

Propriedades das Soluções

Gabriel Braun



3E.1 As propriedades coligativas	1
3E.1a A elevação do ponto de ebulição.....	1
3E.1b O abaixamento do ponto de congelamento.....	2
3E.1c O fator de van't Hoff.....	3
3E.1d A crioscopia.....	3
3E.2 A osmose	4
3E.2a A pressão osmótica.....	4
3E.2b A osmometria.....	5
3E.2c A osmose reversa.....	5
3E.3 A solubilidade	5
3E.3a O limite da solubilidade.....	5
3E.3b A pressão e a solubilidade dos gases.....	6
3E.3c A termodinâmica da dissolução.....	6
3E.3d A temperatura e a solubilidade.....	7

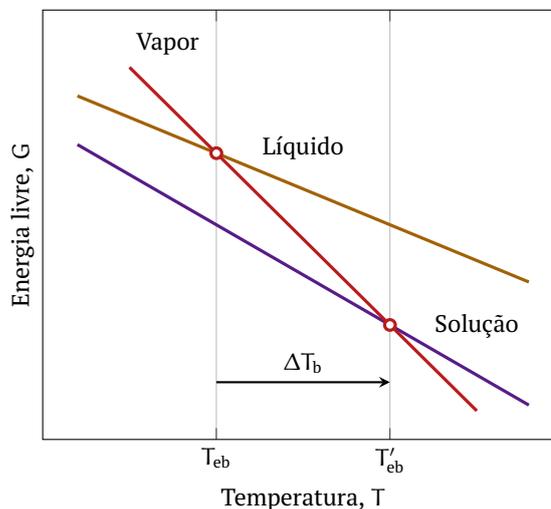


FIG. 3E.1 A energia livre de Gibbs molar de um líquido e de seu vapor decrescem com o aumento da temperatura, mas a do vapor decresce mais rapidamente. O vapor é a fase mais estável em temperaturas mais altas do que o ponto de interseção das duas linhas (o ponto de ebulição). Quando um soluto não volátil está presente, a energia livre molar do solvente é abaixada (um efeito da entropia), mas a do vapor permanece inalterada. O ponto de interseção das duas linhas move-se para uma temperatura ligeiramente mais alta.

3E.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.
- A osmose.

As três envolvem o equilíbrio entre duas fases de um solvente entre duas soluções de diferentes concentrações.

3E.1a A elevação do ponto de ebulição

A Fig. 3E.1 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:

- 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, abaixa a energia livre de Gibbs. Como mostra a Fig. 3E.1, 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. A elevação do ponto de ebulição de uma solução ideal é proporcional à molalidade do soluto. Para uma solução de um não eletrólito, a elevação do ponto de ebulição é:

$$\Delta T_{\text{eb}} = k_{\text{eb}} \times w \quad (3E.1)$$

Em que w é a molalidade da solução e k_{eb} é chamada de **constante do ponto de ebulição** do solvente. Esta constante é diferente para cada solvente (Tab. 3E.1) e é dada por:

$$k_{\text{eb}} = \frac{RT_{\text{eb}}^2}{\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}} \quad (3E.2)$$

Em que R é a constante dos gases, M é a massa molar do solvente, T_{eb} é a temperatura de ebulição do solvente e $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ é a entalpia de vaporização do solvente.

EX. 3E.1 Cálculo do ponto de ebulição de uma solução de soluto não volátil

Considere uma solução $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ em sacarose, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Calcule o ponto de ebulição da solução.

- $k_b(\text{H}_2\text{O}) = 0,51 \text{ K kg mol}^{-1}$

Etapa 1. Calcule a elevação do ponto de ebulição.

De $\Delta T_b = k_b \times w$

$$\Delta T_b = (0,51 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}) \times (0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}) = 0,05 \text{ K}$$

Etapa 2. Calcule o ponto de ebulição.

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

$$T_f = 100 \text{ °C} + 0,05 \text{ °C} = 100,05 \text{ °C}$$

A elevação do ponto de ebulição é muito pequena.

A presença de um soluto não volátil aumenta o ponto de ebulição da solução.

3E.1b O abaixamento do ponto de congelamento

A Fig. 3E.2 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:

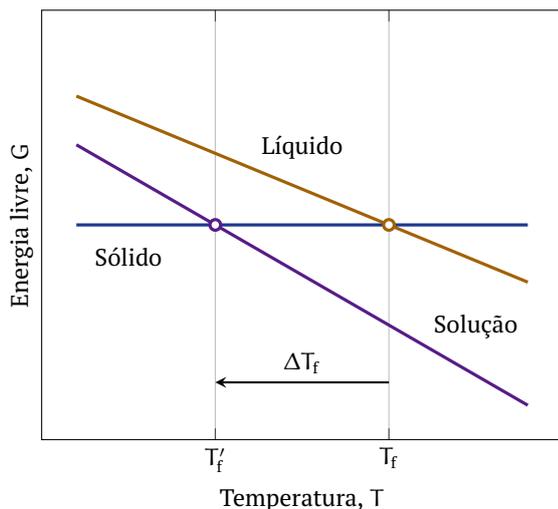


FIG. 3E.2 A energia livre de Gibbs molar de um sólido e de sua fase líquida diminuem quando a temperatura cresce, mas a do líquido diminui um pouco mais rapidamente. O vapor é a fase mais estável em temperaturas mais altas do que o ponto de interseção das duas linhas. Quando um soluto está presente, a energia livre molar do solvente é abaixada (um efeito da entropia), mas a do vapor permanece inalterada. O ponto de interseção das linhas move-se para uma temperatura mais baixa.

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 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.

TAB. 3E.1 Constantes do ponto de ebulição e congelamento

	$T_{\text{cong}}/\text{°C}$	$k_{\text{cong}}/\frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$	$T_{\text{eb}}/\text{°C}$	$k_{\text{eb}}/\frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$
Acetona	-95	2,40	56	1,71
Benzeno	5	5,12	80	2,53
Cânfora	180	39,70	204	5,61
CCl_4	-23	29,80	76	4,95
Cicloexano	6	21,10	81	2,79
Naftaleno	80	6,94	217	5,80
Fenol	43	7,27	182	3,04
Água	0	1,86	100	0,51

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.

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:

$$\Delta T_{\text{cong}} = k_{\text{cong}} \times w \quad (3E.3)$$

Em que w é a molalidade da solução e k_{cong} é a **constante do ponto de congelamento** do solvente. Esta constante é diferente para cada solvente (Tab. 3E.1) e é dada por:

$$k_{\text{cong}} = \frac{RT_{\text{cong}}^2}{\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}} \quad (3E.4)$$

Em que R é a constante dos gases, M é a massa molar do solvente, T_{fus}° é a temperatura de ebulição do solvente e $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ é a entalpia de fusão do solvente.

EX. 3E.2 Cálculo do ponto de congelamento de uma solução de não eletrólito

Considere uma solução $0,2 \text{ mol kg}^{-1}$ de codeína, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_3$, em benzeno.

Calcule o ponto de congelamento da solução.

- $k_{\text{cong}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,1 \text{ K kg mol}^{-1}$
- $T_{\text{cong}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,5 \text{ °C}$

Etapa 1. Calcule o abaixamento do ponto de congelamento.

De $\Delta T_{\text{cong}} = k_{\text{cong}} \times w$

$$\Delta T_{\text{cong}} = (5,1 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}) \times (0,2 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}) = 1 \text{ K}$$

Etapa 2. Calcule o ponto de congelamento.

