

Introdução à Química-Física

Propriedades Coligativas de Soluções de Não-Electrólitos

Propriedades coligativas (ou **propriedades colectivas**) são propriedades que dependem apenas do **número** de partículas do soluto em solução e não da **natureza** dessas partículas.

$$P_1 = X_1 P_1^0$$

Lei de Raoult

P_1^0 = pressão de vapor do solvente **puro**

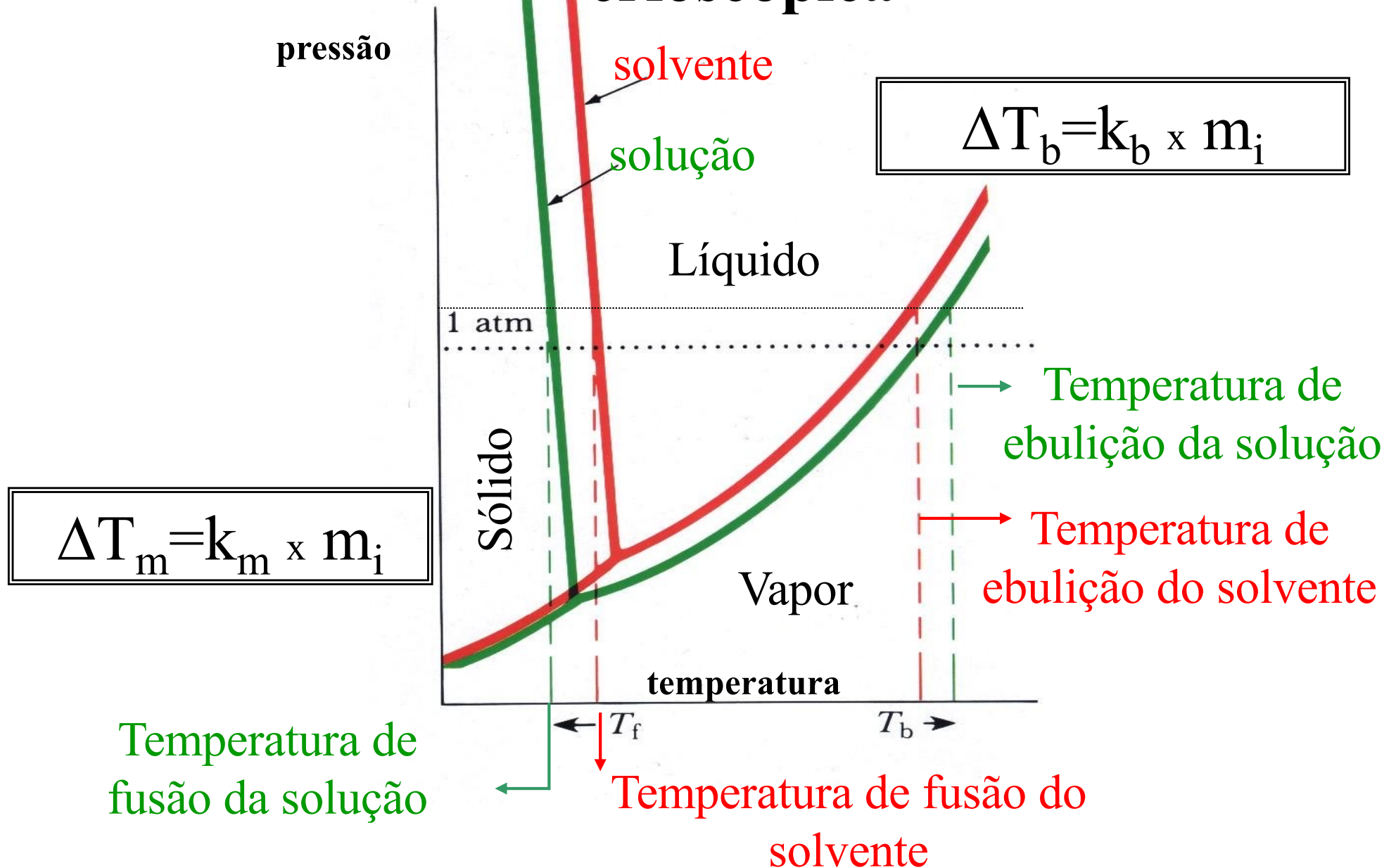
X_1 = fracção molar do solvente

Se a solução contiver apenas um soluto:

