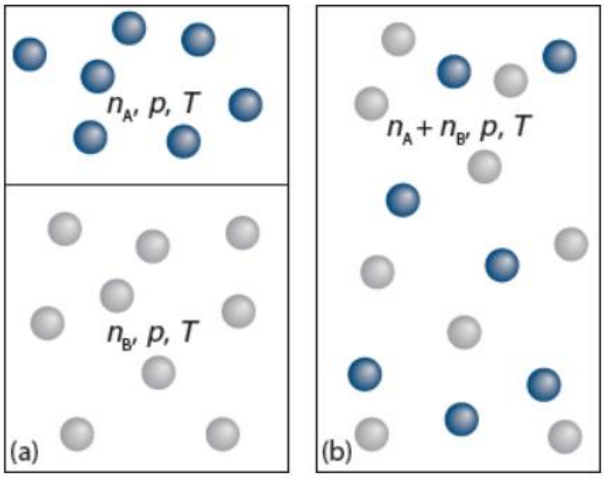
Sabemos que os gases são capazes de se misturar espontaneamente, Figura 2. Entretanto, termodinamicamente devemos provar que ΔG < 0, em condições constantes de temperatura e pressão. Assim, pode-se deduzir que:

$$\Delta G = nRT\,(x_a ln\, x_a + x_b ln\, x_b)$$

Lembrando que n = n_a + n_b e que x_a e x_b são as frações molares dos solutos. Sabemos que a soma das frações molares tem que ser igual a 1, assim podemos concluir que tanto x_a quanto x_b são menores que 1. De tal forma que matematicamente: ln x_a e ln x_b < 1, o que diretamente nos dá um ΔG < 0, configurando uma mistura espontânea de gases perfeitos.

Observando a Figura 2, as moléculas não interagem; logo, a entalpia de mistura é zero. Entretanto, como o estado final é mais desordenado que o estado inicial, há um aumento de entropia.

Figura 2 - Os estados (a) inicial e (b) final de um sistema em que dois gases perfeitos se misturam.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6°ed.

E como podemos provar o aumento da entropia observado? É simples, lembre-se que estudamos que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Note também que as misturas são espontâneas sem ocorrência de reações, logo ΔH = 0 e T é constante, ou seja:

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

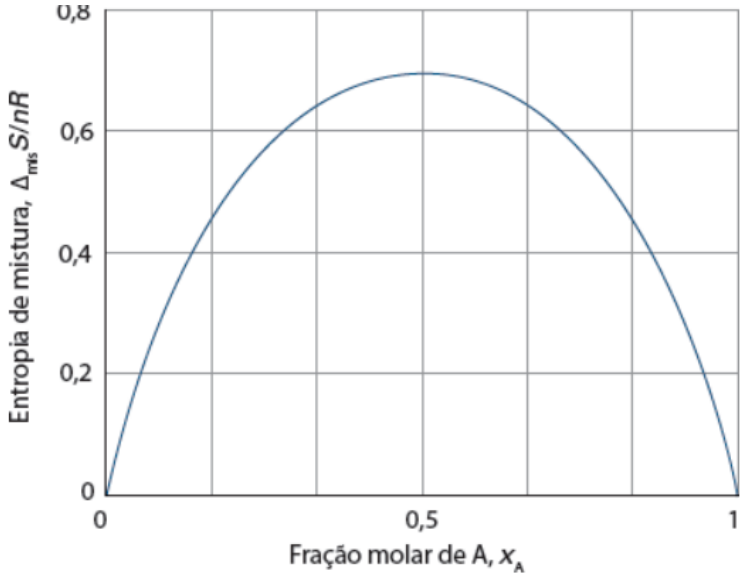
$$\Delta G = -\Delta S$$

Assim:

$$\Delta S = -nR\,(x_a\ ln\ ln\ x_a + x_b\ ln\ ln\ x_b)$$

A entropia das vizinhanças não é alterada, porque a entalpia do sistema é constante, de forma que nenhuma energia sob a forma de calor escapa para as vizinhanças. Segue-se que esse aumento na entropia do sistema é a força da mistura. Observe na Figura 3.

Figura 3 - A variação da entropia de mistura com a composição para dois gases perfeitos sob temperatura e pressão constantes.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6°ed.

