Propriedades das Soluções

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensi, Coordenação de Química



Sumário

1	As p	ropriedades coligativas	1
	1.1	A elevação do ponto de ebulição	1
	1.2	O abaixamento do ponto de congelamento	1
	1.3	A Osmose	3

1 As propriedades coligativas

Quando os químicos começaram a estudar quantitativamente as propriedades das soluções, eles descobriram que algumas delas dependem somente das quantidades relativas de soluto e solvente. Elas são independentes da identidade química do soluto. As propriedades desse tipo são chamadas de propriedades coligativas. As três propriedades coligativas que estudaremos neste tópico são o aumento do ponto de ebulição, a redução do ponto de congelamento e a osmose. As três envolvem o equilíbrio entre duas fases de um solvente ou (no caso da osmose) entre duas soluções de diferentes concentrações.

1.1 A elevação do ponto de ebulição

A Figura XXXX mostra como as energias livres de Gibbs molares das fases líquido e vapor de um solvente puro variam com a temperatura. O gráfico representa a equação $G_m = H_m - TS_m$, tratando H_m e S_m como constantes.

FIGURA

- Em temperaturas baixas, $G_m \approx H_m$, logo a linha que representa G_m do vapor fica bem acima da linha do líquido porque a entalpia molar de um vapor é consideravelmente maior do que a de um líquido.
- A inclinação da linha é -S_m. Como a entropia molar do vapor é muito maior do que a do líquido, a inclinação da linha do vapor cai mais rapidamente do que a do líquido.

A presença de um soluto na fase líquida do solvente aumenta a entropia do soluto e, portanto (devido novamente a $G_{\rm m}=H_{\rm m}-TS_{\rm m}$), abaixa a energia livre de Gibbs. Como mostra a Figura XXXX, as linhas que representam as energias livres da solução líquida e do vapor cruzam-se em uma temperatura mais alta do que no caso do solvente puro. O resultado é que o ponto de ebulição é maior na presença do soluto. Este aumento é chamado de **elevação do ponto de ebulição** e normalmente é muito pequeno, tendo pouca importância prática.

COMO FAZEMOS ISSO?

A elevação do ponto de ebulição de uma solução ideal é proporcional à molalidade, w, do soluto. Para uma solução de um não

eletrólito, a elevação do ponto de ebulição é:

$$\Delta T_b = k_b \times w \tag{1}$$

A constante k_b é chamada de **constante do ponto de ebulição** do solvente. Ela é diferente para cada solvente e deve ser determinada experimentalmente (Tabela XXXX).

EXEMPLO 1 Cálculo do ponto de ebulição de uma solução de soluto não volátil

Calcule o ponto de ebulição de uma solução $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ em sacarose, $C_{11}H_{22}O_{11}$.

• $k_b(H_2O) = 0.51 \,\mathrm{K \, kg \, mol}^{-1}$

Etapa 1. Calcule a elevação do ponto de ebulição.

De
$$\Delta T_b = k_b \times w$$

$$\Delta T_{b} = (0.51 \frac{K \, \text{kg}}{\text{mol}}) \times (0.1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}) = \boxed{0.05 \, \text{K}}$$

Etapa 2. Calcule o ponto de ebulição.

O ponto de ebulição da água pura é 100 °C a 1 atm, logo,

$$T_{\rm f} = 100\,^{\circ}{
m C} + 0,05\,^{\circ}{
m C} = \left|\ 100,05\,^{\circ}{
m C}\right|$$

Como esperado, a elevação do ponto de ebulição é muito pequena.

Se o soluto não é volátil, sua presença aumenta o ponto de ebulição da solução.

1.2 O abaixamento do ponto de congelamento

A Figura XXXX2 mostra a variação com a temperatura das energias livres de Gibbs molares padrão das fases líquido e sólido de um solvente puro. A explicação da aparência das linhas é semelhante à do líquido e seu vapor, mas as diferenças e inclinações são menos pronunciadas:

FIGURA

- Em temperaturas baixas, $G_m \approx H_m$, logo, a linha que representa Gm do líquido fica acima da do sólido (porém não muito, porque as entalpias não são tão diferentes como entre um líquido e um vapor).
- Como a entropia molar do líquido é maior do que a do sólido, a linha do líquido é mais inclinada do que a do sólido (porém não muito, porque as entropias das duas fases são semelhantes).

Como mostra a ilustração, as linhas que representam as energias livres de Gibbs molares das fases líquido e sólido do solvente cruzam-se em uma temperatura mais baixa do que no solvente

^{*}Contato: gabriel.braun@pensi.com.br, (21)99848-4949

puro e, assim, o ponto de congelamento é mais baixo na presença do soluto. O **abaixamento do ponto de congelamento**, isto é, a diminuição do ponto de congelamento do solvente causada pelo soluto é mais significativa do que a elevação do ponto de ebulição. Por exemplo, a água do mar congela 1 °C abaixo da água pura, aproximadamente. As pessoas que vivem em regiões em que o inverno é frio utilizam o abaixamento do ponto de congelamento quando espalham sal nas rodovias e calçadas para fundir o gelo. O sal abaixa o ponto de congelamento da água ao formar uma solução salina. No laboratório, os químicos usam esse efeito para avaliar o grau de pureza de um composto sólido: se o composto estiver impuro, seu ponto de fusão é mais baixo do que o valor registrado na literatura.

ATENÇÃO Diz-se comumente que o anticongelante colocado nos motores de veículos é um exemplo de abaixamento do ponto de congelamento. Ele é, mas não se trata de um efeito coligativo porque as concentrações são muito elevadas. As moléculas de etileno-glicol (HOCH₂CH₂OH, o composto ativo comum) se colocam entre as moléculas de água e evitam a formação de gelo.

O abaixamento do ponto de congelamento de uma solução ideal é proporcional à molalidade, *w*, do soluto. Para uma solução de um não eletrólito, o abaixamento do ponto de congelamento é:

$$\Delta T_{\rm f} = k_{\rm f} \times w \tag{2a}$$

A constante k_f é chamada de constante do ponto de congelamento do solvente. Ela é diferente para cada solvente e deve ser determinada experimentalmente (Tabela XXXX).