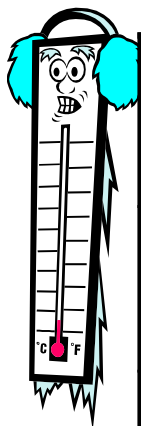
$$X_1 = 1 - X_2$$

X_2 = fracção molar do soluto

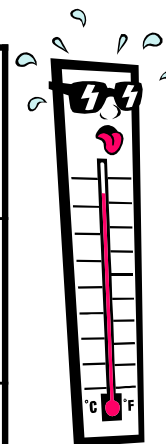
Elevação ebulioscópica e depressão crioscópica



Elevação ebulioscópica e depressão crioscópica



Solvente	T_f (°C)	k_f (°Cm ⁻¹)	T_b (°C)	k_b (°Cm ⁻¹)
Água	0	1.86	100.0	0.52
Benzeno	5.5	5.12	80.1	2.53
Etanol	-117.3	1.99	78.4	1.22
Ácido acético	16.6	3.90	117.9	2.93
Ciclo-hexano	6.6	20.0	80.7	2.79



Propriedades Coligativas de Soluções de Electrólitos

0,1 *m* de solução de NaCl \longrightarrow 0,1 *m* Na⁺ iões e 0,1 *m* Cl⁻ iões

0,1 *m* de solução de NaCl \longrightarrow 0,2 *m* iões em solução

$$\text{factor de van't Hoff } (i) = \frac{\text{N.º total de partículas na solução depois da dissolução}}{\text{N.º de unidades dissolvidas inicialmente na solução}}$$

i deve ser

não-electrólitos	1
NaCl	2
CaCl ₂	3

Propriedades Coligativas de Soluções de Electrólitos

Elevação ebulioscópica

$$\Delta T_b = i K_b m$$

Depressão crioscópica

$$\Delta T_f = i K_f m$$

Factores de van't Hoff para Soluções de Electrólitos 0,0500 M a 25°C		
Electrólito	<i>i</i> (Medido)	<i>i</i> (Calculado)
Sacarose*	1,0	1,0
HCl	1,9	2,0
NaCl	1,9	2,0
MgSO ₄	1,3	2,0
MgCl ₂	2,7	3,0
FeCl ₃	3,4	4,0

* A sacarose é um não-electrólito. Apresenta-se aqui apenas como termo de comparação.

Propriedades coligativas

Pressão osmótica

$$\Pi = RT \frac{n_2}{V} \quad \text{Solução de não electrólitos}$$

$$\Pi \approx i RT \frac{n_2}{V} \quad \text{Solução de electrólitos e } i \text{ é o número de iões gerado para a solução}$$

$$\frac{\Pi V}{n_2 RT} = 1 + B \frac{n_2}{V} + C \left(\frac{n_2}{V} \right)^2 + \dots,$$