1.4 Soluções ideais

Em química, estamos interessados tanto em líquidos como em gases. Assim, precisamos de uma expressão para o potencial químico de uma substância em uma solução líquida. No que se segue usaremos a seguinte notação:

- J representa uma substância em geral;
- A representa um solvente;
- B representa um soluto.

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

Podemos prever que o potencial químico de uma espécie deve aumentar com a concentração, pois quanto maior a concentração maior força de impulso químico na mistura.

A expressão para o potencial químico de um soluto é derivada hoje do trabalho realizado pelo químico francês François Marie Raoult (1830- 1901), que passou a maior parte da vida medindo a pressão de vapor de soluções e estabeleceu o que hoje se conhece como lei de Raoult:

“A pressão parcial de vapor de uma substância em uma mistura é proporcional à sua fração molar na solução e à sua pressão de vapor quando pura”.

$$p_j = x_j \, . \, p_j *$$

Nesta expressão, p_j^* é a pressão de vapor da substância pura.

Você sabia?

François-Marie Raoult (1830 – 1901)

Químico e físico francês de origem modesta, conseguiu, com muito sacrifício em termos financeiros, se doutorar em Paris, com uma tese sobre "As Forças Eletromotrizes das Células Voltaicas", e quatro anos depois, em 1870, obteve a cadeira de química em Grenoble, onde passou o resto de sua vida em constante trabalho no ensino e pesquisa durante um período de 31 anos. Em 1882, elaborou a Lei de Raoult, segundo a qual a pressão parcial do solvente sobre uma solução é dada pelo produto da pressão de vapor do solvente puro pela fração molar do solvente na solução. Em 1889, ele foi eleito reitor da faculdade, e foi reeleito para este importante cargo quatro vezes. Raoult foi capaz de descobrir de forma independente as leis de Faraday e Ohm; ele começou a fazer experiências com a passagem de eletricidade por soluções antes de ter adquirido qualquer conhecimento real do que já havia sido alcançado. Ao mencionar o fato a seus amigos cientistas em Paris, ele soube, para sua grande decepção, que suas descobertas foram antecipadas; A maior parte do aparato de pesquisa de Raoult foi construída com suas próprias mãos; sendo mais dado à experimentação do que à evolução de teorias. A vasta massa de evidências que ele acumulou em relação à redução dos pontos de congelamento e das pressões de vapor de solventes pela presença de substâncias dissolvidas tornou possível para Van't Hoff e Arrhenius tirar as importantes deduções relativas à conexão desses fenômenos com a pressão osmótica e com a teoria iônica. Em 1895, recebeu o prêmio bienal do Instituto da França; Raoult passou seus longos anos, não como um homem ambicioso, mas com um homem contente em seu trabalho, feliz em evoluir o aprendizado de muitos e o crescimento de grandes instituições.

Saiba mais em: https://www.nature.com/articles/064017a0#preview

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

A origem molecular da lei de Raoult é o efeito do soluto na entropia da solução. Sabemos que no solvente puro, as moléculas têm certa desordem já prevista e, consequentemente, uma entropia correspondente; onde a pressão de vapor representa, a tendência em alcançar uma entropia maior. Se um soluto está presente, a solução tem uma desordem maior que a do solvente puro. Como a entropia da solução é maior que a do solvente puro, a solução apresenta menor tendência de aumento entrópico pela vaporização do solvente. Assim, conclui-se que a pressão de vapor do solvente na solução é menor que a do solvente puro. É importante destacar também que o abaixamento da pressão de vapor depende apenas da quantidade dos solutos (em mol), mas não da sua natureza.

As misturas que obedecem a Lei de Raoult em um intervalo x_J de 0 a 1 são as denominadas soluções ideais. Entretanto, é válido ressaltar que a lei é mais confiável quando os componentes da mistura têm formas moleculares semelhantes e são mantidos na fase líquida por forças intermoleculares de natureza e intensidade semelhantes. Quando temos misturas entre compostos estruturalmente diferentes, estamos lidando com soluções não ideais.

Hipoteticamente, podemos considerar as soluções ideais, entretanto nenhuma mistura é perfeitamente ideal e as misturas reais apresentam desvios da lei de Raoult. Contudo, os desvios são pequenos para o componente da mistura que está em grande excesso (o solvente) e se tornam menores à medida que a concentração do soluto diminui. Podemos, então, aceitar a validade da lei de Raoult para o solvente quando a solução é muito diluída.