EXEMPLO 2 Cálculo do ponto de congelamento de uma solução de não eletrólito

Calcule o ponto de congelamento de uma solução $0,2\,\mathrm{mol\,kg}^{-1}$ de codeína, $C_{18}H_{21}NO_3$, em benzeno.

- $k_f(C_6H_6) = 5.1 \text{ K kg mol}^{-1}$
- $T_f(C_6H_6) = 5.5 \,^{\circ}C$

Etapa 1. Calcule o abaixamento do ponto de congelamento.

De $\Delta T_f = k_f \times w$

$$\Delta T_f = (\textbf{5,1}\,\frac{K\,kg}{mol})\times (\textbf{0,2}\,\frac{mol}{kg}) = 1\,K$$

Etapa 2. Calcule o ponto de congelamento.

O ponto de ebulição da água pura é 5,5 °C a 1 atm, logo,

$$T_{\rm f} = 5.5\,^{\circ}\text{C} - 1\,^{\circ}\text{C} = \boxed{4.5\,^{\circ}\text{C}}$$

Em uma solução de eletrólito, cada fórmula unitária contribui com dois ou mais íons. O cloreto de sódio, por exemplo, dissolve para dar íons $\mathrm{Na^+}$ e $\mathrm{Cl^-}$, e ambos contribuem para o abaixamento do ponto de congelamento. Em soluções muito diluídas, os cátions e ânions contribuem quase independentemente, logo a molalidade total do soluto é duas vezes a molalidade em termos das fórmulas unitárias de NaCl.

$$\Delta T_f = k_f \times wi$$
 (2b)

Aqui, i, o **fator** i **de van't Hoff**, é determinado experimentalmente. Em soluções duluídas, i=2 para sais do tipo MX, como NaCl, e i=3 para sais do tipo MX₂, como CaCl₂, e assim por diante. Para soluções diluídas de não eletrólitos, i=1.

EXEMPLO 3 Cálculo do ponto de congelamento de uma solução de eletrólito forte

Calcule o ponto de congelamento de uma solução $0,1 \, \text{mol} \, \text{kg}^{-1}$ de sulfato de sódio, NaCl.

• $k_f(H_2O) = 1.8 \, \text{K kg mol}^{-1}$

Etapa 1. Determine o fator i.

Como cada célula unitária de sulfato de sódio se dissocia em três íons em solução (dois íons sódio e um íon sulfato) o fator i é igual a 3, supondo dissociação completa.

Etapa 2. Calcule o abaixamento do ponto de congelamento.

De $\Delta T_f = k_f \times wi$

$$\Delta T_f = ($$
1,8 $\frac{\text{K kg}}{\text{mol}}) \times ($ 0,1 $\frac{\text{mol}}{\text{kg}}) \times 3 =$ 0,54 K

Etapa 3. Calcule o ponto de congelamento.

O ponto de congelamento da água pura é 0 °C a 1 atm, logo,

$$T_f = 0\,{}^{\circ}\text{C} - 0,\!54\,{}^{\circ}\text{C} = \boxed{-0,\!54\,{}^{\circ}\text{C}}$$

O fator i pode ser usado na determinação do grau de ionização de uma substância em solução. Por exemplo, em solução diluída, HCl tem um fator i = 1 em tolueno e i = 2 em água. Esses valores sugerem que HCl retém a forma molecular no tolueno, mas está totalmente desprotonado em água. A força de um ácido fraco em água (a extensão em que é desprotonado) pode ser estimada dessa maneira. Em uma solução de um ácido fraco em água que está 5% desprotonado (5% das moléculas de ácido perderam seus prótons), cada molécula desprotonada produz dois íons e i = $0.95 + (0.05 \times 2) = 1.05$.

EXEMPLO 4 Cálculo do grau de ionização de um ácido a partir do ponto de congelamento da solução

Uma solução $0.11 \, \text{mol kg}^{-1}$ em ácido tricloroacético, CCl_3COOH , tem ponto de congelamento igual a $-0.38 \, ^{\circ}C$.

Calcule o grau de ionização do ácido.

• $k_f(H_2O) = 1.8 \, \text{K kg mol}^{-1}$

Etapa 1. Calcule o abaixamento do ponto de congelamento.

O ponto de congelamento da água pura é 0 °C a 1 atm, logo,

$$\Delta T_f = 0 \,{}^{\circ}C - (-0.38 \,{}^{\circ}C) = 0.38 \,{}^{\circ}C$$

Etapa 2. Calcule o fator i.

De $\Delta T_f = k_f \times wi$

$$i = \frac{-0,38 \, \text{K}}{(1.8 \, \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}) \times (0,11 \, \frac{\text{mol}}{\text{kg}})} = 1,9$$

Etapa 3. Calcule grau de ionização, α .

De $i = 1 + \alpha$

$$\alpha = i - 1 = 1,9 - 1 = \boxed{0,9}$$

O ácido está 90% ionizado em solução.

A **crioscopia** é a determinação da massa molar de um soluto pela medida do abaixamento do ponto de congelamento que ele provoca quando está dissolvido em um solvente. A cânfora é frequentemente usada como solvente para compostos orgânicos porque tem constante de ponto de congelamento grande e, assim, os solutos provocam um significativo abaixamento do ponto de congelamento. Esse procedimento, porém, raramente é usado nos laboratórios modernos, porque técnicas como a espectrometria de massas dão resultados mais confiáveis.

EXEMPLO 5 Cálculo da massa molar por crioscopia

A adição de 0,26 g de enxofre a 100 g de tetracloreto de carbono abaixa o ponto de congelamento do solvente em 0,3 $^{\circ}$ C. O enxofre ocorre em sua forma molecular.