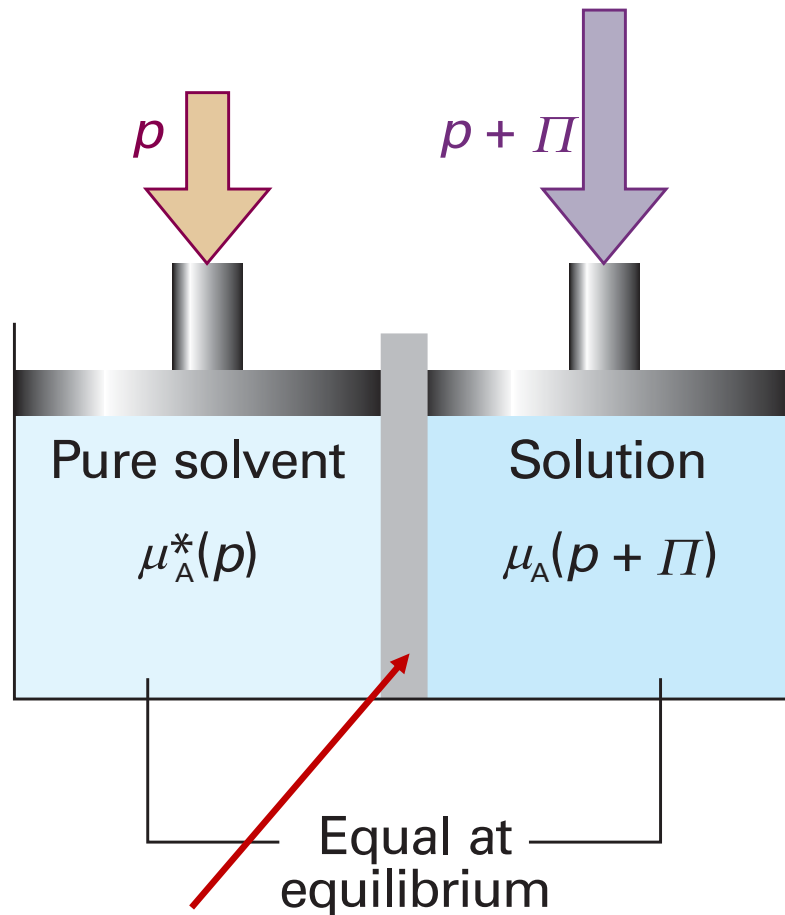
Solução de não electrólitos

$$\frac{\Pi V}{i RT n_2} = 1 + B \frac{n_2}{V} + C \left(\frac{n_2}{V} \right)^2 + \dots$$

Solução de electrólitos e i é o número de iões gerado para a solução



Osmotic pressure, Π , is the pressure that must be applied to the solution to stop the influx of solvent.



van 't Hoff equation:

$$\Pi = [B]RT$$

where $[B] = n_B/V$ is the molar concentration of the solute.

**semipermeable
membrane**



a membrane permeable to the solvent but not to the solute

The addition of 0,24 g of sulfur to 100.0 g of the solvent carbon tetrachloride lowers the solvent's freezing point by 0,28 °C. Sulfur is known to exist in molecular form. What is the molar mass and molecular formula of sulfur? (Dados: $M(S) = 32,01 \text{ g mol}^{-1}$)

The osmotic pressure due to 23,20 g of polyethylene (PE) dissolved in enough benzene to produce 100,0 mL of solution was $1,10 \times 10^{-2} \text{ atm}$, at 25 °C. Calculate the average molar mass of the polymer, which is a nonelectrolyte.

Example 5.4 *Using osmometry to determine the molar mass of a macromolecule*

The osmotic pressures of solutions of poly(vinyl chloride), PVC, in cyclohexanone at 298 K are given below. The pressures are expressed in terms of the heights of solution (of mass density $\rho = 0.980 \text{ g cm}^{-3}$) in balance with the osmotic pressure. Determine the molar mass of the polymer.

$c/(\text{g dm}^{-3})$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
h/cm	0.28	0.71	2.01	5.10	8.00

$$\frac{\Pi V}{n_2 RT} = 1 + B \frac{n_2}{V} + C \left(\frac{n_2}{V} \right)^2 + \dots,$$

$$\frac{\Pi}{C} = \frac{RT}{M} \left\{ 1 + \frac{B C}{M} + \dots \right\} \quad n_2 = m_2/M$$

$$C = m_2/V$$

$$\Pi = \rho g h \quad \text{e} \quad g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$$