O ponto de ebulição da água pura é $5,5 \text{ °C}$ a 1 atm, logo,

$$T_f = 5,5 \text{ °C} - 1 \text{ °C} = 4,5 \text{ °C}$$

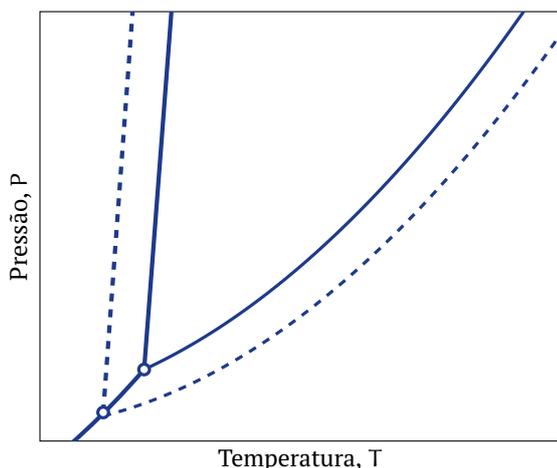
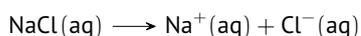


FIG. 3E.3 Diagrama de fases para uma substância antes e após a adição de um soluto. A linha tracejada mostra o efeito da adição do soluto, abaixando o ponto de congelamento e aumentando o ponto de ebulição.

A presença de um soluto não volátil diminui o ponto de congelamento da solução.

3E.1c O fator de van't Hoff

Em uma solução de eletrólito, cada fórmula unitária contribui com dois ou mais íons. O cloreto de sódio, por exemplo, dissolve para dar íons Na^+ e 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.

$$\Delta T_{\text{fus}} = k_{\text{fus}} \times w_i \quad (3E.5)$$

Aqui, i , o **fator de van't Hoff**, é determinado experimentalmente. Em soluções diluídas, $i = 2$ para sais do tipo MX, como NaCl, e $i = 3$ para sais do tipo MX_2 , como CaCl_2 , e assim por diante. Para soluções diluídas de não eletrólitos, $i = 1$.

EX. 3E.3 Cálculo do ponto de congelamento de uma solução de eletrólito forte

Considere solução $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ de cloreto de sódio, NaCl.

Calcule o abaixamento do ponto de congelamento da solução.

- $k_{\text{cong}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \text{ K kg mol}^{-1}$

Etapa 1. Determine o fator i .

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

Etapa 2. Calcule o abaixamento do ponto de congelamento.

De $\Delta T_{\text{cong}} = k_{\text{cong}} \times w_i$

$$\Delta T_{\text{cong}} = (1,8 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}) \times (0,1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}) \times 2 = 0,36 \text{ K}$$

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, HA, em água que está 10% desprotonado (10% das moléculas de ácido perderam seus prótons), cada molécula desprotonada produz dois íons:

$$i = 0,9 + (2 \times 0,1) = 1,1$$

EX. 3E.4 Cálculo do grau de ionização de um ácido a partir do ponto de congelamento da solução

Uma solução aquosa $0,11 \text{ mol kg}^{-1}$ em ácido tricloroacético, CCl_3COOH , congela em $-0,38 \text{ }^\circ\text{C}$.

Calcule o grau de ionização do ácido na solução.

- $k_{\text{cong}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \text{ K kg mol}^{-1}$

Etapa 1. Calcule o abaixamento do ponto de congelamento.

O ponto de congelamento da água pura é $0 \text{ }^\circ\text{C}$ a 1 atm, logo,

$$\Delta T_{\text{cong}} = 0 \text{ }^\circ\text{C} - (-0,38 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,38 \text{ }^\circ\text{C}$$

Etapa 2. Calcule o fator i .

De $\Delta T_{\text{cong}} = k_f \times w_i$

$$i = \frac{-0,38 \text{ K}}{(1,8 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}) \times (0,11 \frac{\text{mol}}{\text{kg}})} = 1,9$$

Etapa 3. Calcule grau de ionização, α .

De $i = 1 + \alpha$

$$\alpha = i - 1 = 1,9 - 1 = 0,9$$

O ácido está 90% ionizado em solução.

O fator i de van't Hoff é usado para considerar o efeito da dissociação de eletrólitos no cálculo da elevação do ponto de ebulição e do abaixamento do ponto de congelamento.

3E.1d A crioscopia

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.

EX. 3E.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 °C. O enxofre ocorre em sua forma molecular.

a. **Calcule** a massa molar das moléculas de enxofre.

b. **Determine** a fórmula molecular do enxofre.

- $k_{\text{cong}}(\text{CCl}_4) = 30 \text{ K kg mol}^{-1}$

Etapa 1. Calcule a molalidade da solução.

De $\Delta T_{\text{cong}} = k_{\text{cong}} \times w_i$, com $i = 1$

$$w = \frac{0,3 \text{ }^\circ\text{K}}{30 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}} = 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$$

Etapa 2. Calcule a quantidade de soluto na amostra.

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

$$n_{S_x} = (0,01 \text{ mol kg}^{-1}) \times (0,1 \text{ kg}) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Etapa 3. Calcule a massa molar do soluto.

De $M = n/m$

$$M_{S_x} = \frac{0,26 \text{ g}}{1 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 260 \text{ g mol}^{-1}$$

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

De $x = M_{S_x} / M_S$

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

A fórmula molecular é S_8 .

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.

3E.2 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 (Fig. 3E.4). 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.

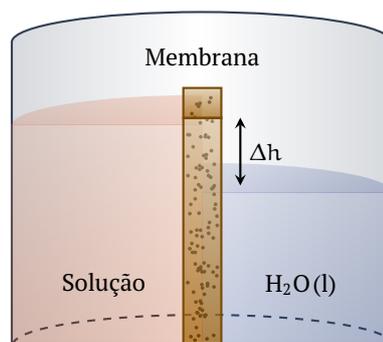


FIG. 3E.4 Uma experiência para ilustrar a osmose. Inicialmente, a solução à esquerda continha uma solução de sacarose e a solução à direita, água pura; a altura inicial dos dois líquidos era a mesma. Na etapa mostrada aqui, a água passou para a solução, através da membrana, por osmose, e o nível de solução à esquerda subiu acima do nível da água pura.

3E.2a A pressão osmótica

A pressão necessária para deter o fluxo de solvente é chamada de **pressão osmótica**, Π . 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 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. A pressão osmótica de uma solução de não eletrólito está relacionada com a molaridade, c , do soluto na solução:

$$\Pi = cRT \quad (3E.6)$$

em que i é o fator de van't Hoff, R é a constante dos gases e T é a temperatura.

O QUE ESTA EQUAÇÃO REVELA?

- A pressão osmótica depende somente da temperatura e da concentração molar total do soluto.
- Ela não depende das identidades do soluto e do solvente.
- A altura da coluna de solvente depende do solvente, porque depende de sua densidade.

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.

EX. 3E.6 Cálculo da pressão osmótica

Considere uma solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl em 30°C .

Calcule a pressão osmótica da solução.

Etapa 1. Determine o fator i .

Como cada célula unitária de KCl se dissocia em dois íons em solução (um K^+ e um Cl^-) o fator i é igual a 2, supondo dissociação completa.

Etapa 2. Use a equação van't Hoff para a pressão osmótica.

De $\Pi = icRT$

$$\Pi = 2 \times (0,082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}}) \times (303 \text{ K}) \times (0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) = 0,5 \text{ atm}$$

A pressão osmótica é dada por $\Pi = cRT$.

3E.2b A osmometria

A massa molar de um soluto pode ser determinada 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.

EX. 3E.7 Cálculo da massa molar por osmometria

A pressão osmótica devido a 2,2 g de polietileno dissolvido em benzeno necessário para produzir 100 mL de solução foi $1,1 \times 10^{-2} \text{ atm}$ 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 $c = n/V$

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

Etapa 3. Calcule a massa molar do soluto.

De $M = n/m$

$$M_{\text{PE}} = \frac{2,2 \text{ g}}{4,5 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 4,9 \text{ kg mol}^{-1}$$

A osmometria é usada para determinar massas molares.

3E.2c A osmose reversa

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.

A osmose reversa é usada na purificação de água.

