



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Propriedades Coligativas

Técnico em Análises Químicas – Módulo III

Marco Aurelio Woehl



Ministério
da Educação



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

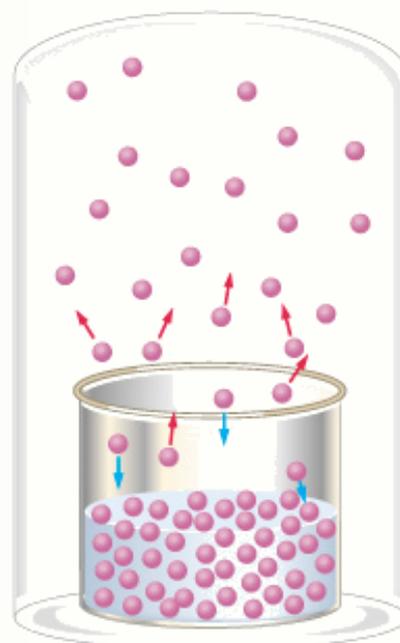
Propriedades Coligativas

Pressão de vapor

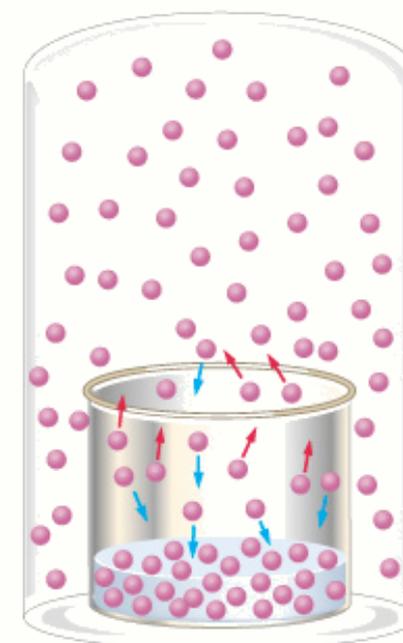
 Molecules undergoing **vaporization**  Molecules undergoing **condensation**



(a) Vaporization



(b) Vaporization rate $>$ condensation rate



(c) Vaporization rate = condensation rate



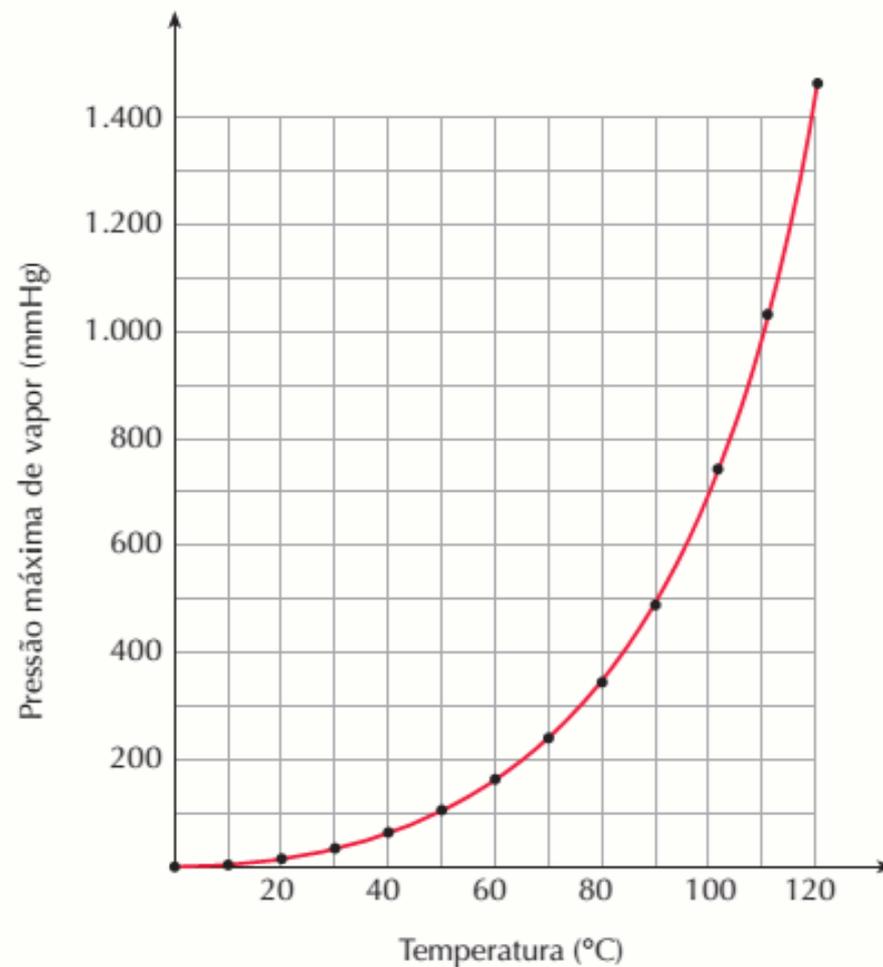
Ministério
da Educação



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Pressão de vapor

Água pura	
Temperatura (°C)	Pressão máxima de vapor (mmHg)
0	4,6
10	9,2
20	17,5
30	31,8
40	55,3
50	92,5
60	149,4
70	233,7
80	355,1
90	525,8
100	760,0
110	1.074,6
120	1.489,1



Ministério
da Educação



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARIN

Pressão de vapor

A UMIDADE DO AR

No ar atmosférico sempre há uma certa quantidade dissolvida de vapor de água — é o que se chama de **umidade do ar**. Se a umidade aumenta e chega ao ponto de saturação (ponto de orvalho), começam a se formar a neblina (no ar), as nuvens (na alta atmosfera) e o orvalho (sobre as plantas, por exemplo).

Você já deve ter reparado que nos boletins meteorológicos se divulga a **umidade relativa do ar**. Esse valor é definido como “o quociente entre a pressão parcial do vapor de água presente no ar e a pressão máxima do vapor de água, na mesma temperatura”. Esse quociente pode ser expresso em porcentagem, sendo que umidades relativas entre 50% e 70% são consideradas confortáveis pela maioria das pessoas.



Neblina em Cambará do Sul (RS).