A importância teórica da lei de Raoult é que, como relaciona a pressão de vapor com a composição, e como sabemos relacionar a pressão com o potencial químico, podemos usá-la para relacionar o potencial químico com a composição de uma solução:

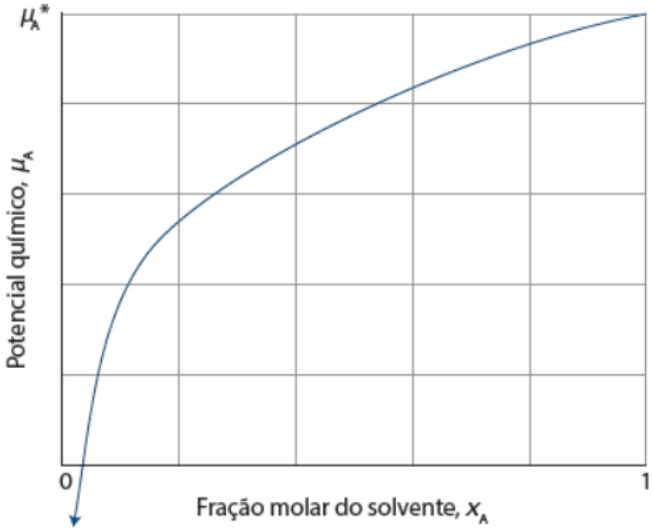
$$\mu_a = \mu_a^* + RT\ ln\ ln\ x_a$$

Onde μ_{a^*} é o potencial químico de A puro. Essa expressão é válida em toda a faixa de concentração de qualquer componente de uma solução ideal binária. É válida para o solvente de uma solução real se sua concentração se aproximar do solvente puro.

- Como $x_a < 1$ implica que $\ln x_a < 0$, o potencial químico do solvente é menor em uma solução do que quando está puro (quando $x_a = 1$). Observe na Figura 4.

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

Figura 4- Variação do potencial químico do solvente com a composição da solução.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6°ed.

- No equilíbrio, o potencial químico da substância no estado vapor é idêntico ao seu potencial no estado líquido.

PARA FIXAR

3. Uma solução ideal é formada por dois líquidos A e B. A 25 °C, as pressões de vapor dos líquidos A e B puros são 60 Torr e 80 Torr, respectivamente. Calcule a composição do vapor no equilíbrio com uma solução com 40% mols de A nessa temperatura.

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, clique aqui!

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, clique aqui!

1.5 Soluções diluídas ideais

A lei de Raoult pouco descreve sobre pressão de vapor do soluto B, pois um soluto em uma solução diluída está longe de estar puro. Em uma solução diluída, cada molécula

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

do soluto está envolvida pelo solvente quase puro, o que torna o seu ambiente químico bastante distinto daquele em que o soluto está puro.

Assim, após uma série de verificações experimentais, o químico inglês William Henry (1774-1836) propôs uma lei que se tornou a Lei de Henry que postula:

"A pressão de vapor de um soluto volátil B é proporcional à sua fração molar em uma solução". Desde que seja em baixas concentrações.

$$P_b = x_B \cdot K_b$$

Onde K_b é a constante da Lei de Henry do soluto.

Para relembrar:

- Soluções ideais: soluto e solvente obedecem a lei de Raoult;
- Soluções diluídas ideais**:** Solvente obedece a lei de Raoult e soluto obedece a Lei de Henry.

Você sabia?

William Henry (1774 - 1836)

Nascido em uma família inglesa rica de Manchester, William Henry, ainda em sua infância sofreu um grave acidente, que o acompanhou por toda a vida, através de dores crônicas vitalícias. Formado em medicina em 1807, Henry tinha fascinação pelo trabalho de vários químicos, dentre eles, Antoine Lavoisier. Foi graças a Henry, que a teoria atômica de John Dalton foi mais facilmente reconhecida e aceita no meio científico, os dois eram grandes amigos, e foi devido ao poder aquisitivo de Henry que foram gerados outros experimentos críticos para apoiar a teoria atômica. Entretanto, o foco de Henry garantiu a ele sua conquista mais famosa, hoje mundialmente conhecida, a Lei de Henry. Foi em 1824, que a sua carreira como químico chegou ao fim, voltando-se à medicina e desenvolvendo trabalhos menos reconhecidos. Em 1836, após uma dúzia de anos sem poder trabalhar no laboratório, ele tirou a própria vida.