3E.3 A solubilidade

Imagine o que ocorre quando um cristal de glicose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, é jogado na água. Quando os átomos de água se aproximam da superfície do cristal, ligações hidrogênio começam a se formar entre as moléculas de água e as de glicose. Como resultado, as moléculas de glicose da superfície são puxadas para a solução por moléculas de água, mas são simultaneamente atraídas para o cristal por outras moléculas de glicose. Quando as interações com as moléculas de água forem comparáveis às interações com outras moléculas de glicose, essas últimas se soltam do cristal e passam para o solvente, onde ficam cercadas por moléculas de água. Um processo semelhante acontece quando um sólido iônico se dissolve. As moléculas de água polares hidratam os íons (envolvem os íons formando uma *camada de solvente* bastante estável) e os retiram do retículo cristalino. Remexer ou agitar acelera o processo, porque coloca mais moléculas de água livres na superfície do sólido e retira os íons hidratados das proximidades do sólido.

3E.3a O limite da solubilidade

Se uma quantidade pequena — digamos, 2 g — de glicose é adicionada a 100 mL de água, na temperatura normal, toda a glicose dissolve. Porém, se forem adicionados 200 g, parte da glicose permanece sem dissolver.

- Uma solução está **saturada** quando o solvente dissolve todo o soluto possível e ainda resta uma parte do soluto, que não dissolveu.

A concentração de soluto sólido na solução saturada alcançou o maior valor possível e mais nenhum soluto pode se dissolver.

- A **solubilidade molar**, s , de uma substância é a concentração molar de uma solução saturada.

Em outras palavras, a solubilidade molar de uma substância é o limite de sua capacidade de se dissolver em uma dada quantidade de solvente. Em uma solução saturada, qualquer soluto sólido presente continua a dissolver, mas a velocidade com a qual ele dissolve é exatamente igual à velocidade com que ele volta ao sólido, e a concentração permanece no valor de equilíbrio. Em uma solução saturada, o soluto dissolvido e o soluto não dissolvido estão em equilíbrio dinâmico.

A solubilidade molar de uma substância é a concentração molar de uma solução saturada.

TAB. 3E.2 Constante de Henry para gases em água em 20 °C

Gás	$k_H / \frac{M}{atm}$	Gás	$k_H / \frac{M}{atm}$
Ar	$7,9 \times 10^{-4}$	H ₂	$8,5 \times 10^{-4}$
CO ₂	$1,5 \times 10^{-3}$	N ₂	$7,0 \times 10^{-4}$
He	$3,7 \times 10^{-4}$	O ₂	$1,3 \times 10^{-3}$

3E.3b A pressão e a solubilidade dos gases

Quase todos os organismos aquáticos dependem do oxigênio dissolvido para a respiração. Ainda que as moléculas de oxigênio não sejam polares, pequenas quantidades do gás dissolvem em água. A quantidade de oxigênio dissolvido depende da pressão sobre a superfície do líquido. Quando um gás está presente em um recipiente com um líquido, suas moléculas penetram o líquido como meteoritos que mergulham no oceano. Como o número de impactos aumenta com a pressão do gás, a solubilidade do gás — a concentração molar do gás dissolvido em equilíbrio dinâmico com o gás livre — aumenta com o aumento da pressão. Se o gás sobre o líquido é uma mistura (como, por exemplo, o ar), então a solubilidade de cada componente depende de sua pressão parcial.

As linhas retas na Fig. 3E.5 mostram que a solubilidade de um gás é diretamente proporcional a sua pressão parcial, P. Essa observação foi feita primeiramente, em 1801, pelo químico inglês William Henry e é agora conhecida como a **lei de Henry**. Ela normalmente é escrita como

$$s = k_H P \quad (3E.7)$$

A constante k_H , que é chamada de constante de Henry, depende do gás, do solvente e da temperatura (Tab. 3E.2).

EX. 3E.8 Cálculo da solubilidade de um gás em um líquido

A concentração de oxigênio na água adequada para sustentar a vida aquática, deve ser superior a $0,13 \text{ mmol L}^{-1}$. Considere um lago sob atmosfera em 20 °C e 1 atm.

Calcule a concentração de oxigênio dissolvida no lago.

- $k_H(\text{O}_2) = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

Etapa 1. Calcule a pressão parcial de oxigênio.

De $P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} P$

$$P_{\text{O}_2} = (0,2) \times (1 \text{ atm}) = 0,2 \text{ atm}$$

Etapa 2. Use a lei de Henry

De $s = k_H P$

$$s = (1,3 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{Latm}}) \times (0,2 \text{ atm}) = 0,27 \text{ mmol L}^{-1}$$

A solubilidade de um gás é proporcional a sua pressão parcial, porque um aumento de pressão corresponde a um aumento na velocidade com a qual as moléculas de gás se chocam com a superfície do solvente.

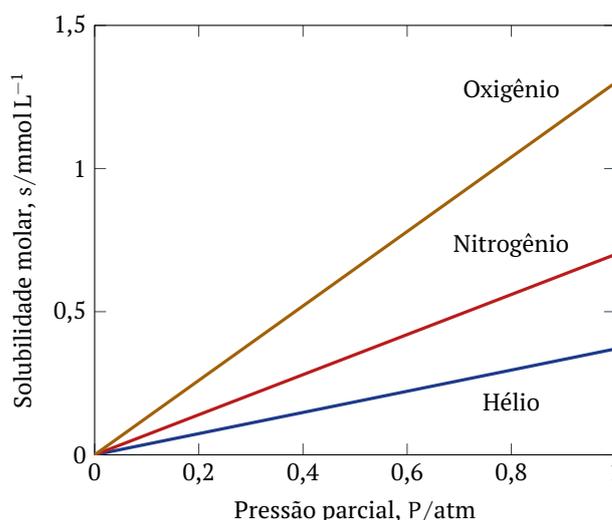


FIG. 3E.5 Variação da solubilidade molar dos gases oxigênio, nitrogênio e hélio com a pressão parcial. Note que a solubilidade de cada gás dobra quando a pressão parcial dobra.

3E.3c A termodinâmica da dissolução

A variação da entalpia molar quando uma substância dissolve é chamada de **entalpia de solução**, ΔH_{sol} . A variação de entalpia pode ser medida calorimetricamente a partir do calor liberado ou absorvido quando a substância dissolve em pressão constante. Entretanto, como as partículas de soluto interagem umas com as outras e com o solvente, para isolar as interações soluto-solvente, é necessário se concentrar na entalpia de solução limite, isto é, a variação de entalpia que acompanha a formação de uma solução muito diluída em que as interações soluto-soluto podem ser desprezadas. Alguns sólidos, como o cloreto de lítio, dissolvem exotermicamente, ou seja, com liberação de calor. Outros, como o nitrato de amônio, dissolvem endotermicamente.

Para entender os valores de entalpia de solução, pense na dissolução como um processo hipotético em duas etapas. Na primeira etapa, a formação de uma solução de um sal em água, imagine que os íons se separam do sólido para formar um gás de íons. A variação de entalpia que acompanha esta etapa altamente endotérmica é a entalpia de rede ou entalpia reticular, ΔH_{rede} , do sólido. A entalpia de rede do cloreto de sódio (787 kJ mol^{-1}), por exemplo, é a variação de entalpia molar do processo



O Tópico 1E mostrou que compostos formados por íons pequenos com muita carga (como Mg^{2+} e O^{2-}) ligam-se fortemente e que muita energia é necessária para quebrar a rede. Esses compostos têm entalpias de rede altas. Compostos formados por íons grandes com carga baixa, como o iodeto de potássio, têm forças atrativas fracas e, correspondentemente, entalpias de rede baixas.