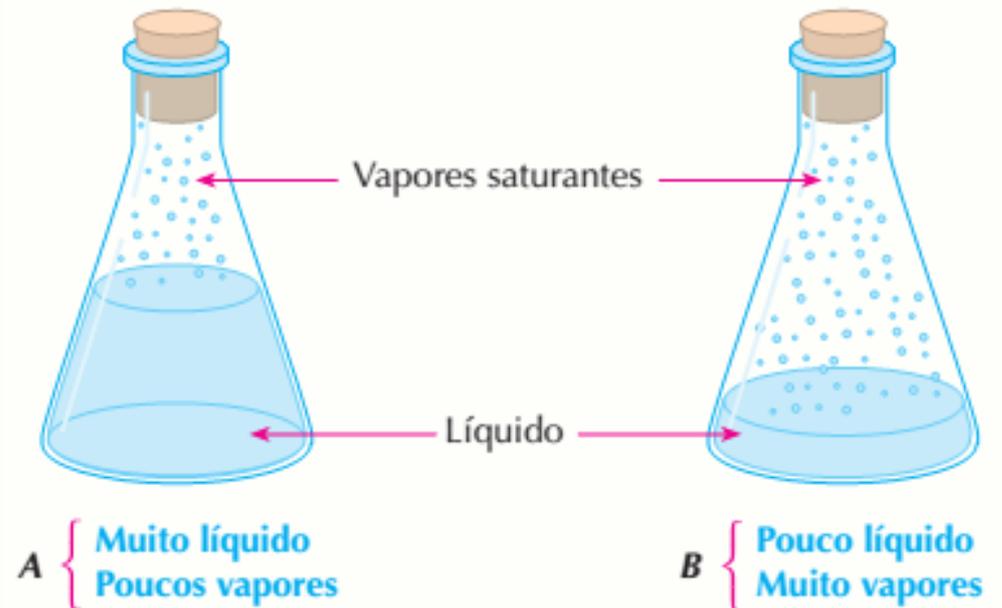
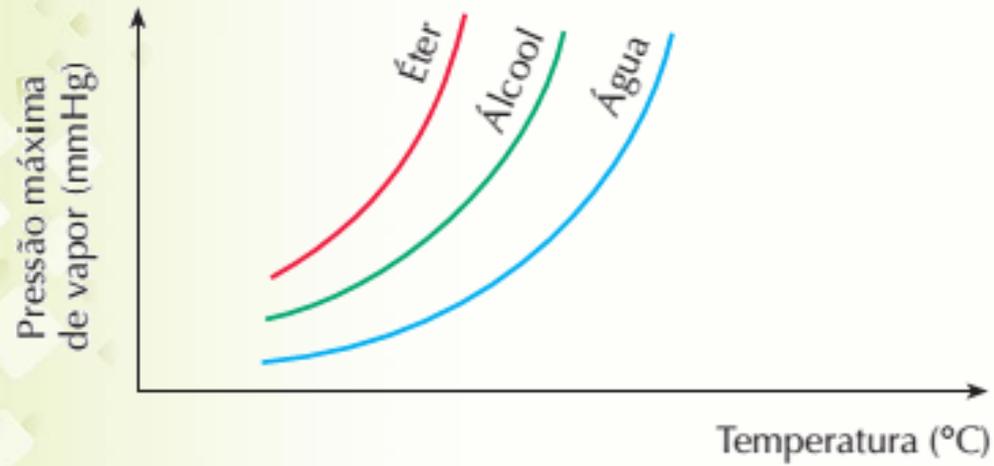


Ministério
da Educação



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Pressão de vapor



Ministério
da Educação



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

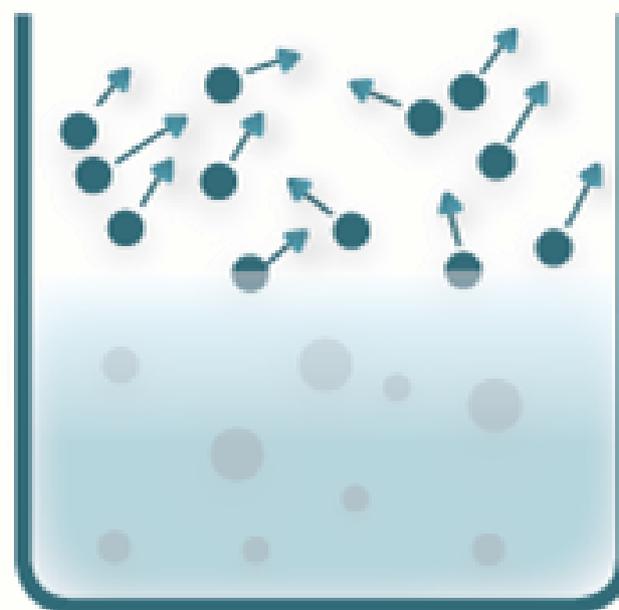
Ebulição de líquidos puros

Evaporação



As bolhas de gás não se formam no seio do líquido, porque a pressão do gás (das moléculas na fase gasosa) é menor que a pressão atmosférica

Ebulição



As bolhas de gás formam-se e sobem no seio do líquido, porque a pressão do gás (das moléculas na fase gasosa) vence a resistência oferecida pela pressão atmosférica

