

$$\begin{aligned}
R &= 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} & 1 \text{ bar} &= 10^5 \text{ Pa} & 1 \text{ atm} &= 1.01 \text{ bar} & 1 \text{ MPa} &= 10 \text{ bar} \\
H &= U + PV & A &= U - TS & G &= H - TS & dG &= -SdT + VdP & \alpha_p &= (1/V) (\partial V/\partial T)_p & \kappa_T &= -(1/V) (\partial V/\partial P)_T \\
(\partial H/\partial P)_T &= V - T (\partial V/\partial T)_p = V(1 - \alpha_p T) & \mu_{JT} &= (\partial T/\partial P)_H & pV^\gamma &= \text{cte. (gás perfeito, processo adiabático reversível, } C_p \text{ e } C_v \text{ constantes)} & dP/dT &= \Delta H_m/(T\Delta V_m) & \Pi &= -(RT/V_{m,A}^*) \ln x_A \\
\Pi &= RT [i] \text{ (sol. diluída)} & \ln x_A &= (\Delta_{fus,A}H/R)(1/T_{fus,A} - 1/T_{fus}) & \Delta_{fus}T &= K_{fusA} m_i \\
K_{fusA} &= M_A R T_{fusA}^2 / \Delta_{fusA}H \text{ (} M_A \text{ em kg mol}^{-1} \text{)} & \ln x_A &= (-\Delta_{vap,A}H/R)(1/T_{vap,A} - 1/T_{vap}) \\
\Delta_{vap}T &= K_{vapA} m_i & K_{vapA} &= M_A R T_{vapA}^2 / \Delta_{vapA}H \text{ (} M_A \text{ em kg mol}^{-1} \text{)}
\end{aligned}$$

26. Dissolvem-se 82.7 mg de um soluto pouco volátil em 100.0 cm<sup>3</sup> de água. A 25 °C, a pressão osmótica desta solução é de 0.111 bar. Calcule a massa molar do soluto. Calcule também  $\Delta_{fus}T$  para esta solução, fazendo  $K_{fus, \text{água}} = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$  e  $\rho_{\text{água}} = 1 \text{ g cm}^{-3}$ . Comente o resultado.

$$\Pi = RT [i] \text{ (sol. diluída)}$$

$$0.111 \text{ bar} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \times [i]$$

$$[i] = 4.480 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

Vamos agora relacionar a concentração de  $i$  em mol por unidade de volume com a concentração de  $i$  em massa por unidade de volume.

$$82.7 \text{ mg} = 0.0827 \text{ g}$$

Em 100 cm<sup>3</sup> de água há 0.0827 g de  $i$ . Numa solução diluída, pode tomar-se o volume do solvente como o volume da solução. Logo, em 1 dm<sup>3</sup> de solvente/solução, há 0.827 g de  $i$ .

Então:

$$\text{massa molar de } i = 0.827 / 4.480 \times 10^{-3} = 184.6 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\Delta_{fus}T = K_{fusA} m_i = 1.86 m_i$$

Temos  $4.480 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de soluto em 1 dm<sup>3</sup> solvente, ou seja, em 1000 g solvente (pois  $\rho_{\text{água}} = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ), o que é 1 kg de solvente. Logo:

$$m_i = 4.480 \times 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\Delta_{fus}T = K_{fusA} m_i = 1.86 \times 4.480 \times 10^{-3} = 0.01 \text{ °C} (= 0.01 \text{ K; } 1 \text{ °C} = 1 \text{ K})$$

Como se verifica, a pressão osmótica é mais sensível à concentração do soluto do que a depressão crioscópica.

.....

Forma alternativa de calcular a concentração molar de  $i$ , utilizando a expressão  $\Pi = -(RT/V_{m,A}^*) \ln x_A$

$$V_{m,A}^* = (1/\rho_A) \times M_A = (1/1) \times 18 = 18.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$0.111 = -(0.08314 \times 303.15/0.018) \times \ln x_A$$

$$\ln x_A = -8.06 \times 10^{-5}$$

$$x_A = 0.99992$$

$$x_i = 1 - 0.99992 = 0.00008$$

Temos realmente uma solução muito diluída, pelo que a utilização da expressão  $\Pi = RT [i]$  foi apropriada.

Como podemos passar da fracção molar de i para a concentração molar de i?

1 mol solução ----- 0.99992 mol A ----- 0.00008 mol i

1 mol solução ----- 0.99992 mol x 18 g mol<sup>-1</sup> ≈ 18 g A ----- 0.00008 mol i

1 mol solução ----- 18 cm<sup>3</sup> A (usar ρ<sub>A</sub>) ----- 0.00008 mol i

1 mol solução ----- 18 cm<sup>3</sup> solução (solução está muito diluída) ----- 0.00008 mol i

18 cm<sup>3</sup> solução ----- 0.00008 mol i

1 dm<sup>3</sup> solução (1000 cm<sup>3</sup>) ----- X

X = 4.480x10<sup>-3</sup> mol

Logo,

[ i ] = 4.480x10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup>

Como poderíamos passar da fracção molar de i para a molalidade de i?

1 mol solução ----- 0.99992 mol A ----- 0.00008 mol i

1 mol solução ----- 0.99992 mol x 18 g mol<sup>-1</sup> ≈ 18 g A ----- 0.00008 mol i

m<sub>i</sub> = 0.00008 mol i / 0.018 kg A = 4.480x10<sup>-3</sup> mol kg<sup>-1</sup>