Na segunda etapa hipotética, imagine que os íons gasosos mergulham na água e formam a solução final. A entalpia molar desta etapa é chamada de **entalpia de hidratação**, ΔH_{hid} , do composto. As entalpias de hidratação são negativas e comparáveis em valor às entalpias de rede dos compostos. No caso do cloreto de sódio, por exemplo, a entalpia de hidratação, isto é, a variação de entalpia molar do processo

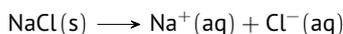


é -784 kJ mol^{-1} . A hidratação dos compostos iônicos é sempre exotérmica, por causa da formação de interações atrativas íon-dipolo entre as moléculas de água e os íons. Ela também é exotérmica para moléculas que podem formar ligações hidrogênio com a água, como a sacarose, a glicose, a acetona e o etanol.

Agora, reúna as duas etapas do processo de dissolução e calcule a mudança de energia total:

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{rede}} + \Delta H_{\text{hid}} \quad (3E.8)$$

Quando os valores são incluídos, a entalpia limite de solução do cloreto de sódio, isto é, a variação de entalpia do processo:



é calculada como:

$$\Delta H_{\text{sol}} = (787 \text{ kJ mol}^{-1}) + (-784 \text{ kJ mol}^{-1}) = +3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

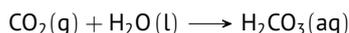
Como a entalpia de solução é positiva, existe um influxo líquido de energia, na forma de calor, quando o sólido dissolve. A dissolução do cloreto de sódio é, portanto, endotérmica, mas só até o limite de 3 kJ mol^{-1} . Como este exemplo mostra, a mudança total de entalpia depende de um equilíbrio muito delicado entre a entalpia de rede e a entalpia de hidratação.

PONTO PARA PENSAR

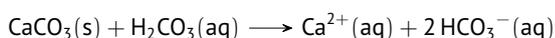
Por que o cloreto de sódio dissolve espontaneamente em água, apesar de a dissolução ser endotérmica?

Carga alta e raio iônico pequeno contribuem para as entalpias de hidratação elevadas. Porém, as mesmas características também contribuem para as entalpias de rede altas. É, então, muito difícil fazer previsões seguras sobre a solubilidade com base na carga e no raio do íon. O melhor que pode ser feito é usar essas características para racionalizar o que é observado. Com essa limitação em mente, você pode começar a entender o comportamento de algumas substâncias comuns e as propriedades de alguns minerais. Os nitratos, por exemplo, têm ânions grandes com carga um e, conseqüentemente, baixas entalpias de rede. As entalpias de hidratação, entretanto, são bastante grandes, porque a água pode formar ligações hidrogênio com os ânions nitrato. Como resultado, eles raramente são achados em depósitos minerais porque são solúveis na água do solo, e a água que escorre pelo terreno carrega as substâncias solúveis. Os íons carbonato têm aproximadamente o mesmo tamanho dos íons nitrato, mas carga dois. Como resultado, eles têm, comumente, entalpias de rede maiores do que os nitratos e é muito mais difícil retirá-los de sólidos como a pedra calcária (carbonato de cálcio). Os hidrogenocarbonatos (íons bicarbonato, HCO_3^-) têm carga um e são mais solúveis do que os carbonatos.

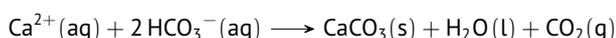
A diferença de solubilidade entre os carbonatos e os hidrogenocarbonatos é responsável pelo comportamento da **água dura**, isto é, da água que contém sais de cálcio e magnésio dissolvidos. A água dura é originada da água da chuva que dissolve dióxido de carbono do ar e forma uma solução muito diluída de ácido carbônico:



Quando a água escorre pelo solo e o penetra, o ácido carbônico reage com o carbonato de cálcio da pedra calcária ou giz e forma o hidrogenocarbonato, mais solúvel:



Essas duas reações se invertem quando a água que contém $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ é aquecida em uma chaleira ou caldeira:



O dióxido de carbono é liberado, e o carbonato de cálcio forma um depósito duro chamado de *escama*.

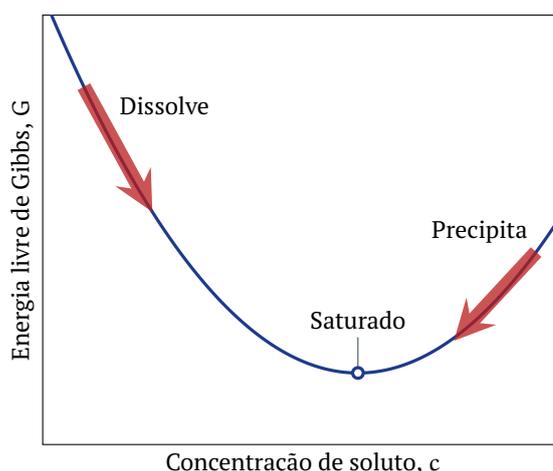


FIG. 3E.6 Em concentrações baixas de soluto, a dissolução é acompanhada pela diminuição da energia livre de Gibbs do sistema, logo, ela é espontânea. Em concentrações elevadas, a dissolução é acompanhada pelo aumento da energia livre de Gibbs, logo, o processo inverso, a precipitação, é espontâneo. A concentração de uma solução saturada corresponde ao estado de energia livre de Gibbs mais baixo na temperatura do experimento.

Como o ΔG da dissolução de um soluto depende da concentração do soluto, mesmo se ΔG for negativo em concentrações baixas, ele pode tornar-se positivo em concentrações altas (Fig. 3E.6). Um soluto dissolve espontaneamente somente até $\Delta G = 0$. Neste ponto, o soluto dissolvido está em equilíbrio com o soluto que não dissolveu — a solução está saturada.

As entalpias de solução em soluções diluídas podem ser expressas como a soma da entalpia de rede e da entalpia de hidratação do composto. A dissolução depende do balanço entre a variação de entropia da solução e a variação de entropia da vizinhança.

3E.3d A temperatura e a solubilidade

A maior parte das substâncias dissolve mais depressa em temperaturas elevadas do que em temperaturas baixas. Porém, isso não significa necessariamente que elas sejam mais solúveis — isto é, que atinjam uma concentração mais alta de soluto — em temperaturas mais altas. Em alguns casos, a solubilidade é mais baixa em temperaturas mais elevadas. É importante distinguir o efeito da temperatura na *velocidade* de um processo de seu efeito no resultado final.

A maior parte dos gases fica menos solúvel quando a temperatura aumenta. A baixa solubilidade de gases em água morna é responsável pelas pequenas bolhas que aparecem quando um copo com água gelada é colocado em uma sala quente. As bolhas são provocadas pelo gás que estava dissolvido quando a água estava gelada e que sai da solução quando a temperatura aumenta. Ao contrário, a maior parte dos sólidos iônicos e moleculares é mais solúvel em água quente do que em água fria (Fig. 3E.7). Essa característica é usada no laboratório para dissolver uma substância e fazer crescer cristais, deixando uma solução saturada esfriar lentamente. Porém, alguns sólidos que contêm íons muito hidratados, como o carbonato de lítio, são menos solúveis em temperaturas altas do que em temperaturas baixas. Um pequeno número de compostos tem comportamento misto. Por exemplo, a solubilidade do sulfato de sódio deca-hidratado aumenta até 32°C , mas decresce quando a temperatura ultrapassa esse valor.