$$\frac{h}{C} = \frac{RT}{\rho g M} \left\{ 1 + \frac{B C}{M} + \dots \right\}$$

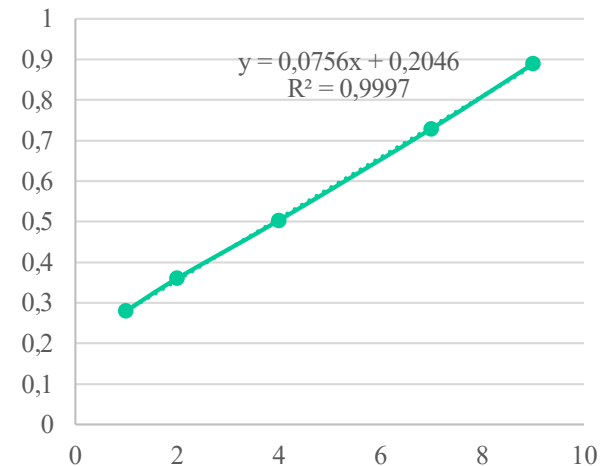
Se representarmos (h/C) ($\text{cm g}^{-1} \text{ dm}^3$) vs C (g dm^{-3}) Onde c é a concentração do polímero em g/dm^3 e M a massa molar do polímero, podemos determinar esta massa através da ordenada na origem.

$C / (\text{g dm}^{-3})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$(h/C) / (\text{cm g}^{-1} \text{ dm}^3)$	0,28	0,36	0,503	0,729	0,889

$$y = mx + b$$

$$b = RT / (\rho g M) \Leftrightarrow M = RT / (\rho g b)$$

Do gráfico $b = 0,2046 \text{ cm g}^{-1} \text{ dm}^3$



$$M = (RT / \rho g) \times 1 / (0,2046 \text{ cm g}^{-1} \text{ dm}^3)$$

$$= (8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}) / (980 \text{ kg m}^{-3} \times 9,81 \text{ m s}^{-2}) \times (1 / (2,046 \times 10^{-3} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1}))$$

$$= 1,25 \times 10^2 \text{ kg mol}^{-1}$$

Entropia, Energia de Gibbs e Equilíbrio

Energia de Gibbs

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

Factores que afectam o sinal em ΔG

ΔH	ΔS	ΔG	Example
+	+	Reaction proceeds spontaneously at high temperatures. At low temperatures, reaction is spontaneous in the reverse direction.	$2\text{HgO}(s) \longrightarrow 2\text{Hg}(l) + \text{O}_2(g)$
+	−	ΔG is always positive. Reaction is spontaneous in the reverse direction at all temperatures.	$3\text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{O}_3(g)$
−	+	ΔG is always negative. Reaction proceeds spontaneously at all temperatures.	$2\text{H}_2\text{O}_2(l) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{O}_2(g)$
−	−	Reaction proceeds spontaneously at low temperatures. At high temperatures, the reverse reaction becomes spontaneous.	$\text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g) \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(s)$

Efeito da temperatura em $\Delta_r G^\circ$

$\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$ não variam muito com a temperatura mas $\Delta_r G^\circ$ depende fortemente da temperatura.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$$

$\Delta_r G^\circ$ aumenta com T para reacções com $\Delta_r S^\circ$ negativo e diminui com T no caso de reacções com $\Delta_r S^\circ$ positivo.

As reacções químicas dão-se espontaneamente em direcção ao equilíbrio.

$\Delta_r G^\circ$ é a diferença de energias de Gibbs molares dos produtos e dos reagentes nos seus estados padrão.

$$\Delta_r G^\circ = \sum n \Delta G_m^\circ(\text{produtos}) - \sum n \Delta G_m^\circ(\text{reagentes})$$

$\Delta_r G$ é a energia de Gibbs de reacção a uma dada composição fixa da mistura reaccional.

$$\Delta_r G = \sum n \Delta G_m(\text{produtos}) - \sum n \Delta G_m(\text{reagentes})$$

Como varia $\Delta_r G$ com a composição?

$$G_m(j) = G_m^\circ(j) + RT \ln p_j$$

Como $\ln 1 = 0$, $G_m(j)$ tem o valor padrão $G_m^\circ(j)$ quando $p = 1 \text{ bar}$

Mais rigorosamente tem-se:

$$G_m(j) = G_m^\circ(j) + RT \ln a_j$$

a_j é a actividade do componente j, é a pressão parcial efectiva ou a concentração relativa a um estado padrão. Ter-se-á:

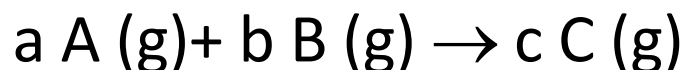
Para um gás ideal

$$G_m(j) = G_m^\circ(j) + RT \ln p_j$$

Para um soluto numa solução ideal $G_m(j) = G_m^\circ(j) + RT \ln [j]$

Para um sólido ou líquido puro, $G_m(j) = G_m^\circ(j)$

Isto é, para um sólido ou líquido puro a energia de Gibbs molar tem sempre o valor padrão, (definido a $p = 1$ bar)



$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \sum n \Delta G_m(\text{produtos}) - \sum n \Delta G_m(\text{reagentes}) \\ &= c G_m(C) - [a G_m(A) + b G_m(B)] \\ &= c [G_m^\circ(C) + RT \ln p(C)] - \\ &\quad \{ a [G_m^\circ(A) + RT \ln p(A)] + b [G_m^\circ(B) + RT \ln p(B)] \} \\ &= c G_m^\circ(C) - [a G_m^\circ(A) + b G_m^\circ(B)] + c RT \ln p(C) - \\ &\quad a RT \ln p(A) - b RT \ln p(B) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta G_r &= c G_m^{\circ}(C) - [a G_m^{\circ}(A) + b G_m^{\circ}(B)] + \\
 &c RT \ln p(C) - a RT \ln p(A) - b RT \ln p(B) = \\
 &= RT \ln [p(C)^c / p(A)^a \cdot p(B)^b]
 \end{aligned}$$

$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln [p(C)^c / p(A)^a \cdot p(B)^b]$$

A expressão com parêntesis retos é designada por **quociente de reação, Q** .

No equilíbrio $\Delta G_r = 0 \Rightarrow \mathbf{Q = K}$

K é a constante de equilíbrio e não é mais que o quociente de reação calculado para a situação em equilíbrio.

$$\mathbf{K = [p(C)^c / p(A)^a \cdot p(B)^b]_{eq}}$$

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln [p(C)^c / p(A)^a \cdot p(B)^b]$$

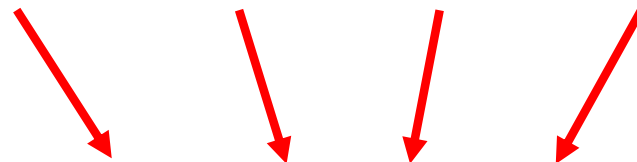
$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln K \Rightarrow \Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ$$

$$-RT \ln K = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ \Leftrightarrow \ln K = -\Delta H_r^\circ / (RT) + \Delta S_r^\circ / R$$

$$\ln K = (-\Delta H_r^\circ / R)(1/T) + \Delta S_r^\circ / R$$



$$Y = m x + b$$

E. Equilíbrio Químico

1. Considere a reacção $\text{N}_2(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3(\text{g})$. Suponha que faz reagir azoto com hidrogénio na proporção estequiométrica de 1:3, a 500 °C e 200 bar, e obtém uma fracção molar de amoníaco no equilíbrio $y_{\text{NH}_3} = 0.18$.

- a. Calcule a constante de equilíbrio da reacção a 25 °C.
- b. Quais as vantagens ou desvantagens de realizar a reacção a 500 °C?
- c. Na produção industrial de amoníaco, a reacção acima é realmente realizada a temperaturas da ordem dos 500 °C e a pressões da ordem dos 200 bar. Tente explicar porquê.