- a. Calcule a massa molar das moléculas de enxofre.
- b. **Determine** a fórmula molecular do enxofre.
- $\bullet \ k_f(CCl_4) = 30\,K\,kg\,mol^{-1}$

Etapa 1. Calcule a molalidade da solução.

De $\Delta T_f = k_f \times wi$, com i = 1

$$w = \frac{0.3 \text{ °K}}{30 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}} = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$$

Etapa 2. Calcule a quantidade de soluto na amostra.

De $n_{soluto} = w \times m_{solvente}$

$$n_{S_x} = (0.01 \, \text{mol kg}^{-1}) \times (0.1 \, \text{kg}) = 1 \times 10^{-3} \, \text{mol}$$

Etapa 3. Calcule a massa molar do soluto.

De M = n/m

$$M_{S_x} = \frac{0.26 \,\mathrm{g}}{1 \times 10^{-3} \,\mathrm{mol}} = 260 \,\mathrm{g} \,\mathrm{mol}^{-1}$$

Etapa 4. Calcule o número de átomos de enxofre em uma molécula de enxofre.

De $x=M_{S_{\rm x}}/M_S$

$$x = \frac{260 \frac{g}{mol}}{32 \frac{g}{mol}} = \boxed{8}$$

A fórmula molecular é S₈.

DIAGRAMA DE FASES

A presença de um soluto abaixa o ponto de congelamento de um solvente. O abaixamento do ponto de congelamento pode ser usado para calcular a massa molar do soluto. Se o soluto for um eletrólito, a extensão de sua dissociação ou (para um ácido) a desprotonação também deve ser levada em conta.

1.3 A Osmose

A **osmose** é o fluxo de solvente através de uma membrana para uma solução mais concentrada. O fenômeno pode ser demonstrado em laboratório separando-se uma solução e o solvente puro com uma membrana semipermeável, uma membrana que só permite a passagem de certos tipos de moléculas ou íons. O acetato de celulose, por exemplo, permite a passagem de moléculas de água, mas não a de moléculas de soluto ou íons com camadas de moléculas de água de hidratação volumosas. Inicialmente, as alturas da solução e do solvente puro são as mesmas. Porém, o nível da solução que está dentro do tubo começa a subir com a passagem de solvente puro pela membrana para a solução. No equilíbrio, a pressão exercida pela coluna de solução é suficientemente grande para que o fluxo de moléculas através da membrana seja o mesmo nas duas direções, tornando zero o fluxo total. A pressão necessária para deter o fluxo de solvente é chamada de pressão osmótica, П. Quanto maior for a pressão osmótica, maior será a altura da solução necessária para reduzir o fluxo a zero. Quando o fluxo líquido for zero, as soluções são chamadas de isotônicas (têm a mesma pressão osmótica).

A vida depende da osmose. As paredes das células biológicas agem como membranas semipermeáveis que permitem a passagem de água, de moléculas pequenas e de íons hidratados. Elas bloqueiam, porém, a passagem de enzimas e proteínas que foram sintetizadas dentro da célula. A diferença das concentrações de soluto dentro e fora de uma célula dá origem a uma pressão osmótica, e a água passa para a solução mais concentrada no interior da célula, levando moléculas pequenas de nutrientes. Esse influxo de água também mantém a célula túrgida (inchada). Quando a provisão de água é cortada, a turgidez se perde e a célula fica desidratada. Em uma planta, essa desidratação se manifesta como murchidão. A carne salgada é preservada do ataque bacteriano pela osmose. Neste caso, a solução concentrada de sal desidrata e mata — as bactérias, fazendo a água fluir para fora delas. A pressão osmótica é um fator importante nos projetos de sistemas de administração de fármacos que funcionam automaticamente segundo as necessidades do organismo.

A origem termodinâmica da osmose é que o solvente tende a fluir através de uma membrana até a energia livre de Gibbs do solvente ficar igual nos dois lados. Um soluto reduz a energia livre de Gibbs molar da solução, que fica abaixo da energia livre molar do solvente puro (aumentando a entropia), e o solvente, assim, tem tendência a passar para a solução.

O mesmo van't Hoff responsável pelo fator i mostrou que a pressão osmótica de uma solução de não eletrólito está relacionada com a molaridade, *c*, do soluto na solução:

$$\Pi = iRTc$$

em que i é o fator i, R é a constante dos gases e T é a temperatura. Essa expressão é agora conhecida como equação de van't Hoff. Note que a pressão osmótica depende somente da temperatura e da concentração molar total do soluto. Ela não depende das identidades do soluto e do solvente. Entretanto, a altura da coluna de solvente depende do solvente, porque ela depende de sua densidade.

EXEMPLO 6 Cálculo da pressão osmótica

Considere uma solução $0,01~{\rm mol}\,{\rm L}^{-1}$ de cloreto de potássio, KCl em $30~{\rm ^{\circ}C}$.

Calcule a pressão osmótica da solução.

Etapa 1. Determine o fator i.

Como cada célula unitária de cloreto de potássio se dissocia em dois íons em solução (um íon cloreto e um íon potássio) o fator i é igual a 2, supondo dissociação completa.

Etapa 2. Calcule a pressão osmótica

De $\Pi = iRTc$

$$\Pi=2\times(0.082\,{{atmL}\over{mol\,K}})\times(303\,K)\times(0.01\,{{mol}\over{L}})= \boxed{0.5\,atm}$$

A equação de van't Hoff é usada para determinar a massa molar do soluto a partir de medidas da pressão osmótica. Esta técnica, chamada de osmometria, é muito sensível, até mesmo em baixas concentrações, e é comumente usada na determinação de massas molares muito grandes, como as de polímeros e proteínas.

EXEMPLO 7 Cálculo da massa molar por osmometria

A pressão osmótica devido a 2,2 g de polietileno (PE) dissolvido em benzeno necessário para produzir 100 mL de solução foi 1.1×10^{-2} atm em 25 °C.

Calcule a massa molar média do polímero.

Etapa 1. Calcule a concentração molar do soluto.