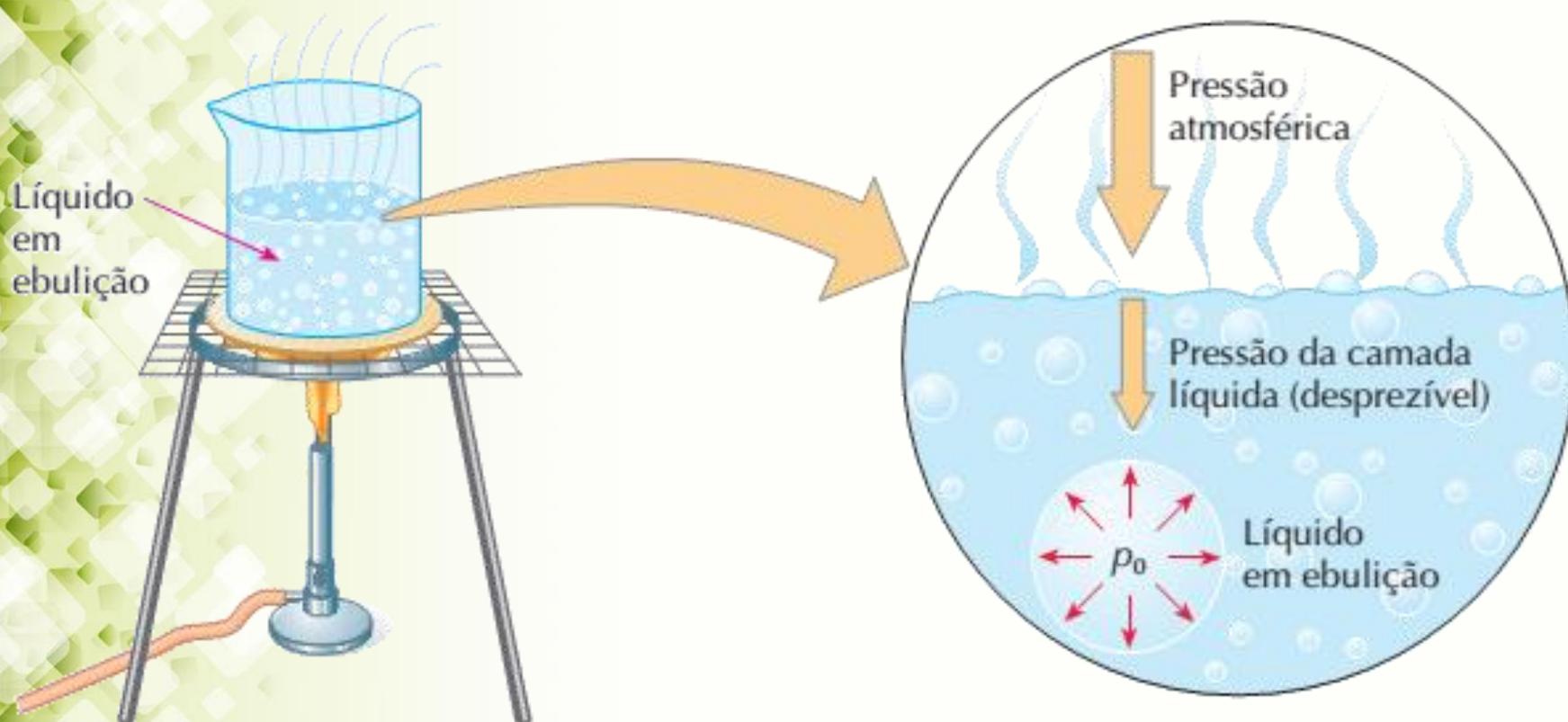


Ministério
da Educação



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Ebulição de líquidos puros

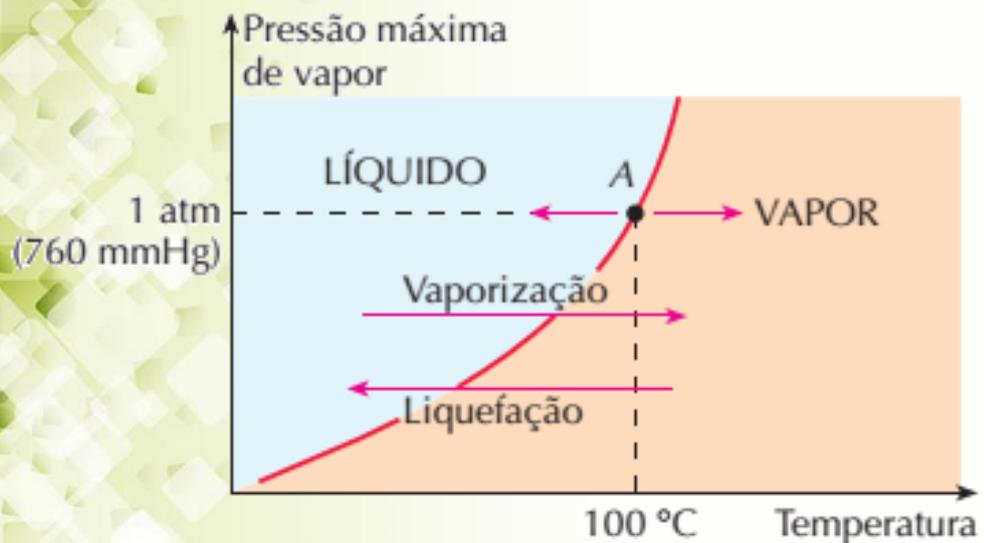


Ministério
da Educação



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Ebulição de líquidos puros



Localidade	Altitude em relação ao nível do mar (m)	Temperatura aproximada de ebulição da água (°C)
Rio de Janeiro	0	100
São Paulo	750	97
Campos do Jordão	1.628	95
Cidade do México	2.240	92
La Paz	3.636	88
Monte Kilimanjaro	5.895	82
Monte Everest	8.848	70