Entalpias de solução negativas indicam que energia é liberada, na forma de calor, quando uma substância dissolve. Entretanto,

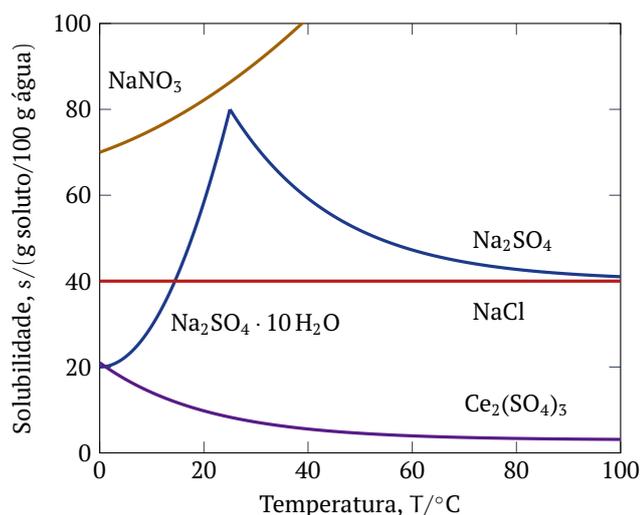


FIG. 3E.7 Variação, com a temperatura, das solubilidades de algumas substâncias em água.

para decidir se a dissolução é espontânea, em temperatura e pressão constantes, é necessário analisar a variação de energia livre, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Em outras palavras, as variações de entropia do sistema precisam ser levadas em conta, não somente a entalpia.

A desordem usualmente aumenta quando um sólido ordenado se dissolve. Portanto, na maior parte dos casos é possível imaginar que a entropia do sistema aumente na formação de uma solução. Como $T\Delta S$ é positivo, o aumento de desordem dá uma contribuição negativa para ΔG . Se ΔH também é negativo, você pode ter certeza de que ΔG é negativo. Pode-se esperar, então, que a maior parte das substâncias com entalpias de solução negativas seja solúvel.

Em alguns casos, a entropia do sistema diminui no processo de dissolução porque as moléculas de solvente formam estruturas semelhantes a gaiolas em torno do soluto. Como resultado, ΔS é negativo e o termo $-T\Delta S$ dá uma contribuição positiva para ΔG . Mesmo se ΔH for negativo, ΔG pode ser positivo. Em outras palavras, mesmo se energia é liberada para a vizinhança, o consequente aumento de entropia pode não ser suficiente para superar a diminuição de entropia do sistema, que é formado pelo soluto e pelo solvente. Neste caso, a substância não dissolve. Por essa razão, alguns hidrocarbonetos, como o heptano, são insolúveis em água, embora tenham entalpias de solução ligeiramente negativas.

Se ΔH é positivo, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ só pode ser negativo se ΔS for positivo e maior do que ΔH . Uma substância com entalpia de solução fortemente positiva é provavelmente insolúvel, porque a entropia da vizinhança diminui tanto que a dissolução corresponde a uma diminuição total da desordem.

Entender as contribuições para a energia livre de Gibbs da dissolução ajuda a explicar a dependência da solubilidade com a temperatura. A energia livre de Gibbs só fica mais negativa e mais favorável à dissolução, quando a temperatura aumenta, se ΔS for positivo. Para muitas substâncias iônicas, a dissolução resulta no aumento da entropia do sistema, e essas substâncias são mais solúveis em temperaturas mais elevadas. Entretanto, quando um gás dissolve em um líquido, suas moléculas ocupam muito menos espaço, e ocorre uma redução considerável da entropia do sistema. Neste caso, $-T\Delta S$ é positivo. Consequentemente, o aumento da temperatura faz ΔG aumentar, e a dissolução é menos favorável.

A velocidade de dissolução, mas não necessariamente a solubilidade, de uma substância aumenta com a temperatura. A solubilidade da maior parte dos gases é menor em temperaturas mais altas. Os sólidos têm comportamento variado.

Nível I

3E.01 Em uma amostra de água do mar dissolve-se um pouco de sacarose. Considere as proposições.

1. A pressão de vapor da água diminui.
2. A pressão osmótica da solução aumenta.
3. A temperatura de congelamento diminui.
4. A condutividade elétrica da solução permanece praticamente inalterada.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1, 2 e 3 **B** 1, 2 e 4 **C** 1, 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

3E.02 Considere as seguintes afirmações sobre equilíbrio de fases e propriedades coligativas.

1. A adição de um soluto não volátil a um solvente puro, em uma dada temperatura constante, sempre provoca uma diminuição na pressão de vapor.
2. O valor absoluto do abaixamento no ponto de congelamento de uma solução é menor se o soluto dimeriza parcialmente no solvente, comparado ao sistema nas mesmas condições em que não há a dimerização do soluto.
3. A pressão osmótica é a pressão exercida pelas moléculas de soluto sob uma membrana semipermeável.
4. Uma mistura formada por duas ou mais substâncias solidifica inteiramente em uma única temperatura.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 **B** 2 **C** 1 e 2
D 1, 2 e 3 **E** 1, 2 e 4

3E.03 Uma amostra de 20 mmol de glicose, $C_6H_{12}O_6$, foi dissolvida em 100 g de água.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da variação no ponto de ebulição da solução devido à dissolução.

- A** 0,05 °C **B** 0,10 °C **C** 0,15 °C
D 0,20 °C **E** 0,25 °C

Dados

• $k_{eb}(H_2O) = 0,510 \frac{K \cdot kg}{mol}$

3E.04 Considere uma solução $0,2 \text{ mol kg}^{-1}$ do analgésico codeína, $C_{18}H_{21}NO_3$, em benzeno.

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

- A** 3,4 °C **B** 4,5 °C **C** 6 °C **D** 8 °C **E** 11 °C

Dados

• $k_{cong}(C_6H_6) = 5,12 \frac{K \cdot kg}{mol}$

• $T_{fus}(C_6H_6) = 5,5 °C$

3E.05 Considere uma solução $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ de Na_2SO_4 .

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

- A** $-0,29^\circ\text{C}$ **B** $-0,36^\circ\text{C}$ **C** $-0,45^\circ\text{C}$
D $-0,56^\circ\text{C}$ **E** $-0,7^\circ\text{C}$

Dados

- $k_{\text{cong}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

3E.06 Considere uma solução $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ de um eletrólito fraco que está 7,5% dissociado em dois íons.

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

- A** $0,1^\circ\text{C}$ **B** $0,2^\circ\text{C}$ **C** $0,3^\circ\text{C}$ **D** $0,4^\circ\text{C}$ **E** $0,5^\circ\text{C}$

Dados

- $k_{\text{cong}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

3E.07 Uma solução $0,12 \text{ mol kg}^{-1}$ de ácido tricloroacético tem ponto de congelamento $-0,41^\circ\text{C}$.

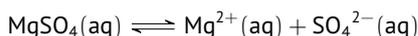
Assinale a alternativa que mais se aproxima do grau de ionização do ácido.

- A** 50% **B** 60% **C** 70% **D** 80% **E** 90%

Dados

- $k_{\text{cong}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

3E.08 Em contraste com muitos sais, o sulfato de magnésio, MgSO_4 , dissocia-se apenas parcialmente em solução aquosa:



Uma solução 1% em massa de MgSO_4 congela em $-0,192^\circ\text{C}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima do grau de dissociação do MgSO_4 na solução.

- A** 12% **B** 23% **C** 34% **D** 45% **E** 56%

Dados

- $k_{\text{cong}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

3E.09 Uma solução de sacarose foi dividida em duas amostras:

- A primeira amostra foi imediatamente resfriada, sendo -1°C a temperatura de início de congelamento.
- Algumas gotas de ácido clorídrico foram adicionadas à segunda amostra e essa foi aquecida a 90°C por um período de 24 horas, hidrolisando integralmente a sacarose em glicose e frutose. A segunda solução possui temperatura de congelamento -2°C .

Assinale a alternativa que mais se aproxima da temperatura de congelamento do solvente.

- A** 0°C **B** 1°C **C** 2°C **D** 3°C **E** 4°C

3E.10 Em solventes orgânicos, o ácido benzoico não se dissocia, mas sofre dimerização parcial:



A adição de 2,44 g de ácido benzoico em 100 g de CCl_4 abaixa a temperatura de congelamento do solvente em $4,8^\circ\text{C}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração do ácido benzoico que está dimerizado na solução.