Saiba mais em: https://www.encyclopedia.com/science/encyclopedias-almanacs-transcripts-and-maps/william-henry

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

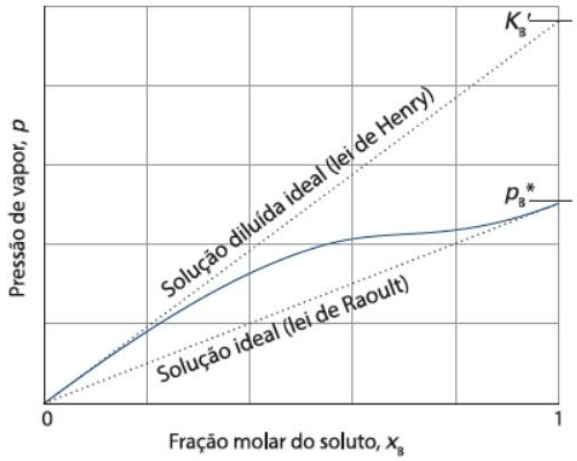
O potencial químico do soluto tem seu valor 'puro' quando está presente sozinho (x_B = 1, ln 1 = 0) e um valor menor quando dissolvido (x_B < 1, ln x_B < 0). Conclusão obtida a partir da equação:

$$\mu_b = \mu_b^* + RT\ ln\ ln\ x_b$$

A Figura 4 mostra a constante da Lei de Henry como uma característica do soluto representada como uma linha, predita pela equação $P_b = x_B \cdot K_b$, sendo tangente à curva experimental em xb=0.

Quando um componente (o solvente) está quase puro, comporta-se segundo a lei de Raoult, e tem uma pressão de vapor proporcional à sua fração molar na mistura líquida, sendo o coeficiente angular da reta a pressão de vapor do componente puro, p*. Quando a mesma substância é o componente em menor quantidade (o soluto), sua pressão de vapor continua sendo proporcional à sua fração molar, porém a constante de proporcionalidade agora é K_b.

Figura 4 - Variação da pressão com fração molar do soluto mostrando a previsão da Lei de Henry e de Raoult.



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6°ed.

PARA FIXAR

4. Qual é o valor da pressão parcial de metano necessária para se dissolver 20 mg de propano em 100 g de benzeno (Kb= 5,70 x 10^4 kPa para a Lei de Henry)?

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, clique aqui!

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, clique aqui!

Você sabia?

Inalamos cerca de 500 cm3 de ar a cada respiração. A entrada do ar é um resultado da variação no volume dos pulmões quando o diafragma sofre uma descompressão e o peito se expande, resultando numa queda de pressão de aproximadamente 100 Pa em relação à pressão atmosférica. A expiração ocorre quando o diafragma se expande e o peito se contrai, resultando numa diferença de pressão de cerca de 100 Pa acima da pressão atmosférica. O efeito das trocas gasosas entre o sangue e o ar nos alvéolos pulmonares indica que a composição do ar nos pulmões é diferente daquela da atmosfera e varia ao longo de todo o ciclo respiratório. O gás contido nos alvéolos é, na verdade, uma mistura de ar que acaba de ser inalado com ar que está para ser exalado. A concentração de oxigênio presente no sangue arterial equivale a uma pressão parcial de cerca de 40 Torr (5,3 kPa), sendo de cerca de 100 Torr (13,3 kPa) a pressão parcial do ar que acaba de ser inalado nos alvéolos pulmonares.

Se os pulmões retêm fluidos (como na pneumonia), a membrana respiratória engrossa, diminuindo grandemente a difusão, e os tecidos do corpo começam a sofrer de falta de oxigênio. O dióxido de carbono se movimenta na direção oposta, por meio dos tecidos respiratórios, mas o gradiente de pressão parcial é muito menor, correspondendo a cerca de 45 Torr (6,0 kPa) no sangue e 40 Torr (5,3 kPa) no ar em equilíbrio nos alvéolos pulmonares. Entretanto, como o dióxido de carbono é muito mais solúvel que o oxigênio nos fluidos alveolares, iguais quantidades de oxigênio e dióxido de carbono são trocadas a cada respiração.