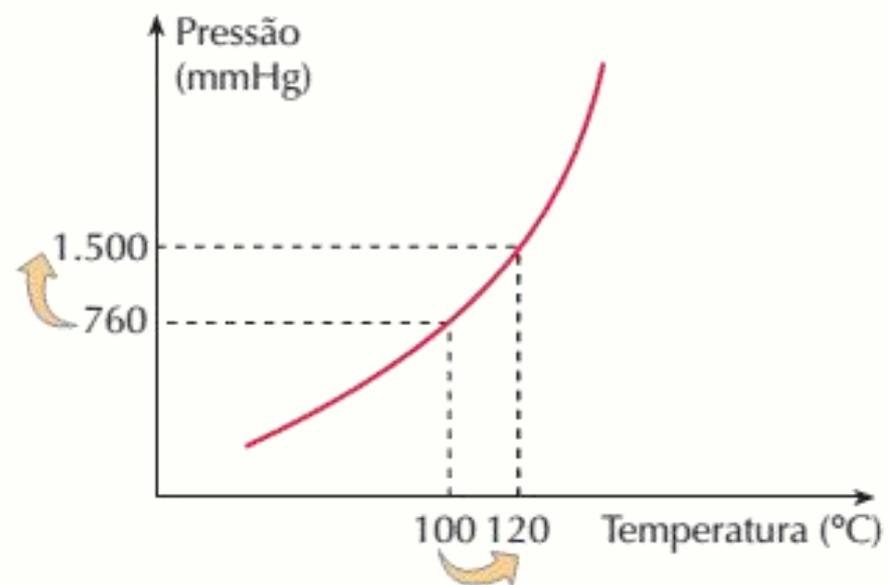


Ministério
da Educação



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

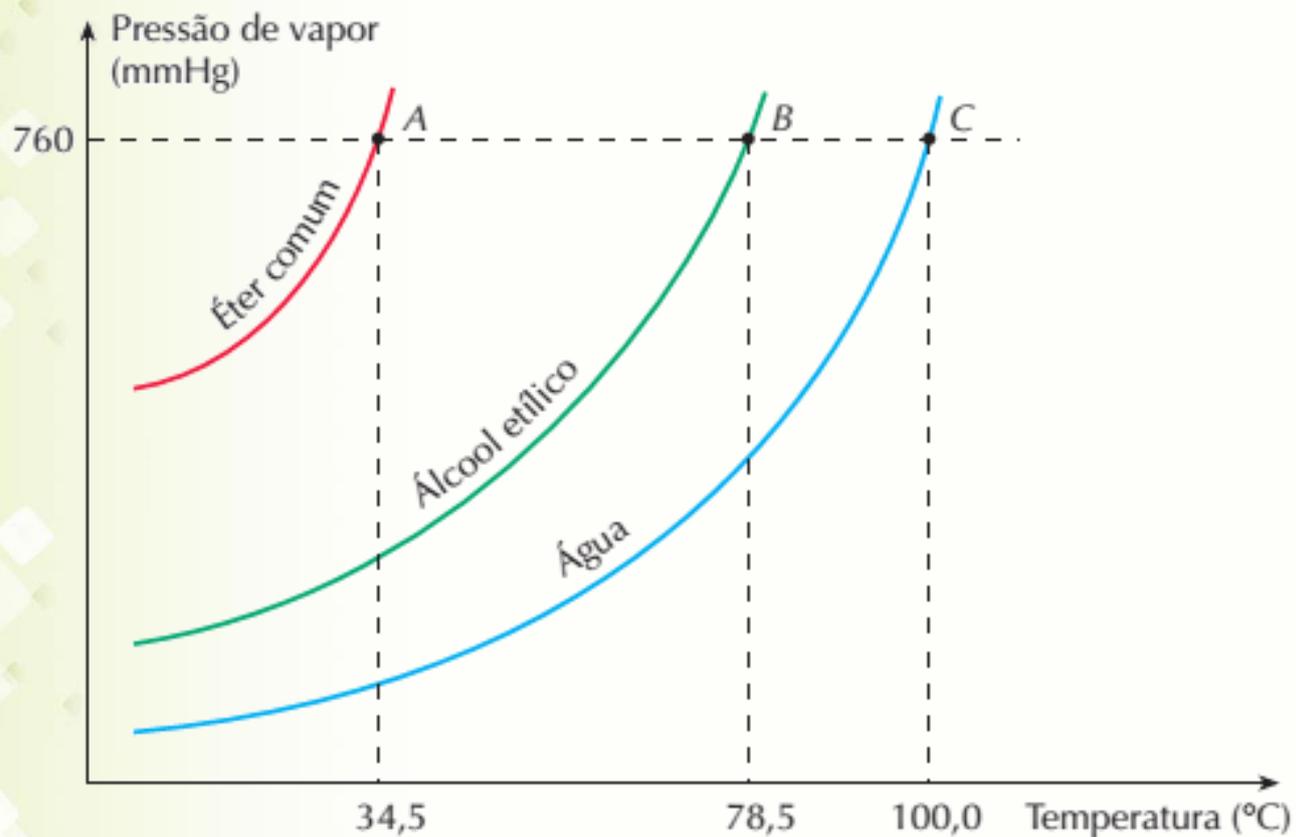
Ebulição de líquidos puros



Ministério
da Educação



Ebulição de líquidos puros



Maior pressão de vapor



Líquido mais volátil



Menor temperatura de ebulição

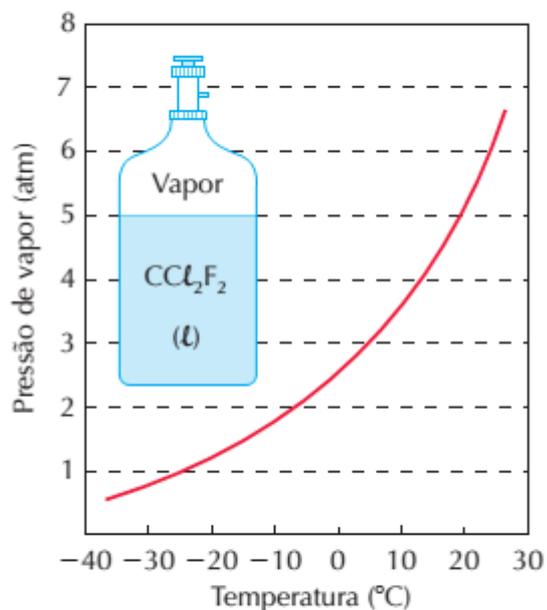




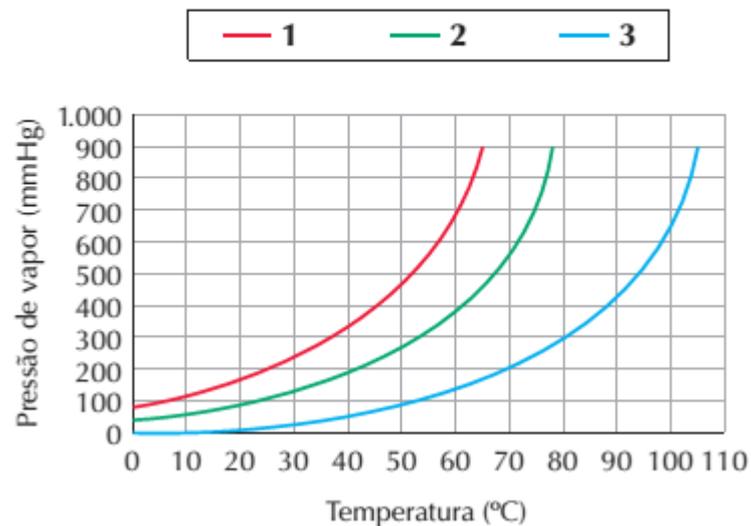
INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Ebulição de líquidos puros

(Ceeteps-SP) O gráfico abaixo mostra a variação da pressão de vapor, em função da temperatura, para o diclorodiflúor-metano.



(FMTM-MG) O gráfico apresenta, para os líquidos 1, 2 e 3, as curvas de pressão de vapor em função da temperatura.



I. No mesmo local no qual o líquido 3 entra em ebulição a 90 °C, o líquido 1 entra em ebulição a 50 °C.

II. Na temperatura de ebulição, a pressão de vapor do líquido 1 é maior que a do líquido 2.

III. A 25 °C, o líquido 1 é o mais volátil.

IV. As forças intermoleculares no líquido 3 são mais fortes.

Das afirmações acima, identifique as corretas.

- a) I, II, III e IV.
b) I, II e III, apenas.
c) I, III e IV, apenas.
d) II e III, apenas.
e) I e III, apenas.