- A** 10% **B** 20% **C** 30% **D** 40% **E** 50%

Dados

- $k_{\text{cong}}(\text{CCl}_4) = 30 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

3E.11 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 $0,62^\circ\text{C}$.

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

- A** 98 g mol^{-1} **B** 160 g mol^{-1} **C** 263 g mol^{-1}
D 431 g mol^{-1} **E** 707 g mol^{-1}

Dados

- $k_{\text{cong}}(\text{canfora}) = 40 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

3E.12 Em um experimento de determinação da massa molar usando o abaixamento do ponto de congelamento, é possível cometer os seguintes erros.

- Havia poeira na balança, o que fez a massa do soluto parecer maior do que é de fato.
- A água foi medida em volume, pressupondo que sua densidade fosse 1 g cm^{-3} , mas a água estava mais quente e menos densa do que o considerado.
- O termômetro não foi calibrado com precisão e, por essa razão, o ponto de congelamento real é $0,5^\circ\text{C}$ superior ao registrado.
- A solução não foi agitada o suficiente, e o soluto não dissolveu totalmente.

Assinale a alternativa que relaciona os erros que resultariam em uma massa molar calculada *superior* ao valor real.

- A** 1 **B** 4 **C** 1 e 4
D 1, 2 e 4 **E** 1, 3 e 4

3E.13 Considere uma solução aquosa $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de sacarose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da pressão osmótica dessa solução em 20°C .

- A** 0,99 atm **B** 1,2 atm **C** 1,5 atm
D 1,8 atm **E** 2,2 atm

3E.14 Uma solução foi preparada pela dissolução de 35 g de hemoglobina na quantidade de água necessária para completar 1 L de solução. A pressão osmótica da solução foi 10 mmHg em 25 °C.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da massa molar da hemoglobina.

- A** 17 kg mol⁻¹ **B** 27 kg mol⁻¹ **C** 42 kg mol⁻¹
D 65 kg mol⁻¹ **E** 102 kg mol⁻¹

3E.15 Gás dióxido de carbono está dissolvido em uma amostra de água em um recipiente parcialmente cheio e lacrado.

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 constante.

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

3E.16 Uma frasco contendo 900 mL de água é exposto a 1 atm de dióxido de carbono, CO₂.

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

- A** 89 mg **B** 160 mg **C** 286 mg
D 513 mg **E** 920 mg

Dados

$$\bullet k_H(\text{CO}_2) = 0,0230 \frac{\text{mol}}{\text{Latm}}$$

3E.17 A concentração mínima de oxigênio necessária para a vida dos peixes é 4 ppm. A constante de Henry para a solubilidade do O₂ na água é 1,3 mmol kg⁻¹ bar⁻¹.

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

- A** 0,4 atm **B** 0,5 atm **C** 0,63 atm
D 0,79 atm **E** 1 atm

3E.18 **Assinale** a alternativa que mais se aproxima da solubilidade do ar em 0,8 atm.

- A** 9 mg L⁻¹ **B** 13 mg L⁻¹ **C** 19 mg L⁻¹
D 28 mg L⁻¹ **E** 40 mg L⁻¹

Dados

$$\bullet k_H(\text{O}_2) = 0,00130 \frac{\text{mol}}{\text{Latm}} \quad \bullet k_H(\text{N}_2) = 7,00 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{Latm}}$$

3E.19 Quando o sulfato de lítio, Li₂SO₄, é dissolvido a temperatura da solução resultante aumenta. A dissolução do nitrato de amônio, NH₄NO₃, 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 sistema.
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

3E.20 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 a dissolução do nitrato de amônio em água é espontânea.

- A** A entalpia de rede é maior que a de entalpia de solvatação dos íons.
B 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.
D 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.

3E.21 **Assinale** a alternativa que mais se aproxima da entalpia de rede do cloreto de cálcio.

- A** -1210 kJ mol⁻¹ **B** -2260 kJ mol⁻¹
C -4230 kJ mol⁻¹ **D** -7910 kJ mol⁻¹
E -1,5 × 10⁴ kJ mol⁻¹

Dados

$$\bullet \Delta H_{\text{sol}}^{\circ}(\text{CaCl}_2) = -80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \bullet \Delta H_{\text{hid}}^{\circ}(\text{Ca}^{+2}) = -1580 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\bullet \Delta H_{\text{hid}}^{\circ}(\text{Cl}^{-}) = -380 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3E.22 Uma amostra de 4 g de MgBr₂ é dissolvida em 100 g de água a 25 °C.

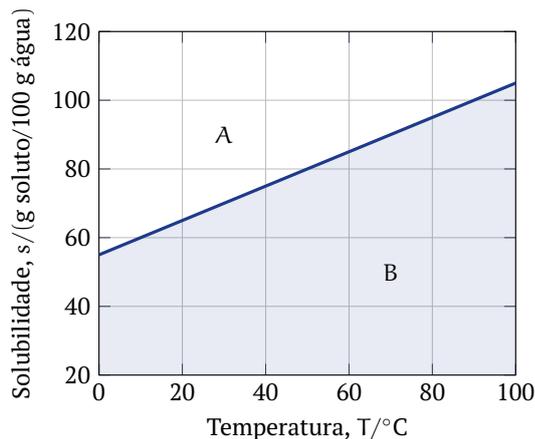
Assinale a alternativa que mais se aproxima da temperatura final da solução.

- A** 25 °C **B** 35 °C **C** 45 °C **D** 55 °C **E** 65 °C

Dados

$$\bullet \Delta H_{\text{hid}}^{\circ}(\text{MgBr}_2) = -2590 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad \bullet \Delta H_{\text{rede}}^{\circ}(\text{MgBr}_2) = -2410 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3E.23 Considere a curva de solubilidade do KBr.

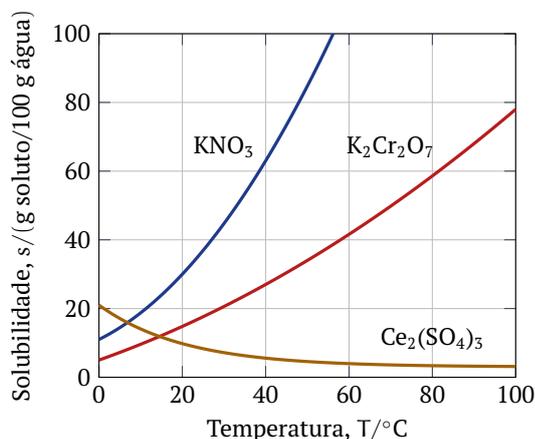


1. A dissolução do KBr em água é um processo endotérmico.
2. Em 30 °C, a molalidade de uma solução aquosa saturada em KBr é de aproximadamente 6 mol kg⁻¹.
3. Misturas correspondentes a pontos situados na região A da figura são bifásicas e misturas correspondentes a pontos situados na região B da figura são monofásicas.
4. Misturas correspondentes a pontos situados sobre a curva são saturadas em KBr.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *incorretas*.

- A** 3 **B** 4 **C** 1 e 3 **D** 2 e 3 **E** 3 e 4

3E.24 Considere as curvas de solubilidade.

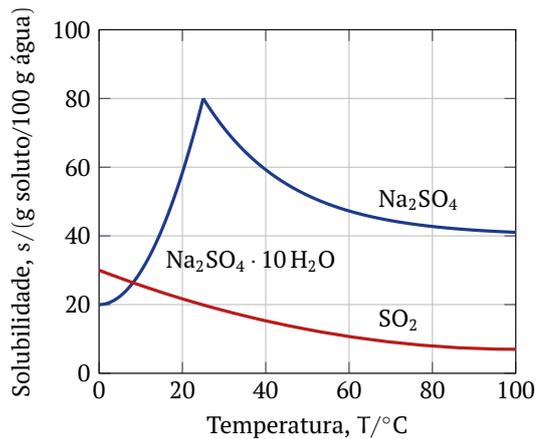


1. Ao dissolver 130 g de KNO₃ em 200 g de água, a 40 °C, a solução obtida é saturada e possui 70 g de corpo de fundo.
2. Ao dissolver 20 g de Ce₂(SO₄)₃ em 300 g de água a 10 °C e, posteriormente, aquecer a solução até 90 °C haverá gradativa precipitação da substância.
3. A menor quantidade de água necessária para dissolver completamente 140 g de K₂Cr₂O₇ em 90 °C é cerca de 150 g.
4. O K₂Cr₂O₇ é a substância mais solúvel em 100 °C.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 1 **B** 2 **C** 1 e 2 **D** 2 e 3 **E** 2 e 4

3E.25 Considere as curvas de solubilidade.