Saiba mais em: https://www3.unicentro.br/petfisica/2023/11/22/a-fisica-do-batimento-cardiaco/

1.6 Soluções reais

A idealidade em soluções pressupõe a completa uniformidade de forças atrativas. São conhecidos muitos exemplos de pares que formam soluções, nos quais a atração “coesiva” de A para A excede a atração “adesiva” entre A e B. De modo similar, às vezes as forças atrativas entre A e B podem ser maiores que aquelas entre A e A e entre B e B. Isso pode ocorrer inclusive em líquidos que são miscíveis em todas as proporções. Tais misturas são reais ou não ideais, ou seja, elas não obedecem à lei de

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

Raoult em toda a faixa de composições. São conhecidos dois tipos de desvios da lei de Raoult:

- Desvio negativo - Quando as atrações de adesão entre moléculas de espécies diferentes excedem as atrações de coesão entre moléculas iguais menor pressão de vapor da solução do que o esperado pela lei de Raoult das soluções ideais;
- Desvio positivo - Quando as interações entre as moléculas A e B forem menores do que aquelas entre as moléculas dos constituintes puros, a presença de moléculas de B reduz a interação das moléculas de A entre si e vice-versa. Assim, a diferença de polaridades ou “pressões internas” dos constituintes resulta em maior tendência de escape de ambos os tipos de moléculas A e B maior pressão parcial de vapor dos constituintes do que o esperado pela lei de Raoult.

  Tem-se então a introdução da atividade, a_J, de uma substância, que é uma espécie de concentração efetiva e tende a ser preservada quando se abordam os sistemas reais. A atividade é verdadeira em todas as concentrações tanto para o solvente quanto para o soluto e é definida pela expressão:

$$\mu_J = \mu_J^0 + RT \cdot ln\, a_J$$

- Para soluções ideais:
  $aJ = xJ$, e a atividade de cada componente é igual à sua fração molar.
- Para soluções diluídas ideais:
  $a_B = [B]$, e a atividade do soluto é igual ao valor numérico de sua concentração molar.
- Para soluções não ideais, escrevemos:
  Para o solvente: $a_A = \gamma_A x_A$
  Para o soluto: $a_B = \gamma_B [B]$
  Onde:
  γ (gama corresponde ao coeficiente de atividade que é dependente da composição da solução. Observe que:

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

Como o solvente se comporta mais de acordo com a lei de Raoult à medida que se torna puro, $\gamma_A \rightarrow 1$ quando $x_A \rightarrow 1$;

Como o soluto se comporta mais em acordo com a lei de Henry à medida que a solução se torna mais diluída, $\gamma_B \rightarrow 1$ quando $[B] \rightarrow 0$.

2 PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Os solutos ideais não apresentam efeitos na entalpia, mas causam desordem no sistema, ou seja, afetam a entropia modificando as propriedades físico-químicas de uma solução. Sendo que o soluto não volátil é capaz de realizar três efeitos principais na solução: elevação do ponto de ebulição, abaixamento do ponto de congelamento e origina uma pressão osmótica. É válido ressaltar que a desordem é dependente principalmente do número de partículas e não necessariamente de sua identidade química própria, logo, uma solução aquosa de mesma concentração de solutos não-eletrolíticos variados, não apresentará variação em suas propriedades coligativas, ou seja, os pontos de ebulição, congelamento e pressão osmótica.

2.1 Elevação ebulioscópica

O soluto é capaz de gerar elevação do ponto de ebulição, ΔT_b. As variações provocadas pela adição de soluto não-volátil à mistura são diretamente proporcionais à molalidade do soluto (b_B) e a sua constante ebulioscópica (K_b) dependentes da substância adicionada. Conforme demonstrado na equação a seguir:

$$\Delta T_b = k_b \, x \, b_B$$

Lembrando que:

$$b_B = \frac{n_B}{m_{solvente}}$$

Onde:

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

b_B = molalidade do soluto;

n_B = número de mols do soluto;

$m_{solvente}$ = massa do solvente em Kg.

Observe um exemplo de valores padronizados de K_b, demonstrado na figura 5.