	$S^\circ_{298}/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{N}_2(\text{g})$	192.1
$\text{H}_2(\text{g})$	130.6
$\text{NH}_3(\text{g})$	192.3

7. Quando o cloreto de amónio é aquecido dissocia-se produzindo amoníaco e ácido clorídrico de acordo com a equação $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \leftrightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$. A 427 °C a pressão da mistura gasosa em equilíbrio é 6 bar mas quando se estabelece o mesmo equilíbrio a 459 °C a pressão total aumenta para 11 bar. Com base nesta informação calcule:

- a. a constante de equilíbrio para a dissociação do cloreto de amónio a cada uma das temperaturas.
- b. a variação de energia de Gibbs, $\Delta_r G^\circ$.
- c. a variação de entalpia, $\Delta_r H^\circ$.
- d. a variação de entropia, $\Delta_r S^\circ$.

Nota: Para resolver este problema admita como válidas as aproximações usuais de que a variação entálpica e entrópica associadas à reacção não variam com a temperatura e que a mistura gasosa se comporta como um gás perfeito.

Equilíbrio e lei de acção das massas



$$K_p = \frac{(p_C)^c \cdot (p_D)^d}{(p_A)^a \cdot (p_B)^b}$$

Em que as pressões parciais são as pressões parciais no equilíbrio

$$K = \frac{(a_C)^c \cdot (a_D)^d}{(a_A)^a \cdot (a_B)^b}$$

A constante de equilíbrio em termos de concentrações molares de gases

$$K_p = \frac{(p_C/p^\circ)^c \cdot (p_D/p^\circ)^d}{(p_A/p^\circ)^a \cdot (p_B/p^\circ)^b} \Leftrightarrow K_p = \frac{(n_C RT/p^\circ V)^c \cdot (n_D RT/p^\circ V)^d}{(n_A RT/p^\circ V)^a \cdot (n_B RT/p^\circ V)^b}$$

$$\Leftrightarrow K_p = \frac{(RT n_C/p^\circ V)^c \cdot (RT n_D/p^\circ V)^d}{(RT n_A/p^\circ V)^a \cdot (RT n_B/p^\circ V)^b}$$

$$\Leftrightarrow K_p = \frac{(n_C/V)^c \cdot (n_D/V)^d (RT/p^\circ)^{(c+d-a-b)}}{(n_A/V)^a \cdot (n_B/V)^b}$$

$$\Leftrightarrow K_p = \frac{(n_C/V)^c \cdot (n_D/V)^d (RT/p^\circ)^{(c+d-a-b)}}{(n_A/V)^a \cdot (n_B/V)^b}$$

$$K_p = \frac{(n_C/V)^c \cdot (n_D/V)^d (RT/p^0)^{(c+d-a-b)}}{(n_A/V)^a \cdot (n_B/V)^b}$$

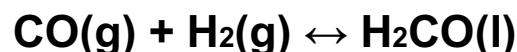
$$\Leftrightarrow K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d (RT/p^0)^{(c+d-a-b)}}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$$\Leftrightarrow K_p / (RT/p^0)^{(c+d-a-b)} = \underbrace{\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}}_{K_c} \cdot \frac{c^0 (c+d-a-b)}{c^0 (c+d-a-b)}$$

$$K_c = K_p / (RTc^0/p^0)^{(c+d-a-b)}$$

6. Sabendo que:

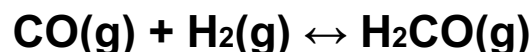
i) a variação de energia de Gibbs, $\Delta_r G^\circ$, da reacção abaixo é $28.95 \text{ kJ mol}^{-1}$ a 298 K.



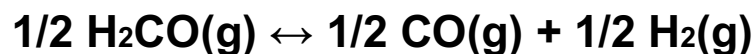
ii) e que a pressão de vapor do formaldeído a 298 K é 2 bar. (Sugestão: escreva a equação que define o equilíbrio de fases líquido-vapor do formaldeído)

a. Calcule a pressão parcial de cada gás no equilíbrio dado em **i)**, a 298 K, quando faz reagir o monóxido de carbono com hidrogénio na proporção estequiométrica 1:1.

b. Calcule a constante de equilíbrio, a 298 K, para a reacção



c. Qual o valor da constante de equilíbrio para a reacção escrita como



Nota: Para resolver a alínea **b.** utilize a sugestão dada em **ii)** e tenha presente a aditividade da função energia de Gibbs.