De $\Pi = iRTc$, com i = 1

$$c = \frac{1.1 \times 10^{-2} \, \text{atm}}{(0.082 \, \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}) \times (298 \, \text{K})} = 4.5 \times 10^{-4} \, \text{M}$$

Etapa 2. Calcule a quantidade de soluto na amostra.

De c = n/V

$$n = (4\text{,}5 \times 10^{-4}\,\frac{\text{mol}}{\text{L}}) \times (0\text{,}1\,\text{L}) = 4\text{,}5 \times 10^{-5}\,\text{mol}$$

Etapa 3. Calcule a massa molar do soluto.

De M = n/m

$$M_{PE} = \frac{2.2 \,\mathrm{g}}{4.5 \times 10^{-5} \,\mathrm{mol}} = \boxed{4.9 \,\mathrm{kg} \,\mathrm{mol}^{-1}}$$

Na osmose reversa, uma pressão maior do que a pressão osmótica é aplicada no lado da solução da membrana semipermeável. A aplicação de pressão aumenta a velocidade com que as moléculas de solvente deixam a solução e, assim, inverte o fluxo de solvente, forçando as moléculas do solvente a fluírem da solução para o solvente puro. A osmose reversa é usada para remover sais da água do mar e produzir água potável e para a irrigação. A água é quase literalmente empurrada para fora da solução salgada através da membrana. O desafio tecnológico é fabricar novas membranas que sejam fortes o bastante para resistir a pressões altas e que não entupam facilmente. As indústrias usam membranas de acetato de celulose em pressões de até 70 atm.

PONTO PARA PENSAR

A osmose reversa usa muita energia. Por quê?

Osmose é o fluxo de solvente através de uma membrana semipermeável para uma solução. A pressão osmótica é proporcional à concentração molar do soluto na solução. A osmometria é usada para determinar a massa molar de polímeros e macromoléculas naturais. A osmose reversa é usada na purificação de água.

Problemas

PROBLEMA 1

Em 2900 m de altitude a pressão parcial do oxigênio é 0,14 atm.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade do oxigênio nessa altitude em 25 °C.

- \mathbf{A} 0,13 mmol L⁻¹
- **B** $0.18 \, \text{mmol} \, \text{L}^{-1}$
- \mathbf{C} 0,24 mmol L⁻¹
- **D** $0.33 \, \text{mmol} \, \text{L}^{-1}$
- \mathbf{E} 0,44 mmol \mathbf{L}^{-1}

Dados

• $k_H(O_2) = 0.0013 \frac{mol}{Latm}$

PROBLEMA 2

Uma frasco contendo 900 mL de água é exposto a 1 atm de CO₂.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa de CO2 dissolvida.

- **A** 920 mg
- **B** 1600 mg
- **c** 3000 mg

- **D** 5300 mg
- **E** 9500 mg

Dados

•
$$k_H(CO_2) = 0.023 \frac{mol}{Latm}$$

PROBLEMA 3

Assinale a alternativa que mais se aproxima da solubilidade do ar em 0,8 atm.

- $\mathbf{A} \quad 12\,\mathrm{mg}\,\mathrm{L}^{-1}$
- **B** $18 \,\mathrm{mg}\,\mathrm{L}^{-1}$
- \mathbf{C} 26 mg L⁻¹

- D 38 mg L^{-1}
- \mathbf{E} 55 mg L^{-1}

•
$$k_H(N_2) = 7 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{Latm}}$$
 • $k_H(O_2) = 0.0013 \frac{\text{mol}}{\text{Latm}}$

•
$$k_{\rm H}({
m O}_2) = 0{,}0013\,{
m \frac{mol}{L\,atm}}$$

PROBLEMA 4

A concentração mínima de oxigênio necessária para a vida dos peixes é 4 ppm.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão mínima de ar para permitir a vida dos peixes.

- **A** 0,20 atm
- **B** 0,25 atm
- **c** 0,31 atm

- **D** 0,40 atm
- **E** 0,5 atm

PROBLEMA 5

O gás dióxido de carbono dissolvido em uma amostra de água em um recipiente parcialmente cheio e lacrado entrou em equilíbrio com sua pressão parcial no ar que está acima da solução. Considere as operações.

- 1. A pressão parcial do gás CO₂ dobra por adição de mais CO₂.
- 2. A pressão total do gás sobre o líquido dobra por adição de nitrogênio.
- 3. A pressão parcial de CO₂ é aumentada por compressão do gás até um terço do volume original.
- 4. A temperatura é aumentada mantendo a pressão total cons-

Assinale a alternativa que relaciona as operações que levam ao aumento da concentração de CO2 em solução.

- A 1
- B 3
- C 1 e 3

- D 1, 2 e 3
- **E** 1.3 e 4

PROBLEMA 6

mais uma.

PROBLEMA 7

curvas de solubilidade.

PROBLEMA 8

curvas de solubilidade.

PROBLEMA 9

curvas de solubilidade.

PROBLEMA 10

curvas de solubilidade.

PROBLEMA 11

A dissolução do sulfato de lítio ocorre com aumento de temperatura da solução, já a dissolução do nitrato de amônio ocorre com o resfriamento da solução.

- 1. A entalpia de rede do sulfato de lítio é menor que sua entalpia de hidratação.
- 2. A entalpia de rede do nitrato de amônio é maior que sua entalpia de hidratação.
- 3. A dissolução do sulfato de lítio aumenta a entropia do sis-
- 4. A dissolução do nitrato de amônio diminui a entropia do sistema.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A 1 e 2
- **B** 1 e 3
- **C** 2 e 3

- D 1, 2 e 3
- **E** 1, 2, 3 e 4

PROBLEMA 12

Compressas frias contendo nitrato de amônio, podem ser utilizadas para amenizar a dor. Essas compressas consistem em cristais de nitrato de amônio e água, e esfriam à medida que o nitrato de amônio se dissolve na água.

Assinale a alternativa que explica porque dissolução do nitrato de amônio em água é espontânea.

