

Aula 4

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

META

Transmitir para o aluno o conceito de propriedades coligativas e suas aplicações.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá: entender o significado do termo propriedades coligativas bem como das respectivas propriedades tais como: abaixamento da pressão de vapor, abaixamento crioscópico, elevação ebulioscópica e osmose.

PRÉ-REQUISITOS

Descrição termodinâmica de misturas; cálculo de potencial químico de soluções; conceitos básicos de hidrostática.

Glauber Silva Godoi

INTRODUÇÃO

Você irá aprender agora um assunto bastante interessante e que está relacionado com o que já vimos sobre soluções. As propriedades coligativas são resultantes da presença do soluto. O termo “coligativas”, do latim *colligatus* = unidos, se deve ao fato destas propriedades serem dependentes da quantidade relativa de soluto presente na solução, e por isso, não dependem da natureza do mesmo. A primeira propriedade, abaixamento da pressão de vapor, você já está um pouco familiarizado. Nós iremos discutí-la a partir de outros aspectos nesta aula. As propriedades seguintes são: abaixamento crioscópico, elevação ebulioscópica e osmose. Um aspecto importante referente ao soluto é que o mesmo é considerado não volátil, e por isso, a pressão de vapor resultante da solução se deve apenas ao solvente. Além disso, iremos considerar que o soluto não se dissolve na solução, e por isso, este se separa do solvente quando no congelamento da solução.

Todas as propriedades coligativas são resultantes da redução do potencial químico do solvente líquido devido à presença do soluto. Para uma solução diluída ideal, vimos que a redução do potencial químico do solvente, μ_A , pode ser determinada com base na equação 3.20 (aula 3):

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A \quad (3.20)$$

Este efeito produzido pelo soluto, que não participa da fase vapor ou sólida oriunda do solvente, pode ser observado na figura 4.01. A redução do potencial químico do solvente resulta em uma mudança da posição de equilíbrio sólido-líquido e líquido-vapor. Estas mudanças das posições de equilíbrio resultam no abaixamento do ponto de congelamento (abaixamento crioscópico) e na elevação do ponto de ebulição (elevação ebulioscópica) observados.

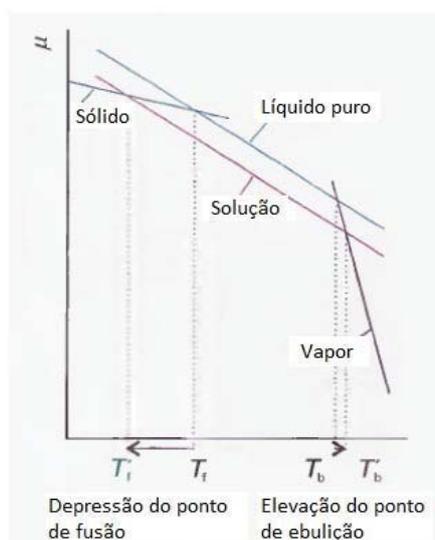


Figura 4.1: Dependência do potencial químico com a temperatura.

ABAIXAMENTO DA PRESSÃO DE VAPOR

Na aula 3 você viu que a pressão de vapor é resultado da tendência do sistema em alcançar uma entropia maior. Você viu também que devido à presença do soluto, o sistema se encontra em maior grau de entropia em relação ao líquido puro, o que faz com que o solvente tenha reduzida sua tendência em evaporar, com conseqüente redução de sua pressão de vapor. É importante lembrar também que devido ao fato da entalpia de mistura de uma solução diluída ideal ser nula, o único aspecto responsável pela diminuição do potencial químico do solvente é de ordem entrópica. Deste modo, em se tratando, por exemplo, do equilíbrio líquido-vapor, uma maior temperatura é necessária para que a pressão de vapor seja igual à pressão atmosférica (ponto normal de ebulição), o que justifica, portanto, o fenômeno da elevação ebulioscópica, que falaremos a seguir.

Em termos moleculares, podemos interpretar o abaixamento da pressão de vapor devido à presença do soluto por causa da diminuição da velocidade de vaporização do solvente líquido. Como conseqüência natural, a pressão de vapor se torna menor em comparação ao sistema puro.