Figura 5 - Tabela de valores padronizados de Kb

Solvente	K_b (K.Kg/mol)
Ácido acético	3,07
Água	0,51
Benzeno	2,53
Tetraclorometano	4,95

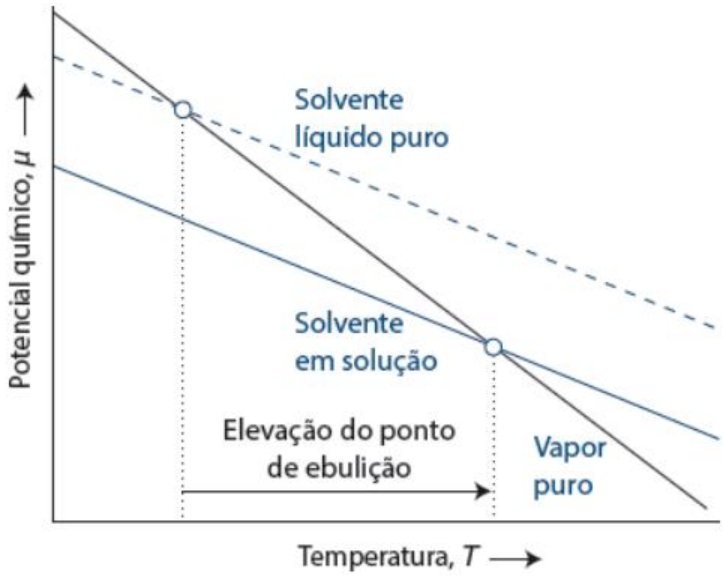
Fonte: Adaptado de ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6°ed.

Para entender a origem desses efeitos, você precisa estabelecer duas hipóteses, são elas: o soluto não está presente na fase vapor (não-volátil) e o soluto não se dissolve em sólidos. A variação obtida com a inserção do soluto, na prática, não é significativa. Por exemplo, uma solução de sacarose em água consiste em sacarose, que não é volátil, e, portanto, temos apenas vapor d'água puro. A sacarose também permanece no solvente líquido, logo o gelo se mantém puro.

A origem das propriedades coligativas é a diminuição do potencial químico do solvente pela presença do soluto. Os potenciais químicos do vapor do solvente puro diminuem com a temperatura. Onde o potencial químico do vapor fica abaixo do líquido, tem-se o ponto de ebulição do solvente puro. Um soluto diminui o potencial químico do solvente líquido, mas não altera o do vapor. Como resultado, o ponto de interseção se desloca para a direita, elevando, desse modo, o ponto de ebulição. Como demonstrado na Figura 6.

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

Figura 6 - Relação entre o potencial químico e temperatura no ponto de ebulição



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6°ed.

PARA FIXAR

5. Uma solução aquosa 0,200 mol/Kg de um fármaco resulta em elevação do ponto de ebulição de 0,100 K. Calcule a constante ebulioscópica aproximada para o solvente.

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, clique aqui!

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, clique aqui!

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

2.2 Abaixamento crioscópico

O soluto é capaz de provocar redução do ponto de congelamento, ΔT_f. As variações provocadas pela adição de soluto não-volátil à mistura são diretamente proporcionais à molalidade do soluto (b_B) e a sua constante ebulioscópica (K_f) dependentes da substância adicionada. Conforme demonstrado na equação a seguir:

$$\Delta T_f = K_f \, x \, b_B$$

Lembrando que:

$$b_B = \frac{n_B}{m_{solvente}}$$

Onde:

B_b = molalidade do soluto;

n_B = número de mols do soluto;

$m_{solvente}$ = massa do solvente em Kg.

Observe um exemplo de valores padronizados de K_f, demonstrado na figura X.

Figura 7- Tabela de valores padronizados de K_f

Solvente	K_f (K.Kg/mol)
Ácido acético	3,9
Água	1,86
Benzeno	5,12
Tetraclorometano	30