- A enalpia de rede é maior que a de entalpia de solvatação dos íons.
- A reação é exergônica, já que é exotérmica e possui entropia padrão positiva.
- **c** A reação é endotérmica, e isso faz com que o calor das vizinhanças seja disperso nas compressas.
- As partículas de nitrato de amônio dissolvidas estão mais desorganizadas que as do retículo cristalino, favorecendo a espontaneidade do processo endotérmico.
- E A reação é endotérmica e a solução mais fria apresenta menor energia, favorecendo a dissolução.

PROBLEMA 13

Assinale a alternativa que mais se aproxima da entalpia de dissolução do cloreto de sódio, NaCl.

- **A** $3.0 \, \text{kI mol}^{-1}$
- **B** $3.9 \, \text{kI} \, \text{mol}^{-1}$
- **c** $5.0 \, \text{kI} \, \text{mol}^{-1}$

- **D** $6.5 \, \text{kI} \, \text{mol}^{-1}$
- **E** $8.4 \, \text{kI mol}^{-1}$

Dados

- $\Delta H_{\text{rede}}^{\circ}(\text{NaCl}) = 787 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_{hid}^{\circ}(NaCl) = 784 \frac{kJ}{mol}$

PROBLEMA 14

Assinale a alternativa que mais se aproxima da entalpia de rede do brometo de cálcio.

- **A** $-160 \, \text{kJ mol}^{-1}$
- **B** $-300 \, \text{kI mol}^{-1}$
- $-560 \, \text{kJ} \, \text{mol}^{-1}$
- $-1000 \,\mathrm{kJ} \,\mathrm{mol}^{-1}$
- $-1900 \,\mathrm{kJ} \,\mathrm{mol}^{-1}$

Dados

- $\Delta H_{sol}^{\circ}(CaCl_2) = -103 \frac{kJ}{mol}$ $\Delta H_{hid}^{\circ}(Ca^{2+}) = -1580 \frac{kJ}{mol}$
- $\Delta H_{\text{bid}}^{\circ}(\text{Cl}^-) = -336 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

PROBLEMA 15

Uma amostra de 4 g de MgBr₂ é dissolvida em 100 g de água a

Assinale a alternativa que mais se aproxima da temperatura final da solução.

- **A** 15 °C
- **B** 23 °C
- **c** 35 °C
- **D** 53 °C
- **E** 80 ° C

Dados

- $C_{P,m}(H_2O, 1) = 75 \frac{J}{Kmol}$
- $\Delta H^{\circ}_{\mathrm{rede}}(\mathrm{MgBr_2}) = -2410 \, \frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}$
- $\Delta H_{\text{bid}}^{\circ}(\text{MgBr}_2) = -2590 \, \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

PROBLEMA 16

Uma amostra de 10 g de NH₄NO₃ é dissolvida em 100 g de água a 25 °C.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da temperatura final da solução.

- **A** 23 °C
- **B** 34 °C
- **c** 50 °C

- 73 °C
- **E** 110 °C

Dados

- $C_{P,m}(H_2O, 1) = 75 \frac{J}{Kmol}$
- $\Delta H_{\text{rede}}^{\circ}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = -628 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
- $\Delta H_{hid}^{\circ}(NH_4^+) = -307 \frac{kJ}{mol}$ $\Delta H_{hid}^{\circ}(NO_3^-) = -314 \frac{kJ}{mol}$

PROBLEMA 17

Considere uma solução 0,2 mol kg⁻¹ do analgésico codeína, C₁₈H₂₁NO₃, em benzeno.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da temperatura de congelamento dessa solução.

- **A** 1,9 °C
- **B** 2,5 °C
- **c** 3,4 °C

- 4,5°C
- **E** 6,0 °C

Dados

- $k_b(C_6H_6) = 5.12 \frac{Kkg}{mol}$
- $T_{fus}(C_6H_6) = 5,5 \, {}^{\circ}C$

PROBLEMA 18

Uma amostra de 5 mmol do inseticida malation, C₁₀H₁₉O₆PS₂, foi dissolvida em 100 g em cânfora.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação na temperatura de congelamento da solução devido à dissolução.

- **A** 1,6 °C
- **B** 2 ° C
- **c** 2.5 °C

- 3.2 °C
- **E** 4.0 °C

Dados

• $k_b(C_{10}H_{16}O) = 39,7 \frac{Kkg}{mol}$

PROBLEMA 19

Considere uma solução 0,1 mol kg⁻¹ de sulfato de sódio, Na₂SO₄.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da temperatura de congelamento dessa solução.

- **A** $-0.56\,^{\circ}$ C
- **B** $-0.70\,^{\circ}$ C
- **c** −0,88 °C

- **D** $-1,1\,^{\circ}$ C
- \mathbf{E} -1,4 °C

Dados

• $k_b(H_2O) = 1,86 \frac{K kg}{mol}$

PROBLEMA 20

Considere uma solução 0,2 mol kg⁻¹ de cloreto de cobalto, CoCl₃.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da temperatura de congelamento dessa solução.

- A = -1.5 °C
- **B** -1,9 °C
- **c** $-2,3\,^{\circ}$ C

- **D** $-2.8\,^{\circ}$ C
- $\mathbf{E} -3.5 \,^{\circ}\mathrm{C}$

Dados

• $k_b(H_2O) = 1.86 \frac{K kg}{mod}$

PROBLEMA 21

Considere uma solução 0,1 mol kg⁻¹ de um eletrólito fraco que está 7,5% dissociado em dois íons.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da temperatura de congelamento dessa solução.

- -0.062 °C
- **B** -0.083 °C
- -0.11 °C

- **D** −0,15 °C
- $-0.20\,^{\circ}$ C

Dados

• $k_b(H_2O) = 1.86 \frac{K kg}{mol}$

PROBLEMA 22

Uma solução 0,1 mol kg⁻¹ de ácido tricloroacético tem ponto de congelamento −0,423 °C.

Assinale a alternativa que mais se aproxima do grau de ionização do ácido.