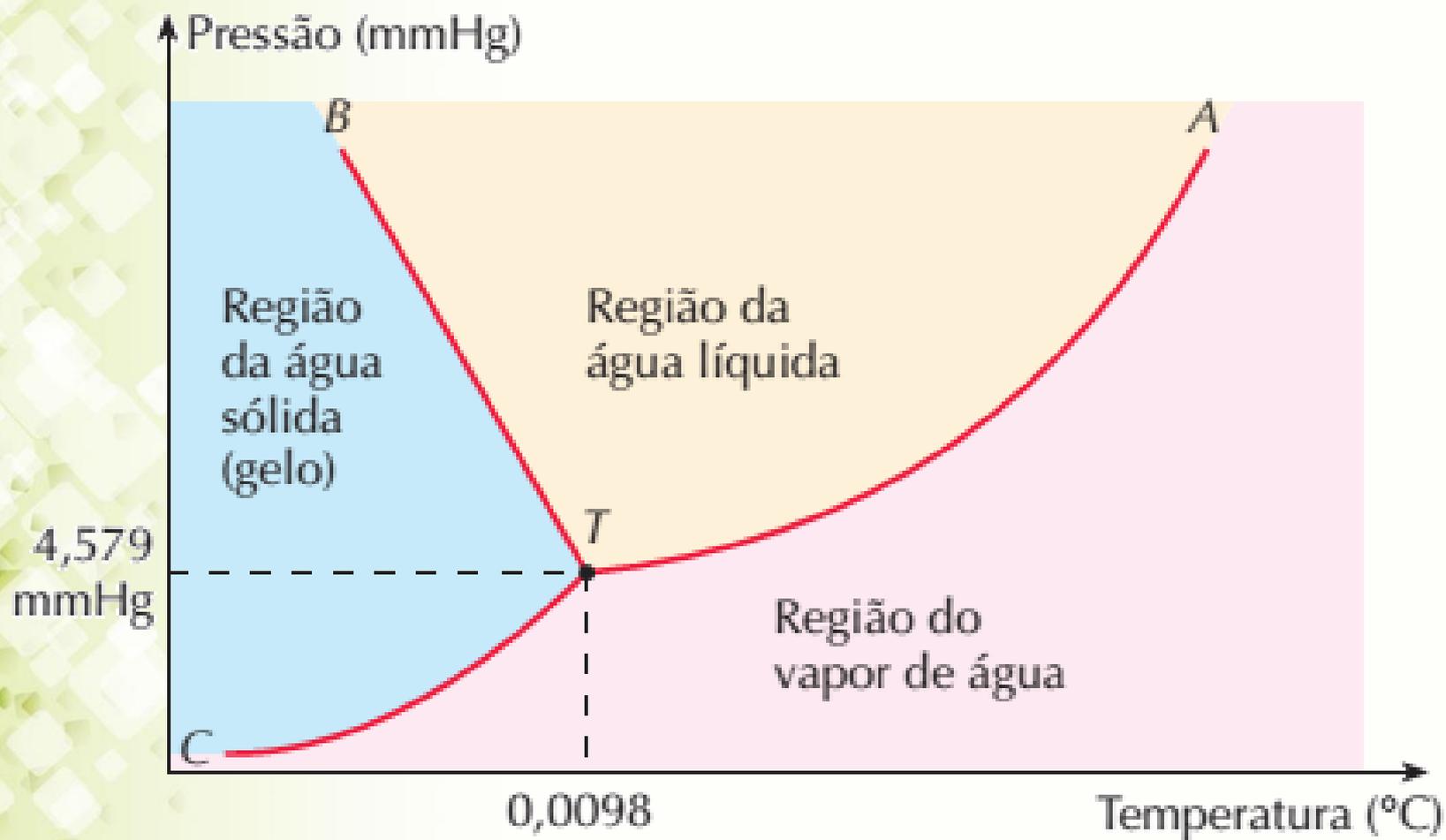


Ministério
da Educação



Congelamento de líquidos puros

Diagrama de fases

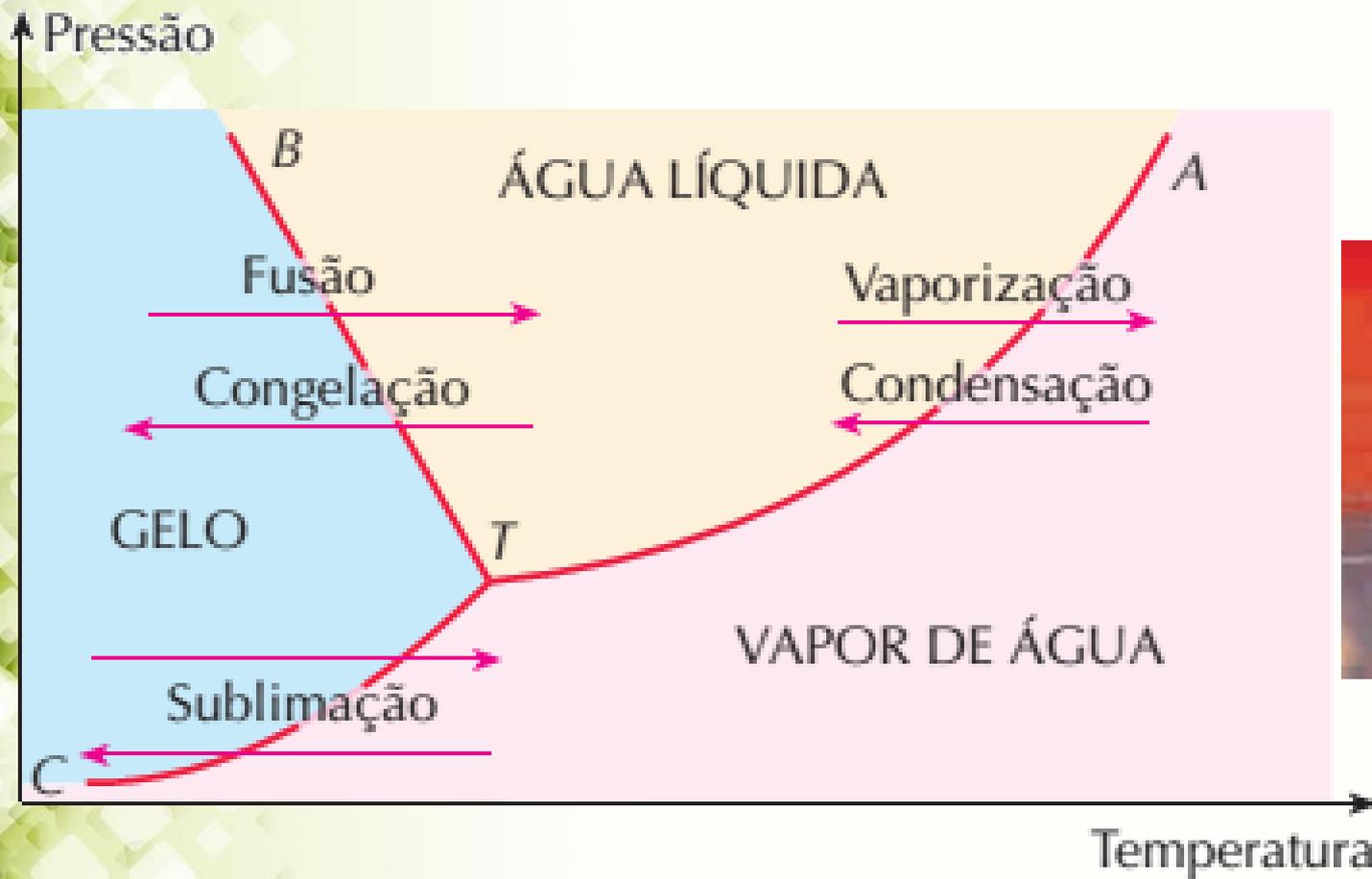




INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Congelamento de líquidos puros

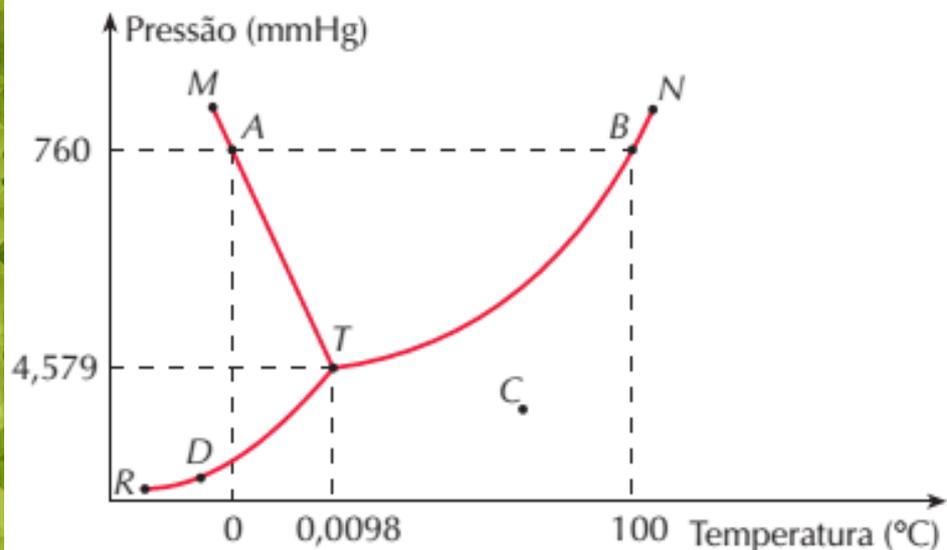
Diagrama de fases



Ministério
da Educação

(Mackenzie-SP) Relativamente ao diagrama de fases da água pura, no ponto identifique a alternativa **incorreta**.

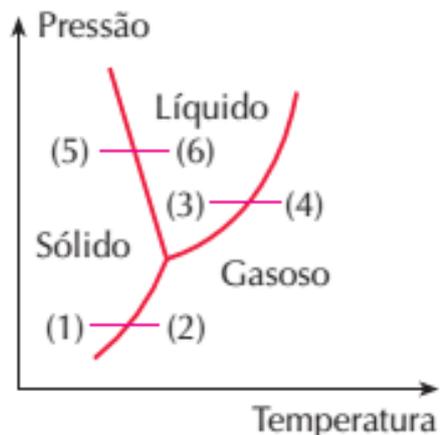
- tem-se o equilíbrio entre água sólida e água líquida.
- tem-se o equilíbrio entre água líquida e vapor.
- tem-se, somente, água na fase vapor.
- as três fases coexistem em equilíbrio.
- coexistem as fases vapor e líquida.



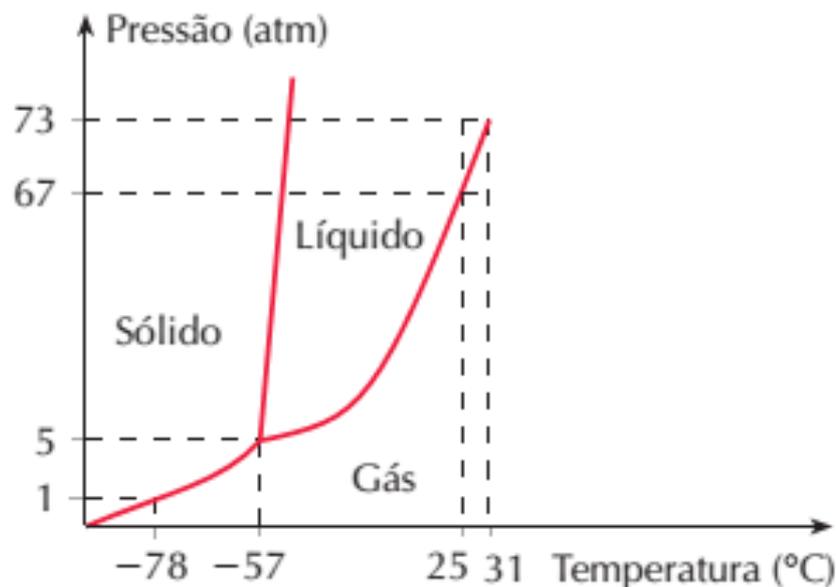
(UFRGS-RS) Considere o diagrama que representa o equilíbrio entre fases da água pura.