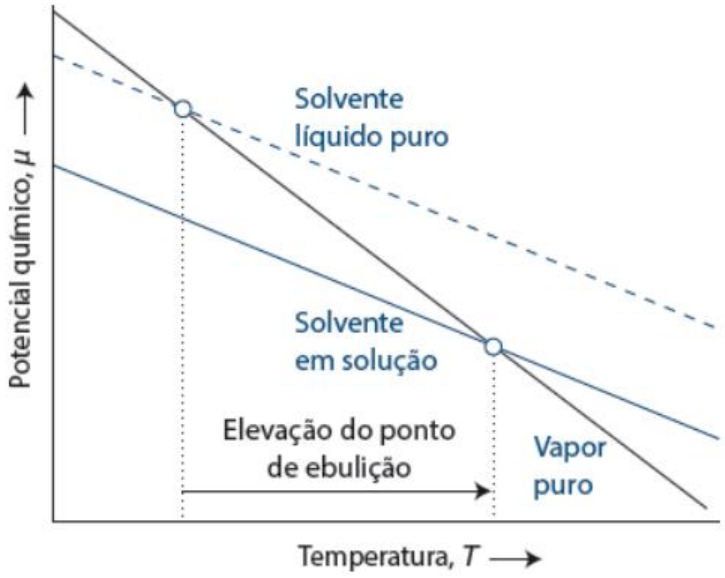
Fonte: Adaptado de ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6°ed.

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

Para entender a origem desses efeitos, você precisa estabelecer duas hipóteses, são elas: o soluto não está presente na fase vapor (não-volátil) e o soluto não se dissolve em sólidos. Uma consequência prática do abaixamento do ponto de congelamento e, portanto, do abaixamento do ponto de fusão do sólido puro, é a sua importância em química orgânica para se avaliar a pureza de uma amostra, pois qualquer impureza diminui o ponto de fusão de uma substância em relação ao seu valor aceitável.

A origem das propriedades coligativas é a diminuição do potencial químico do solvente pela presença do soluto. Os potenciais químicos do vapor do solvente puro diminuem com a temperatura. Onde o potencial químico do líquido fica acima do sólido, tem-se o ponto de congelamento do solvente puro. Um soluto diminui o potencial químico do solvente líquido, mas não altera o do sólido. Como resultado, o ponto de interseção se desloca para a esquerda, reduzindo, desse modo, o ponto de congelamento. Como demonstrado na Figura 8.

Figura 8 - Relação entre o potencial químico e temperatura no ponto de congelamento



Fonte: ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6°ed.

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

PARA FIXAR

6. Estimar o abaixamento crioscópico da solução preparada pela dissolução de 15,0 g de sacarose em 100 g de água (Kf= 1,86 K kg/mol e MMsacarose = 342g/mol).

7. Calcule a variação do ponto de congelamento de 400 cm3 de água, a qual foi adicionado 2g de cloreto de sódio (MM=58g/mol). Considere d= 1g/mL e Kf= 1,86 K.kg/mol.

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, clique aqui!

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, clique aqui!

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

Você sabia?

Apesar do cenário desfavorável que a formação de gelo dentro da célula pode causar a qualquer forma de vida, existem inúmeros exemplos de seres vivos que têm seu habitat com temperaturas muito inferiores ao ponto de congelamento da água, como os peixes que habitam as águas dos oceanos Ártico e Antártico, por exemplo. Inúmeras são as estratégias de sobrevivência desses seres. Em meados da década de 1970, foi descoberta em peixes de águas frias uma classe de proteínas, denominadas proteínas anticongelantes, com a capacidade de influenciar o crescimento de cristais de gelo por meio da interação com a sua superfície. Sabe-se hoje que existem três principais formas de interação entre as PACs e os cristais de gelo.

- Interferência no processo de nucleação, que ocorre pela ligação de algumas PACs a substâncias nucleadoras, impedindo o início do processo de formação do gelo (GRIFFITH e EWART, 1995; HASSAS ROUDSARI e GOFF, 2012). A segunda forma é por intermédio da
- Redução da temperatura de congelamento de líquidos corporais sem alterar significativamente o ponto de fusão, em uma propriedade conhecida como histerese térmica (PUDNEY et al., 2003; QIU et al., 2013).
- Inibição do processo de recristalização.
-

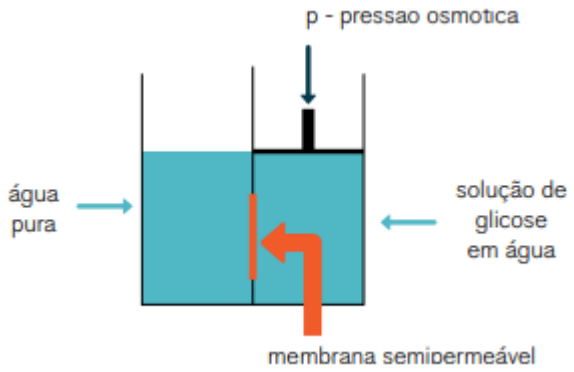
Saiba mais em: https://www.scielo.br/j/bjft/a/FqtqzmDkWBXKhhg6WtcKZst/?format=pdf&lang=pt#:~:text=Em%20meados%20da%20d%C3%A9cada%20de,denominadas%20prote%C3%ADnas%20anticongelantes%20(PACs).