- A 21%
- **B** 33%
- c 52%

- **D** 83%
- **E** 130 %

Dados

• $k_b(H_2O) = 1,86 \frac{K kg}{ma^3}$

PROBLEMA 23

Quando uma amostra de 250 mg de eugenol, o composto responsável pelo odor do cravo-da-índia, foi dissolvida em 100 g de cânfora, o ponto de congelamento desta última abaixou 0,62 °C.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa molar do eugenol.

- **A** $160 \,\mathrm{g} \,\mathrm{mol}^{-1}$
- **B** $260 \, \text{g mol}^{-1}$
- **c** $430 \,\mathrm{g} \,\mathrm{mol}^{-1}$

- \mathbf{D} 710 g mol⁻¹
- **E** $1200 \,\mathrm{g} \,\mathrm{mol}^{-1}$

Dados

• $k_b(C_{10}H_{16}O) = 39,7 \frac{Kkg}{mol}$

PROBLEMA 24

Quando uma amostra de 200 mg de linalool, um composto perfumado extraído do óleo de canela do Ceilão, foi dissolvida em $100\,\mathrm{g}$ de cânfora, o ponto de congelamento desta última abaixou $0.51\,^\circ\mathrm{C}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa molar do eugenol.

- \mathbf{A} 95 g mol⁻¹
- **B** $160 \, \text{g mol}^{-1}$
- **c** $260 \,\mathrm{g} \,\mathrm{mol}^{-1}$

- **D** $420 \,\mathrm{g} \,\mathrm{mol}^{-1}$
- **E** $690 \, \text{g mol}^{-1}$

Dados

• $k_b(C_{10}H_{16}O) = 39,7 \frac{Kkg}{mol}$

PROBLEMA 25

Considere uma solução $0.05 \text{ mol } L^{-1}$ de sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão osmótica dessa solução em $20\,^{\circ}$ C.

- **A** 0,55 atm
- **B** 0,67 atm
- **c** 0,81 atm

- **D** 0,99 atm
- **E** 1,2 atm

PROBLEMA 26

Considere uma solução $1 \text{ mmol } L^{-1}$ de cloreto de sódio, NaCl.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão osmótica dessa solução em $20\,^{\circ}\text{C}$.

- **A** 0,048 atm
- **B** 0,070 atm
- **c** 0,10 atm

- **D** 0,15 atm
- **E** 0,22 atm

PROBLEMA 27

A pressão osmótica de 3 g de poliestireno dissolvido no benzeno necessário para produzir 150 mL de solução foi 1,21 kPa em 25 °C.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa molar média do poliestireno.

- \mathbf{A} 7,6 kg mol⁻¹
- **B** $12 \,\mathrm{kg} \,\mathrm{mol}^{-1}$
- \mathbf{c} 18 kg mol⁻¹

- **D** 27 kg mol^{-1}
- \mathbf{E} 41 kg mol⁻¹

PROBLEMA 28

A pressão osmótica de 1,5 g de poli(metracrilato de metila) dissolvido no tolueno necessário para produzir 175 mL de solução foi 2,11 kPa em 20 °C.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa molar média do poli(metracrilato de metila).

- \mathbf{A} 7.1 kg mol⁻¹
- \mathbf{B} $10 \,\mathrm{kg} \,\mathrm{mol}^{-1}$
- \mathbf{C} 14 kg mol⁻¹

- \mathbf{D} 20 kg mol⁻¹
- $E 27 \,\mathrm{kg}\,\mathrm{mol}^{-1}$

Problemas cumulativos

PROBLEMA 29

Quando submersos em águas profundas, os mergulhadores necessitam voltar lentamente à superfície para evitar a formação de bolhas de gás no sangue.

- a. Explique o motivo da não formação de bolhas de gás no sangue quando o mergulhador desloca-se de regiões próximas à superfície para as regiões de águas profundas.
- Explique o motivo da não formação de bolhas de gás no sangue quando o mergulhador desloca-se muito lentamente de regiões de águas profundas para as regiões próximas da superfície.
- c. Explique o motivo da formação de bolhas de gás no sangue quando o mergulhador desloca-se muito rapidamente de regiões de águas profundas para as regiões próximas da superfície.

PROBLEMA 30

O volume de sangue no corpo de um mergulhador de mar profundo é cerca de 6 L. As células sanguíneas compõem cerca de 55% do volume do sangue. Os restantes 45% formam a solução em água conhecida como plasma. A solubilidade do N_2 no sangue a uma pressão parcial de 1 atm é 5,8 \times $10^{-4}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$ atm $^{-1}$.

Determine o volume de nitrogênio, medido sob 1 atm e 37 °C, eliminado por um mergulhador em profundidade de 90 m em seu retorno à superfície.

PROBLEMA 31

DIGITAR

PROBLEMA 32

DIGITAR

PROBLEMA 33

Uma solução 1% em NaCl, em massa, tem ponto de congelamento $-0.593\,^{\circ}\mathrm{C}$.

- a. **Determine** a molalidade total de todas as espécies de soluto.
- b. **Determine** a fração de NaCl dissociada em solução.

PROBLEMA 34

Uma solução 1% em MgSO₄, em massa, tem ponto de congelamento $-0.192\,^{\circ}\text{C}$.

- a. **Determine** a molalidade total de todas as espécies de soluto.
- b. **Determine** a fração de MgSO₄ dissociada em solução.

PROBLEMA 35

A análise elementar de um composto indicou uma composição mássica de 49%C, 2,7%H e 48,3%Cl.

Quando uma amostra de 10 g desse composto se dissolve em 80 g de benzeno o ponto de congelamento da solução é 1,2 °C.

- a. **Determine** a fórmula empírica do composto.
- b. **Determine** a massa molar do composto.
- c. **Determine** a fórmula molecular do composto.