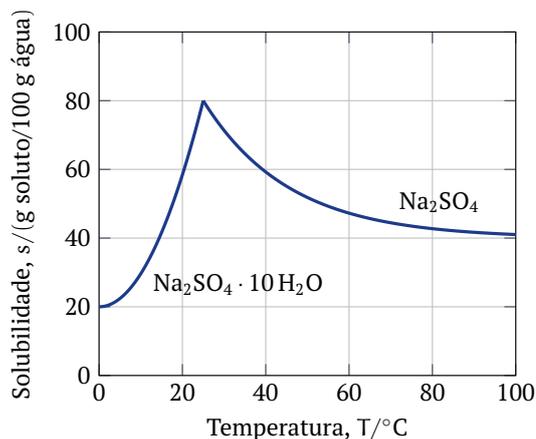


1. Soluções preparadas com 40 g de Na₂SO₄ ou com 40 g de SO₂ em 100 g de água em são instáveis em 60 °C.
2. Soluções preparadas com 40 g de Na₂SO₄ em 50 g de água em são supersaturadas em 25 °C.
3. A curva de solubilidade do Na₂SO₄ indica uma mudança na estrutura do corpo de fundo a partir de 25 °C.
4. A solubilidade do SO₂ segue o perfil esperado para a solubilidade de gases em água.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 3 **B** 4 **C** 3 e 4
D 1, 3 e 4 **E** 2, 3 e 4

3E.26 Considere as curvas de solubilidade do Na₂SO₄.

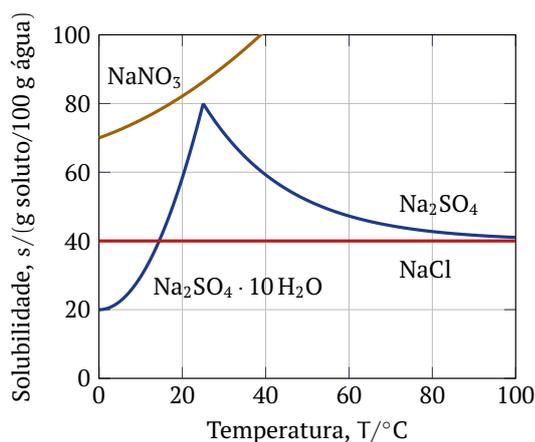


1. A entalpia de solução do Na₂SO₄ · 10 H₂O é exotérmica, enquanto a do Na₂SO₄ é endotérmica.
2. A hidratação de 1 mol de Na₂SO₄ libera a mesma energia que a hidratação de 1 mol de Na₂SO₄ · 10 H₂O.
3. A hidratação de 1 g de Na₂SO₄ libera mais energia que a hidratação de 1 g de Na₂SO₄ · 10 H₂O.
4. A entalpia de rede do Na₂SO₄ · 10 H₂O é maior que a do Na₂SO₄.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *incorretas*.

- A** 1 **B** 2 **C** 1 e 2 **D** 1 e 3 **E** 1 e 4

3E.27 Considere as curvas de solubilidade.



- Em 25 °C, uma mistura de 120 g de NaNO₃ com 100 g água é bifásica, sendo uma das fases o nitrato de sódio sólido e a outra a água líquida.
- Em 0 °C, uma mistura de 20 g de NaCl com 100 g de água é monofásica, sendo esta fase uma solução aquosa não saturada em NaCl.
- Em 25 °C, a concentração de íons de sódio existentes na fase líquida de uma mistura preparada pela adição de 6 g de NaCl à 100 g de água é 1 mol L⁻¹.
- Em 25 °C, a quantidade de íons de sódio presentes em uma solução preparada pela dissolução de 1 g de Na₂SO₄ em 10 g de água é maior do que a existente em outra solução preparada pela dissolução de 1 g de Na₂SO₄ · 10 H₂O na mesma quantidade de água.

Assinale a alternativa que relaciona as proposições *corretas*.

- A** 2 e 3 **B** 2 e 4 **C** 3 e 4
D 2, 3 e 4 **E** 1, 2, 3 e 4

Nível II

3E.28 Uma amostra de 20 g de uma mistura de sacarose, C₁₂H₂₂O₁₁, e cloreto de sódio, NaCl, é dissolvida em 1 L de água. O ponto de congelamento da solução é -0,426 °C.

Assinale a alternativa que mais se aproxima da fração mássica de sacarose na amostra.

- A** 45% **B** 54% **C** 63% **D** 72% **E** 81%

Dados

• $k_{\text{cong}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

3E.29 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.

- A** 47% **B** 56% **C** 65% **D** 74% **E** 83%

3E.30 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.

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

Dados

• $k_{\text{cong}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,12 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$ • $T_{\text{fus}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,5 \text{ °C}$

3E.31 A queima de 2,92 g de lisina, um aminoácido composto de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, formou 5,28 g de CO₂ e 2,52 g de H₂O.

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

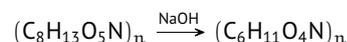
Quando uma amostra de 73 mg de lisina é dissolvida em água até completar 100 mL de solução em 20 °C, a pressão osmótica da solução é 12 kPa.

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

3E.32 Uma amostra de 0,2 g de polietileno, (CH₂)_n dissolvida em 0,1 L de tolueno tem pressão osmótica 6,3 Torr em 20 °C.

- Determine** a massa molar média do polímero.
- Determine** o número médio de unidades monoméricas em uma molécula do polímero.

3E.33 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:



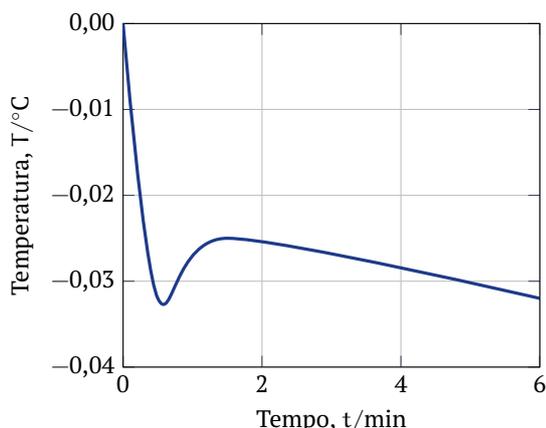
O produto da reação foi isolado e uma amostra de 10,2 g foi adicionada em 100 mL de água destilada. O ponto de congelamento desta solução é -0,00038 °C. A solução foi aquecida, mantendo o sistema sob agitação e em refluxo, por um longo tempo, garantindo a quebra completa das unidades poliméricas formando os monômeros. O ponto de congelamento da solução resultante é -1,14 °C.

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

Dados

• $k_{\text{cong}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

3E.34 Em um experimento para determinar a massa molar de um composto orgânico não eletrólito um estudante dissolveu 0,03 g do composto em 10 mL de água.



- Explique a variação na temperatura da mistura ao longo do experimento.
- Explique a depressão na curva que ocorre 30 s após o início do experimento.
- Estime a massa molar do composto orgânico.