A linha que representa o fenômeno da formação de granizo é:

- (1) — (2)
- (2) — (1)
- (4) — (3)
- (5) — (6)
- (6) — (5)



(Fuvest-SP) O diagrama esboçado abaixo mostra os estados físicos do CO_2 em diferentes pressões e temperaturas. As curvas são formadas por pontos em que coexistem dois ou mais estados físicos.



Um método de produção de gelo-seco (CO_2 sólido) envolve:

- compressão isotérmica do CO_2 (g), inicialmente a 25°C e 1 atm, até passar para o estado líquido;
- rápida decompressão até 1 atm, processo no qual ocorre forte abaixamento de temperatura e aparecimento de CO_2 sólido.

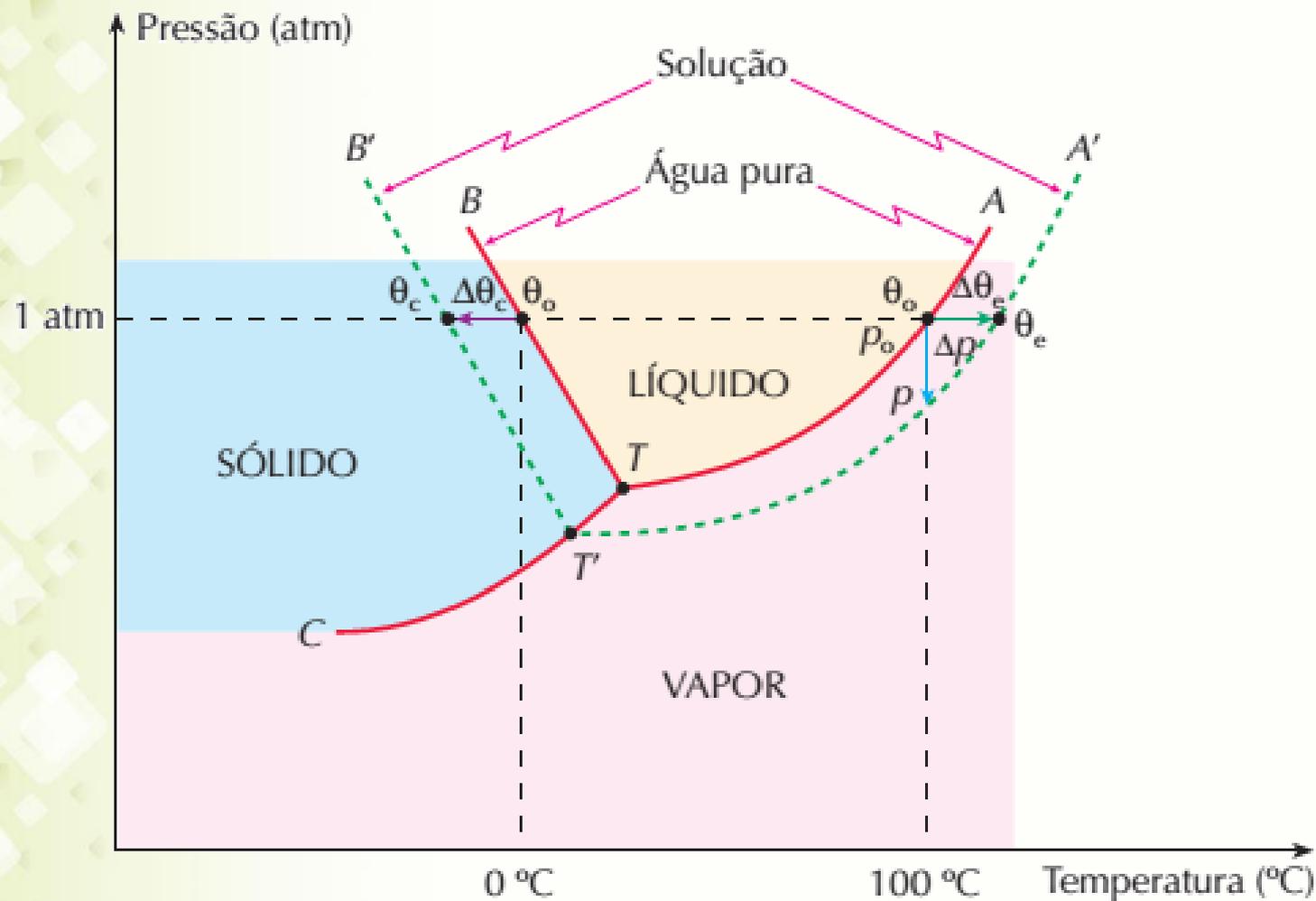
Em I, a pressão mínima a que o CO_2 (g) deve ser submetido para começar a liquefação, a 25°C , é y e, em II, a temperatura deve atingir x.

Os valores de y e x são, respectivamente:

- 67 atm e 0°C
- 73 atm e -78°C
- 5 atm e -57°C
- 67 atm e -78°C
- 73 atm e -57°C



Soluções de solutos não-voláteis não-iônicos





INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Soluções de solutos não-voláteis não-iônicos

- p_0 é a pressão máxima de vapor do líquido puro, à temperatura θ ;
 - p é a pressão máxima de vapor da solução, à mesma temperatura θ (note que seria melhor dizer pressão máxima de vapor **do solvente** na solução);
 - $p_0 - p = \Delta p$ é o **abaixamento absoluto** da pressão máxima de vapor da solução;
 - $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0}$ é o **abaixamento relativo** da pressão máxima de vapor da solução (é o chamado **efeito tonoscópico** ou **tonométrico**).
-
- θ_0 \longrightarrow temperatura de ebulição do líquido puro;
 - θ_e \longrightarrow temperatura de **início** de ebulição da solução;
 - $\theta_e - \theta_0 = \Delta\theta_e$ \longrightarrow elevação da temperatura de ebulição da solução (é o chamado **efeito ebulioscópico** ou **ebuliométrico**).
-
- θ_0 \longrightarrow temperatura de congelação do líquido puro;
 - θ_c \longrightarrow temperatura de **início** de congelação da solução;
 - $\theta_0 - \theta_c = \Delta\theta_c$ = abaixamento da temperatura de congelação da solução (é o chamado **efeito crioscópico** ou **criométrico**).



Ministério
da Educação



Soluções de solutos não-voláteis não-iônicos

Lei de Raoult

Dissolvendo-se 1 mol de qualquer soluto, não-volátil e não-iônico, em 1 kg de solvente, observa-se sempre o mesmo efeito tonométrico ou ebuliométrico ou criométrico.

$$\frac{\Delta p}{p_0} = K_t \cdot W$$

$$\Delta\theta_e = K_e \cdot W$$

$$\Delta\theta_c = K_c \cdot W$$

$$W = \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}, \text{ em que } \begin{cases} m_1 = \text{massa do soluto} \\ M_1 = \text{massa molar do soluto} \\ m_2 = \text{massa do solvente} \end{cases}$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} = K_t \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$$\Delta\theta_e = K_e \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$$\Delta\theta_c = K_c \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$





INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Soluções de solutos não-voláteis não-iônicos

Lei de Raoult

$$\frac{\Delta p}{p_0} = K_t \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$$\Delta\theta_e = K_e \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$$\Delta\theta_c = K_c \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$K_t = \frac{M_2}{1.000}$, em que M_2 é a massa molar do solvente.