Dados

- $k_b(C_6H_6) = 5,12 \frac{K kg}{mol}$
- $T_{fus}(C_6H_6) = 5,5 \,{}^{\circ}C$

PROBLEMA 36

A análise elementar de um composto indicou uma composição mássica de 40%C, 6,7%H e 53,3%O.

Quando uma amostra de 0,65 g desse composto se dissolve em 27,8 g de bifenilo, $C_{12}H_{10}$, o ponto de congelamento desse último diminui 1,56 °C.

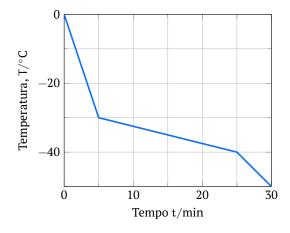
- a. **Determine** a fórmula empírica do composto.
- b. **Determine** a massa molar do composto.
- c. **Determine** a fórmula molecular do composto.

Dados

- $k_b(bifenilo) = 8 \frac{K kg}{mol}$
- $T_{fus}(C_6H_6) = 5,5 \, {}^{\circ}C$

PROBLEMA 37

Em solução de tetracloreto de carbono, o tetracloreto de vanádio sofre dimerização formando $V_2 Cl_8$. Em um experimento, 6,76 g de VCl_4 foram dissolvidos em $100\,g$ de tetracloreto de carbono a $0\,^\circ C$. Após certo tempo a mistura alcançou o equilíbrio, sendo a densidade 1,78 g cm $^{-3}$. A mistura foi resfriada com nitrogênio líquido, sendo registrada a variação da temperatura com o tempo.



- a. Determine o grau de dimerização do tetracloreto de vanádio.
- b. **Determine** a concentração de VCl₄ no equilíbrio.
- c. **Determine** a concentração de V₂Cl₈ no equilíbrio.

Dados

- $k_b(CCl_4) = 29.8 \frac{K \, kg}{mol}$
- $T_{fus}(CCl_4) = -23 \, ^{\circ}C$

PROBLEMA 38

O ácido acético comporta-se diferentemente em dois solventes distintos. O ponto de congelamento de uma solução 5%, em massa, de ácido acético em água é 21,72 °C. Em benzeno, o abaixamento do ponto de congelamento associado a uma solução 5%, em massa, de ácido acético é 2,47 °C.

- a. **Explique** a diferença no comportamento do ácido acético em solução.
- b. Determine o grau de reação do ácido acético em água.
- c. **Determine** o grau de reação do ácido acético em benzeno.

Dados

- $k_b(H_2O) = 1.86 \frac{Kkg}{mol}$
- $k_b(C_6H_6) = 5,12 \frac{Kkg}{mol}$

PROBLEMA 39

MAIS uma

PROBLEMA 40

A quitosana tem sido utilizada em cicatrização de ferimentos, remoção de proteínas alergênicas de alimentos e liberação controlada de fármacos. Um experimento de laboratório envolveu a síntese da quitosana através tratamento da quitina com excesso de hidróxido de sódio:

$$(C_8H_{13}O_5N)_n\xrightarrow{NaOH}(C_6H_{11}O_4N)_n$$

O produto da reação foi isolado e uma amostra de 10,2 g foi adicionada em 100 mL de água destilada. O ponto de congelamento desta solução é $-0,000\,38\,^{\circ}\text{C}$. A solução foi aquecida, mantendo o sistema sob agitação e em refluxo, por um longo tempo, garantindo a quebra completa das unidades poliméricas formando os monômeros. O ponto de congelamento da solução resultante é $-1,14\,^{\circ}\text{C}$.

- a. Determine o número médio de unidades monoméricas na estrutura da quitosana.
- b. Determine a eficiência da síntese da quitosana utilizando hidróxido de sódio.

Dados

• $k_b(H_2O) = 1.86 \frac{Kkg}{mol}$

PROBLEMA 41

Uma amostra de 20 g de uma mistura de sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, e cloreto de sódio, NaCl, é dissolvida em 1 L de água. O ponto de congelamento da solução é -0.0426 °C.

Determine a fração mássica de sacarose na amostra.

Dados

• $k_b(H_2O) = 1.86 \frac{K kg}{mol}$

PROBLEMA 42

Uma amostra de 1,6 g de uma mistura de naftaleno, $C_{10}H_8$, e antraceno, $C_{14}H_{10}$, é dissolvida em 20 g de benzeno. O ponto de congelamento da solução é $-2.81\,^{\circ}$ C.

Determine a fração mássica de antraceno na amostra.

Dados

• $k_b(C_6H_6) = 5,12 \frac{Kkg}{mol}$

PROBLEMA 43

A análise elementar da L-carnitina, um composto que, acredita-se, que aumenta a força muscular, indicou uma composição mássica de 9,38%C, 8,69%H, 8,89%N e 29,78%O.

Quando uma amostra de 322 mg de L-carnitina é dissolvida em metanol até completar 100 mL de solução em 32 °C, a pressão osmótica da solução é 0,5 atm.

- a. **Determine** a fórmula empírica da L-carnitina.
- b. **Determine** a massa molar da L-carnitina.
- c. Determine a fórmula molecular da L-carnitina.

PROBLEMA 44

A queima de 2,92 g de lisina, um aminoácido composto de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, formou 5,28 g de CO_2 e 2,52 g de H_2O .

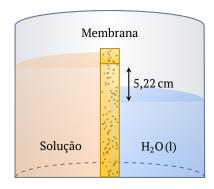
Em outro experimento todo o nitrogênio em uma amostra de 2,19 g de lisina foi convertido em 0,51 g de amônia.

Quando uma amostra de 73 mg de lisina é dissolvida em água até completar 100 mL de solução em 20 °C, a pressão osmótica da solução é 12 kPa.

- a. **Determine** a fórmula empírica da lisina.
- b. **Determine** a massa molar da lisina.
- c. **Determine** a fórmula molecular da lisina.