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

2.3 Osmose

A passagem de um solvente puro para uma solução por meio de membrana semipermeável é denominada osmose. Esta membrana é denominada semipermeável pois não é permeável ao soluto, apenas ao solvente devido a presença de orifícios microscópicos que não permitem a passagem de moléculas maiores. A pressão osmótica (Π) é a pressão que deve ser aplicada à solução para interromper o fluxo de entrada do solvente. A pressão que se opõe à passagem do solvente para dentro da solução se origina da pressão hidrostática da coluna de solução que a própria osmose produz. O equilíbrio é atingido quando a pressão descendente, exercida pela coluna de solução, se iguala à pressão osmótica ascendente. Uma complicação desse sistema é que a entrada do solvente na solução leva à sua diluição. Observe na Figura 9.

Figura 9 - Processo de osmose



Fonte: COSTA, H. M. D. **Físico-Química Aplicada à Farmácia**. 1° ed.

A pressão osmótica de uma solução é proporcional à concentração do soluto. Na realidade, a expressão da pressão osmótica de uma solução ideal, denominada equação de van't Hoff, tem uma semelhança estranha com a expressão da pressão de um gás perfeito. Observe a seguir.

$$\Pi V = n_B \, x \, Rx \, T$$

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

Onde:

Π = Pressão osmótica;

V = Volume da solução;

n_B = Número de mols do soluto;

R = Constante de gases ideias;

T = Temperatura em Kelvin.

Sabendo que:

$$[B] = \frac{n_B}{V}$$

Temos que, de forma simplificada:

$$\Pi = [B]\ x\ Rx\ T$$

A osmose ajuda as células biológicas a manter suas estruturas. As membranas celulares são semipermeáveis impedindo a passagem dos biopolímeros produzidos dentro da célula. A diferença de concentração de solutos dentro e fora da célula dá origem a uma pressão osmótica, e a água passa para a solução mais concentrada, no interior da célula, carregando pequenas moléculas nutrientes. Isso pode ser evidenciado por exemplo com hemácias em diferentes soluções, conforme demonstrado na Figura 10.

Figura 10 - Relação entre estrutura celular e osmose

Fonte: COSTA, H. M. D. **Físico-Química Aplicada à Farmácia**. 1° ed.

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

- Em solução isotônica: a hemácia mantém sua estrutura.
- Em solução hipotônica: a hemácia incha, devido à entrada de água.
- Em solução hipertônica: a hemácia encolhe até a desidratação, pois ocorre perda de água.

PARA FIXAR

8. Calcular a pressão osmótica (π) de uma solução 40 g de glicose em 1000 mL de água. Considere a temperatura de 27°C. Dado que MMglicose = 180g/mol.

Para acessar a resolução dos exercícios dessa e de outras apostilas, clique aqui!

Para auxiliar os seus estudos, você pode acessar nossos mapas mentais, para esse conteúdo, clique aqui!

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0

REFERÊNCIAS

ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **Físico-Química**: Fundamentos. 6. ed. Rio de Janeiro: gen/LTC, 2009. p. 13-35.

COSTA, H. M. D. **Físico-Química Aplicada à Farmácia**. 1. ed. Rio de Janeiro: SESES, 2018.

FLORENCE, Alexander T.; ATWOOD, David. **Princípios Físico-Químicos em Farmácia**. 2. ed. São Paulo: Pharmabooks, 2011.

NETZ, Paulo A.; ORTEGA, George G. **Fundamentos de Físico-Química**: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas. 1. ed. Porto Alegre: ARTMED, 2002.

Pró-Ensino de Físico-Química UFES-CEUNES © 2023 by Equipe do Pró-Ensino de Físico-Química is licensed under CC BY-NC-SA 4.0