$K_e = \frac{R \cdot T_0^2}{1.000 L_v}$, em que

{	$R =$ constante universal dos gases perfeitos $\left(R = 2 \frac{\text{cal}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right)$
	$T_0 =$ temperatura absoluta de ebulição do solvente puro (K)
	$L_v =$ calor latente de vaporização do solvente puro (cal/g)



Ministério
da Educação



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Soluções de solutos não-voláteis não-iônicos

Lei de Raoult

Dez gramas de uma substância, de massa molecular 266, foram dissolvidos em 500 g de tetracloreto de carbono. Qual a temperatura de ebulição da solução, sob pressão normal? (Dados relativos ao tetracloreto de carbono puro: temperatura de ebulição = 77,0 °C (sob pressão normal); calor latente de vaporização = 46 cal/g)

Resolução

- Cálculo da constante ebulliométrica molal do solvente (tetracloreto de carbono)

$$K_e = \frac{R \cdot T_0^2}{1.000 \cdot L_v}$$

$$K_e = \frac{2 \cdot (77 + 273)^2}{1.000 \cdot 46}$$

$$K_e \approx 5,32 \text{ °C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Cálculo da temperatura de ebulição da solução

$$\Delta\theta_e = \theta_e - \theta_0 = K_e \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$$\theta_e - 77,0 = 5,32 \cdot \frac{1.000 \cdot 10}{500 \cdot 266}$$

$$\theta_e = 77,4 \text{ °C}$$



Ministério
da Educação



Soluções de solutos não-voláteis não-iônicos

Lei de Raoult

- 16 A pressão máxima de vapor de água pura, a 20 °C, é 17,54 mmHg. Dissolvendo-se 36 g de glicose (massa molecular = 180) em 500 g de água, quais serão os abaixamentos relativo e absoluto da pressão máxima de vapor da solução?

Resolução

- Cálculo do abaixamento relativo da pressão máxima de vapor da solução

$$\frac{\Delta p}{p_0} = K_t \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

Considerando que o solvente é a água (massa molecular = 18), sua constante tonométrica vale:

$$K_t = \frac{M_2}{1.000} \Rightarrow K_t = \frac{18}{1.000}$$

Substituindo esse valor e os dados do problema na primeira fórmula, temos:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{18}{1.000} \cdot \frac{1.000 \cdot 36}{500 \cdot 180}$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} = 0,0072$$

(esse resultado é um número puro e não depende da temperatura)

- Cálculo do abaixamento absoluto da pressão máxima de vapor da solução
Tendo sido dada, no problema, a pressão máxima de vapor da água pura ($p_0 = 17,54$ mmHg), obtemos do resultado anterior:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{\Delta p}{17,54} = 0,0072$$

$$\Delta p = 0,1263 \text{ mmHg}$$



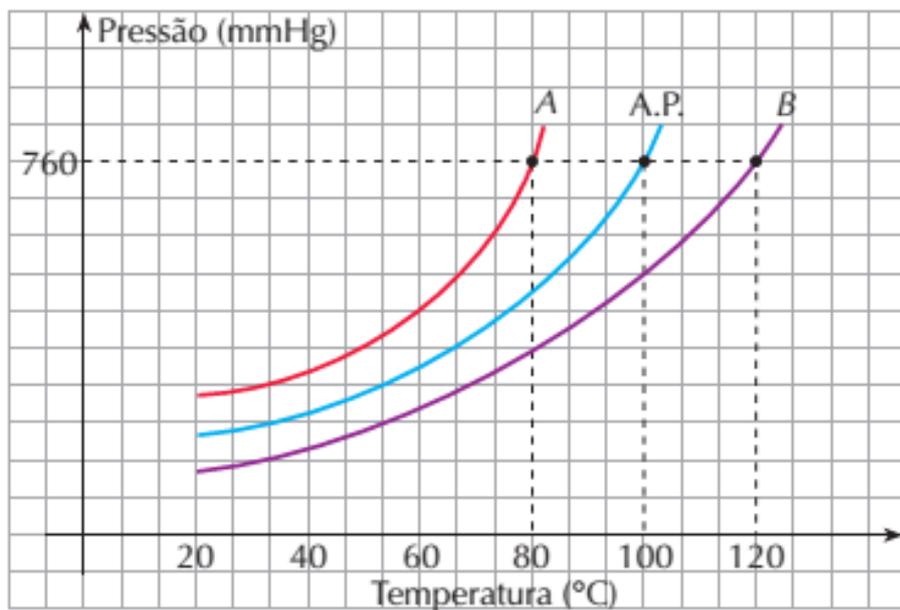


INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Soluções de solutos não-voláteis não-iônicos

Lei de Raoult

(UFRGS-RS) Considere o gráfico abaixo, que representa as variações das pressões máximas de vapor da água pura (A.P.) e duas amostras líquidas A e B, em função da temperatura.



- O que se pode concluir em temperaturas iguais?
- a amostra A constitui-se de um líquido menos volátil que a água pura.
 - a amostra B pode ser constituída de uma solução aquosa de cloreto de sódio.
 - a amostra B constitui-se de um líquido que evapora mais rapidamente que a água pura.
 - a amostra A pode ser constituída de solução aquosa de sacarose.
 - as amostras A e B constituem-se de soluções aquosas preparadas com solutos diferentes.



Ministério
da Educação



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Soluções de solutos não-voláteis não-iônicos

Lei de Raoult

Dez gramas de uma substância, de massa molecular 266, foram dissolvidos em 500 g de tetracloreto de carbono. Qual a temperatura de ebulição da solução, sob pressão normal? (Dados relativos ao tetracloreto de carbono puro: temperatura de ebulição = 77,0 °C (sob pressão normal); calor latente de vaporização = 46 cal/g)

Resolução

- Cálculo da constante ebulliométrica molal do solvente (tetracloreto de carbono)

$$K_e = \frac{R \cdot T_0^2}{1.000 \cdot L_v}$$

$$K_e = \frac{2 \cdot (77 + 273)^2}{1.000 \cdot 46}$$

$$K_e \approx 5,32 \text{ °C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Cálculo da temperatura de ebulição da solução

$$\Delta\theta_e = \theta_e - \theta_0 = K_e \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1}$$

$$\theta_e - 77,0 = 5,32 \cdot \frac{1.000 \cdot 10}{500 \cdot 266}$$

$$\theta_e = 77,4 \text{ °C}$$



Ministério
da Educação



INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Osmometria

Osmometria é o estudo e a medição da pressão osmótica das soluções.

Primeira lei da osmometria

Em temperatura constante, a pressão osmótica é diretamente proporcional à molaridade da solução.

Matematicamente:

$$\pi = k\mathcal{M}$$

ou

$$\pi = k \frac{n_1}{V}$$



Ministério
da Educação



$$\pi V = n_1 RT \quad \text{ou} \quad \pi V = \frac{m_1}{M_1} RT$$

ou, ainda:

$$\pi = \frac{n_1}{V} RT \quad \text{ou} \quad \pi = \mathcal{M} RT$$

Nessas expressões: {

- π = pressão osmótica da solução (atm);
- V = é o volume da solução (L);
- T = temperatura absoluta da solução (K);
- n_1 = quantidade em mols do soluto;
- R = constante universal dos gases perfeitos = $0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$.