PROBLEMA 45

Uma solução de $0,01\,\mathrm{g}$ de uma proteína em $10\,\mathrm{mL}$ de água em $20\,\mathrm{^{\circ}C}$ tem elevação de $5,22\,\mathrm{cm}$ no aparelho:



A densidade da solução é $1 \,\mathrm{g}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

- a. Determine a massa molar da proteína.
- b. **Determine** o ponto de congelamento da solução.
- Explique qual propriedades coligativa, pressão osmótica ou diminuição no ponto de congelamento, é melhor para medir a massa molar de macromoléculas.

PROBLEMA 46

Uma amostra de água do mar possui densidade $1,05\,\mathrm{g\,mL^{-1}}$, a concentração média de espécies dissolvidas é $0,8\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ e a temperatura média $290\,\mathrm{K}$. Com o objetivo de purificar a amostra de água, uma das extremidades abertas de um longo tubo contendo a solução é envolvido com uma membrana semipermeável, a qual será imersa na água do mar.

Determine a profundidade mínima que o tubo deveria ser imerso.

PROBLEMA 47

Uma amostra de 500 mg de uma mistura de cloreto de sódio, NaCl, e cloreto de magnésio, MgCl₂, é dissolvida água até formar 1 L de solução. A pressão osmótica da solução em 25 °C é 0,395 atm.

Determine a fração mássica de cloreto de magnésio na amostra.

PROBLEMA 48

Uma amostra de $10,2\,\mathrm{g}$ de uma mistura de sacarose, $C_{11}H_{22}O_{11}$, e cloreto de sódio, NaCl foi dissolvida água até formar $250\,\mathrm{mL}$ de solução. A pressão osmótica da solução em $23\,^{\circ}\mathrm{C}$ é $7,32\,\mathrm{atm}$.

Determine a fração mássica de cloreto de sódio na amostra.

Desafios

PROBLEMA 49

A entalpia de fusão de certa substância é 10,14 kJ mol⁻¹. Uma amostra desta substância está contaminada com uma quantidade desconhecida de impurezas. Quando esta amostra é aquecida a 181,85 K, 28% da amostra passa para a fase líquida; a 182,25 K, esta fração aumenta para 53%.

- a. Determine a temperatura de fusão para a substância.
- b. **Determine** a temperatura de fusão para a amostra.

PROBLEMA 50

Em uma região onde a água é muito dura, unidades de osmose reversa são utilizadas para purificação. Nessa região, a água apresenta $560 \, \mu g \, \text{mL}^{-1}$ de carbonato de magnésio. Uma unidade pode exercer uma pressão máxima de $8 \, \text{atm}$ operando a $27 \, ^{\circ}\text{C}$.

- a. **Determine** o volume de água que deve entrar na unidade por minuto para produzir 45 L de água purificada por dia.
- b. **Verifique** se a unidade de osmose reversa pode ser utilizada para purificar água do mar, 0.6 mol L^{-1} em cloreto de sódio.

Gabarito

Problemas

- 1 R
- 2. A
- 3. B
- 4. E
- 5. C
- 6. -
- **7.** -
- 8. -
- 9. -
- .0. -
- 11. D
- 12. **D**
- 13. A
- 14. E

- 15. C
- 16. A
- 17. D
- 18. B
- 19. A
- 20. A
- _---
- 21. E
- 22. **D**
- 23 A
- 24. B
- 25. E
- 26. A
- 27. E
- 28. B

Problemas cumulativos

- 29. a. O aumento da solubilidade do gás no sangue devido ao aumento da pressão é o motivo de não haver a formação de bolhas de gás no sangue quando o mergulhador se desloca de regiões próximas à superfície para as regiões de águas profundas.
 - b. O motivo de não se formarem bolhas de gás no sangue quando o mergulhador se desloca muito lentamente de regiões de águas profundas para as regiões próximas da superfície é o fato da variação de pressão ocorrer lentamente e, portanto, a liberação de gás ser pequena.
 - c. A formação de bolhas de gás no sangue quando o mergulhador se desloca muito rapidamente de regiões de águas profundas para águas superficiais é a repentina variação de pressão, diminuindo a solubilidade do gás no sangue. Ocorre intensa liberação do gás, com formação de bolhas.
- **30.** 400 mL
- 31. -
- 32. -
- **33.** a. $0,318 \,\mathrm{mol}\,\mathrm{kg}^{-1}$
 - b. 84%
- **34.** a. $0,0839 \,\mathrm{mol\,kg^{-1}}$
 - b. 23%
- **35.** a. C_3H_2Cl
 - b. $147 \, \mathrm{g} \, \mathrm{mol}^{-1}$
 - c. C₆H₄Cl₂
- **36.** a. CH₂O
 - b. $120 \,\mathrm{g}\,\mathrm{mol}^{-1}$
 - c. $C_4H_8O_4$
- **37.** a. 85%
 - b. $84 \,\mathrm{mmol}\,\mathrm{L}^{-1}$
 - c. $234 \, \text{mmol} \, \text{L}^{-1}$
- a. O ácido acético sofre ionização em água e dimerização em benzeno.
 - b. 5%
 - c. 96,5%
- 39. -
- **40.** a. 3000
 - b. 79%
- **41.** 72,5%
- **42.** 56%
- **43.** a. $C_7H_{15}O_3N$
 - b. $161 \,\mathrm{g}\,\mathrm{mol}^{-1}$
 - c. $C_7H_{15}O_3N$

- 44. a. C₃H₇NO
 - b. $146 \,\mathrm{g} \,\mathrm{mol}^{-1}$
 - c. $C_6H_{14}N_2O_2$
- **45.** a. $4800 \,\mathrm{g}\,\mathrm{mol}^{-1}$
 - b. $-4 \times 10^{-4} \, ^{\circ}\text{C}$
 - c. A mudança no ponto de congelamento é tão pequena, que não pode ser medida com precisão; a pressão osmótica é o método mais adequado.
- **46.** 183 m
- **47.** 72%
- **48.** 14%

Desafios

- **49.** a. 182,7 K
 - b. 182,2 K
- **50.** a. 46 L
 - b. Não pode ser utilizada.