Considere a reacção $\text{PCl}_5 (\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ a 250 °C.

Suponha que adiciona a este sistema em equilíbrio 0.0100 mol de $\text{Cl}_2 (\text{g})$ ao reactor que tem um volume de 500 mL.

Dados: Considere que a mistura no equilíbrio inicial , a 250 °C, tem as pressões indicadas abaixo (em bar)

	$\text{PCl}_5 (\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$		
equilíbrio inicial	0.021	1.282	1.282
perturbação			+ 0.869

Como responde o sistema?



equilíbrio inicial	0.021	1.282	1.282
perturbação			+ 0.869
novo equilíbrio	0.021+x	1.282-x	2.151-x

Com as composições do
equilíbrio inicial podemos
calcular K_p a 250 °C



$$K_p = 78.3$$

novo equilíbrio	0.021+x	1.282-x	2.151-x
-----------------	---------	---------	---------

$$78.3 = \frac{(1.282-x)(2.151-x)}{(0.021+x)} \Leftrightarrow x = \frac{81.73 \pm \sqrt{(-81.73)^2 - 4 \cdot 1.11}}{2}$$

$$x = 81.7 \text{ ou } x = 0.0136$$

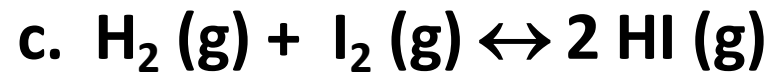
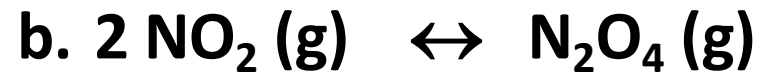
Considere a reacção $\text{PCl}_5 (\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$ a 250 °C.

Suponha que adiciona a este sistema em equilíbrio 0.0100 mol de $\text{Cl}_2 (\text{g})$ ao reactor que tem um volume de 500 mL.

Dados: Considere que a mistura no equilíbrio inicial , a 250 °C, tem as pressões indicadas abaixo (em bar)

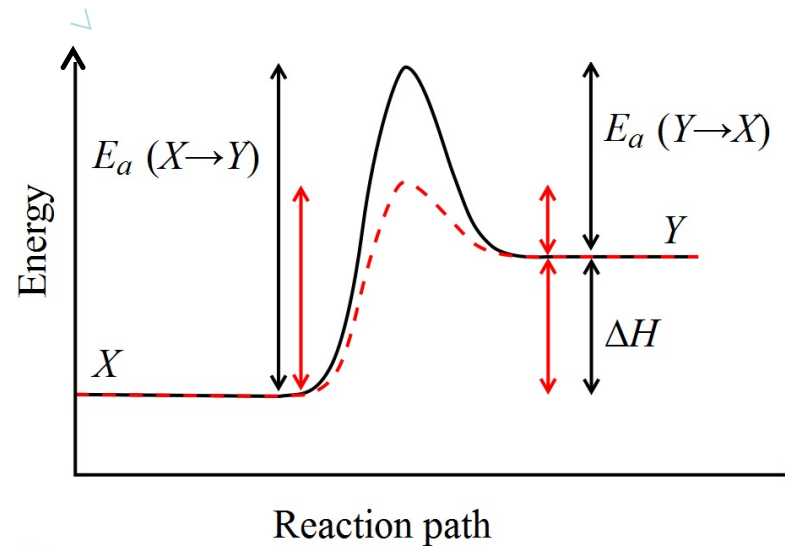
	$\text{PCl}_5 (\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3 (\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g})$		
equilíbrio inicial	0.021	1.282	1.282
perturbação			+ 0.869
novο equilíbrio	0.021+x 0.0346	1.282-x 1.268	2.151-x 2.137

Preveja qual o efeito que tem se comprimirmos os seguintes sistemas em equilíbrio:



Equilíbrio e catálise

Um catalisador não afecta a composição de equilíbrio de um sistema reaccional.



Equilíbrio e velocidades de reacção

No equilíbrio as velocidades de reacção directas e inversa são iguais.