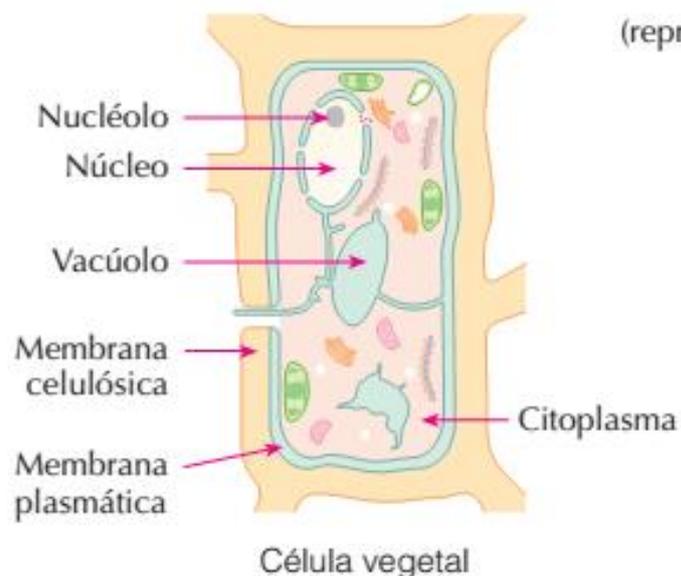




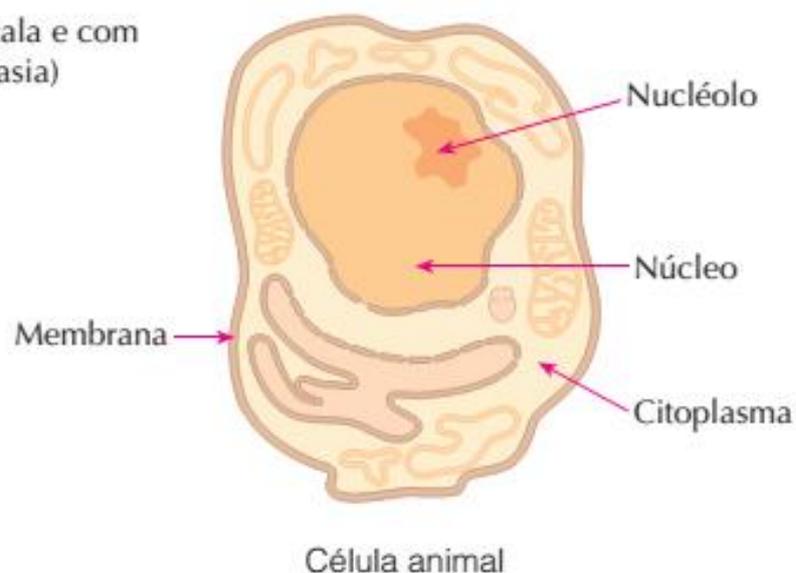
Tendo duas soluções, à **mesma temperatura**, com pressões osmóticas π_A e π_B , dizemos que:

- a solução A é **hipertônica** em relação à B, quando $\pi_A > \pi_B$;
- a solução A é **isotônica** em relação à B, quando $\pi_A = \pi_B$;
- a solução A é **hipotônica** em relação à B, quando $\pi_A < \pi_B$.

Duas soluções isotônicas são também denominadas **soluções isosmóticas** ou **soluções de igual tonicidade**.



(representação sem escala e com uso de cores-fantasia)



Glóbulo vermelho normal



Glóbulo vermelho em água pura



Glóbulo vermelho em solução saturada de NaCl



Observação: Nos exercícios e testes que virão a seguir, considere sempre conhecido o valor da constante universal dos gases perfeitos:

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad \text{ou} \quad R = 62,3 \frac{\text{mmHg} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Exercício resolvido

- 40 Calcule a pressão osmótica, a 27 °C, de uma solução aquosa que contém 6 g de glicose ($M = 180 \text{ g/mol}$) em 820 mL de solução.

Resolução

$$\pi V = \frac{m_1}{M_1} RT$$

$$\pi \cdot 0,820 = \frac{6}{180} \cdot 0,082 \cdot 300 \Rightarrow \boxed{\pi = 1 \text{ atm}}$$

- 41 (FEI-SP) Adotando, para a constante universal dos gases ideais, o valor $0,082 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$, qual a pressão osmótica de uma solução que contém 6,0 g de uréia (massa molecular = 60 u) em 2 litros de água, à temperatura de 20 °C?
- a) 6,60 atm c) 1,20 atm e) 72,00 atm
b) 1,0 atm d) 2,40 atm
- 42 Uma solução contendo 9 g de glicose ($M = 180 \text{ g/mol}$) em 200 mL de solução é isotônica de uma solução aquosa de uréia ($M = 60 \text{ g/mol}$). Qual a concentração da solução de uréia?

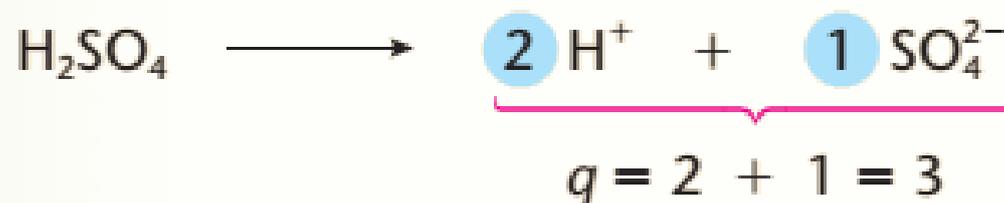




Exercício resolvido

50 Em uma solução aquosa, o grau de ionização do ácido sulfúrico é 85%. Calcule o fator de Van't Hoff.

Resolução



$$i = 1 + \alpha \cdot (q - 1)$$

$$i = 1 + 0,85 \cdot (3 - 1) \Rightarrow \boxed{i = 2,70}$$





INSTITUTO FEDERAL
SANTA CATARINA

Exercício resolvido

- 52 (FEI-SP) Calcule a pressão de vapor a 30 °C de uma solução de cloreto de sódio, contendo 10,0 g de NaCl e 250,0 g de água. Admita o cloreto de sódio completamente dissociado (pressão máxima de vapor de água a 30 °C = 31,8 mmHg).

Resolução

- Cálculo do fator de Van't Hoff do NaCl

$$i = 1 + \alpha \cdot (q - 1)$$

$$i = 1 + 1(2 - 1)$$

$$i = 2$$

- Cálculo da pressão de vapor da solução
Pela fórmula da tonometria, temos:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = K_t \cdot \frac{1.000 \cdot m_1}{m_2 \cdot M_1} \cdot i$$

$$\text{em que: } K_t = \frac{M_2}{1.000}$$

Sendo: $M_1 = \text{mol do soluto (NaCl)} = 58,5 \text{ g}$

$M_2 = \text{mol do solvente (H}_2\text{O)} = 18,0 \text{ g}$

Portanto:

$$\frac{31,8 - p}{31,8} = \frac{18}{1.000} \cdot \frac{1.000 \cdot 10}{250 \cdot 58,5} \cdot 2$$

$$p \approx 31,02 \text{ mmHg}$$



Ministério
da Educação



- 53 Em uma solução aquosa de concentração igual a 9,8 g/L, o ácido sulfúrico está 75% ionizado. Qual é o valor aproximado do abaixamento relativo da pressão máxima de vapor dessa solução? ($H = 1$; $S = 32$; $O = 16$).
Observação: Admita a densidade da solução como sendo praticamente igual a 1 g/mL.
- 54 (UCSal-BA) À mesma temperatura, qual a água que tem menor pressão de vapor d'água?
a) A água do mar. d) A água mineral.
b) A água de torneira. e) A água de piscina.
c) A água de rio.
- 59 (Vunesp) Qual é a solução aquosa que apresenta menor ponto de congelação?
a) CaBr_2 de concentração 0,10 mol/L.
b) KBr de concentração 0,20 mol/L.
c) Na_2SO_4 de concentração 0,10 mol/L.
d) glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) de concentração 0,50 mol/L.
e) HNO_3 de concentração 0,30 mol/L.
- 60 Uma solução de glicose (não-iônica) se congela a $-0,56^\circ\text{C}$. Qual é a temperatura de congelação de uma solução, de mesma molalidade, de cloreto de cálcio, suposto totalmente dissociado?