Dados

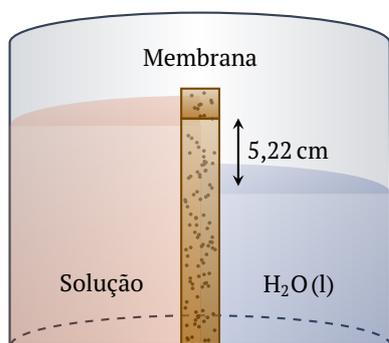
- $k_{\text{cong}}(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

3E.35 Uma amostra de água do mar possui densidade $1,05 \text{ g mL}^{-1}$, a concentração média de espécies dissolvidas é $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ e a temperatura média 290 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.

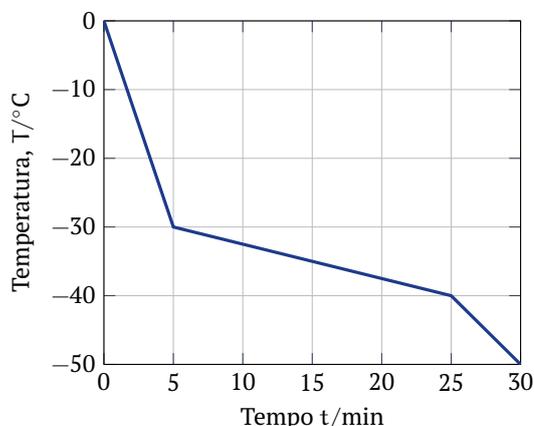
3E.36 Uma solução de 0,01 g de uma proteína em 10 mL de água em 20°C tem elevação de 5,22 cm no aparelho:



A densidade da solução é 1 g cm^{-3} .

- Determine a massa molar da proteína.
- 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.

3E.37 Em solução de tetracloreto de carbono, o tetracloreto de vanádio sofre dimerização formando V_2Cl_8 . Em um experimento, 6,76 g de VCl_4 foram dissolvidos em 100 g de tetracloreto de carbono a 0°C . Após certo tempo a mistura alcançou o equilíbrio, sendo a densidade $1,78 \text{ g cm}^{-3}$. A mistura foi resfriada com nitrogênio líquido, sendo registrada a variação da temperatura com o tempo.



- Determine o grau de dimerização do tetracloreto de vanádio.
- Determine a concentração molar de VCl_4 no equilíbrio.
- Determine a concentração molar de V_2Cl_8 no equilíbrio.

Dados

- $k_{\text{cong}}(\text{CCl}_4) = 29,8 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$
- $T_{\text{fus}}(\text{CCl}_4) = -23^\circ\text{C}$

3E.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 $-1,72^\circ\text{C}$. Em benzeno, o abaixamento do ponto de congelamento associado a uma solução 5%, em massa, de ácido acético é $2,32^\circ\text{C}$.

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

Dados

- $k_{\text{cong}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 5,12 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$
- $k_{\text{cong}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{K kg}}{\text{mol}}$

3E.39 Quando submersos em águas profundas, os mergulhadores necessitam voltar lentamente à superfície para evitar a formação de bolhas de gás no sangue.

- 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.
- 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.

3E.40 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 $5,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

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.

3E.41 Considere os dados em 25 °C.

	NaCl	NaI	KCl	KI
$\Delta H_{\text{rede}}^{\circ} / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	788	686	699	632
$\Delta H_{\text{sol}}^{\circ} / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	4	-5	17	

Determine a entalpia de dissolução do KI.

Nível III

3E.42 A entalpia de fusão de certa substância é $10,14 \text{ kJ mol}^{-1}$. 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; em 182,25 K, esta fração aumenta para 53%.

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

3E.43 Em uma região onde a água é muito dura, unidades de osmose reversa são utilizadas para purificação. Nessa região, a água apresenta 560 ug mL^{-1} de carbonato de magnésio. Uma unidade pode exercer uma pressão máxima de 8 atm operando a 27 °C.

- Determine** o volume de água que deve entrar na unidade por minuto para produzir 45 L de água purificada por dia.
- Verifique** se a unidade de osmose reversa pode ser utilizada para purificar água do mar, $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ em cloreto de sódio.

3E.44 Um tanque adiabático contém 1 kg de uma solução aquosa de NaOH, a 30% em massa em 25 °C. A solução no tanque é diluída a 20% em massa pela adição de água à mesma temperatura.

Considere os dados termodinâmicos para o sistema NaOH-H₂O em 25 °C, sendo o estado de referência para entalpia a água líquida em 0 °C.

$x_{\text{NaOH}} / \%$	$(H - H_0) / \text{kJ kg}^{-1}$	$C_P / \text{kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
20	76	3,54
30	104	3,63

Determine a temperatura final da solução após a diluição.

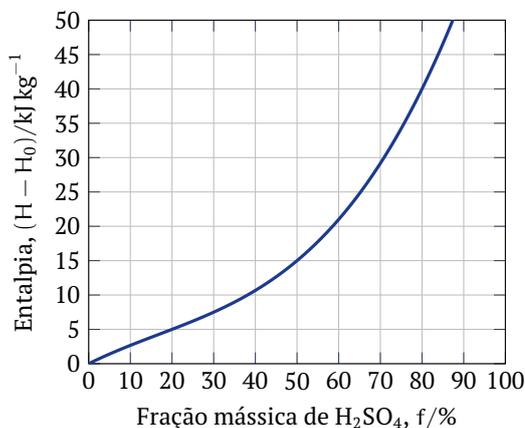
Dados

- $c(\text{H}_2\text{O}) = 4 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$

3E.45 Para um processo industrial, é necessário preparar ácido sulfúrico 50% em massa. Para isso, dispõe-se de:

- Solução aquosa 20% em massa de ácido sulfúrico em 25 °C.
- Solução aquosa 80% em massa de ácido sulfúrico em 25 °C.
- Gelo em 0 °C.

Considere os dados termodinâmicos para o sistema H₂SO₄-H₂O em 25 °C, sendo o estado de referência para entalpia a água líquida em 25 °C.



Determine a massa de cada solução necessária para preparar uma tonelada da solução desejada em 25 °C.

Dados

- $c(\text{H}_2\text{O}) = 4 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
- $\Delta H_{\text{fus}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 330 \text{ kJ kg}^{-1}$

Gabarito: Nível I

- | | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 3E.01 E | 3E.02 C | 3E.03 B | 3E.04 B | 3E.05 D | 3E.06 B |
| 3E.07 D | 3E.08 B | 3E.09 A | 3E.10 D | 3E.11 B | 3E.12 C |
| 3E.13 B | 3E.14 D | 3E.15 C | 3E.16 E | 3E.17 B | 3E.18 C |
| 3E.19 D | 3E.20 D | 3E.21 B | 3E.22 B | 3E.23 A | 3E.24 B |
| 3E.25 C | 3E.26 A | 3E.27 D | | | |

Gabarito: Nível II

- 3E.28 D 3E.29 E

3E.30 $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}$
 147 g mol^{-1}
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

3E.31 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
 146 g mol^{-1}
 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$

3E.32 5800 g mol^{-1}
 414

3E.33 3000
 79%

- 3E.34 a. A medida que a solução esfria a água congela e a solução fica cada vez mais concentrada. Quanto mais concentrada a solução menor é a temperatura de congelamento, portanto, a temperatura decresce a medida que a solução congela.
 b. A depressão é devido à sobrefusão da solução antes do início do congelamento.
 c. 240 g mol^{-1}

- 3E.35 183 m
- 3E.36 a. 4800 g mol^{-1}
b. $-4 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$
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.
- 3E.37 66%
 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$
- 3E.38 O ácido acético sofre ionização em água e dimerização em benzeno.
5,4%
96,5%
- 3E.39 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.
- 3E.40 286 mL
- 3E.41 43 kJ mol^{-1}

Gabarito: Nível III

- 3E.42 182,7 K
182,4 K
- 3E.43 46 L min^{-1}
Não pode ser utilizada.
- 3E.44 $32,5 \text{ }^\circ\text{C}$