ELEVAÇÃO DO PONTO NORMAL DE EBULIÇÃO

Para esta situação, o equilíbrio heterogêneo de interesse é entre o vapor do solvente e o solvente líquido presente na solução à 1 atm. Esta situação está ilustrada na figura 4.2, onde o potencial químico do vapor do solvente, $\mu_A^*(g)$, se iguala ao potencial químico do solvente na solução, $\mu_A(l)$.

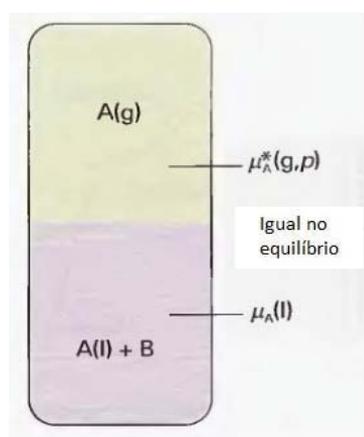


Figura 4.2: Situação em que o potencial químico do vapor do solvente, $\mu_A^*(g)$, se iguala ao potencial químico do solvente na solução, $\mu_A(l)$.

Esta situação pode ser representada a partir da equação 4.1, semelhante à equação 3.19 vista na aula 3:

$$\mu_{A}^{*}(g) = \mu_{A}^{*}(l) + RT \ln x_{A} \quad (4.1)$$

Esta equação pode ser rearranjada sob a forma:

$$\ln x_{A} = \frac{\mu_{A}^{*}(g) - \mu_{A}^{*}(l)}{RT} = \frac{\Delta_{vap} G}{RT} \quad (4.2)$$

Onde $\Delta_{vap} G$ é a energia de Gibbs de vaporização do solvente puro (A). Para obtermos a relação entre a variação de composição e a respectiva variação na temperatura de ebulição é necessário diferenciar ambos os membros da equação 4.2 com relação à temperatura e usar a equação de Gibbs-Helmholtz para “modificar” o termo à direita, $(\partial(G/T)/\partial T)_p = -H/T^2$:

$$\frac{d \ln x_{A}}{dT} = \frac{1}{R} \frac{d(\Delta_{vap} G/T)}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H}{RT^2} \quad (4.3)$$

Definindo as condições de contorno adequadas, isto é, de $x_{A} = 1$ ($\ln x_{A} = 0$) para a temperatura de ebulição do solvente puro, T^* , a x_{A} para a temperatura de ebulição T , obtemos:

$$\int_0^{\ln x_{A}} d \ln x_{A} = -\frac{1}{R} \int_{T^*}^T \frac{\Delta_{vap} H}{T^2} dT \quad (4.4)$$

Para um sistema binário, temos que $x_{A} = 1 - x_{B}$. Além disso, se considerarmos a entalpia de vaporização $\Delta_{vap} H$ constante no intervalo de temperatura, a equação 4.4 resulta em:

$$\ln(1 - x_{B}) = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (4.5)$$

Supondo que a solução seja muito diluída ($\ln 1 - x_{B} = -x_{B}$) e que a variação na temperatura não seja muito grande, ou seja, $T \sim T^*$, podemos simplificar a equação 4.5 sob a forma

$$x_{B} = \frac{\Delta_{vap} H}{R} \left(\frac{\Delta T}{T^{*2}} \right) \quad (4.6)$$

Onde $\Delta T = T - T^*$.

Podemos ainda expressar a equação em sua forma mais simplificada, $\Delta T = Kx_B$, onde a constante ebulioscópica pode ser calculada a partir da equação 4.7:

$$K = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{vap} H} \quad (4.7)$$

Um detalhe importante é que esta constante não leva em conta nenhuma propriedade característica do soluto. A única variável relativa ao soluto se refere apenas à sua quantidade relativa, independente de sua natureza (x_B). Outro aspecto interessante é que se levarmos em conta a Regra de Trouton, que diz que a razão $\Delta_{vap} H/T^*$ é uma constante ($85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), a constante ebulioscópica passa a depender apenas da temperatura de ebulição normal do solvente, T^* , de modo que as maiores variação de temperatura ocorrerão para solventes com elevado ponto de ebulição.

ABAIXAMENTO DO PONTO NORMAL DE CONGELAMENTO

Neste caso o equilíbrio de interesse é entre o solvente puro sólido e o solvente líquido presente na solução à 1 atm. Na condição de equilíbrio, teremos uma igualdade nos valores de potencial químico de cada fase respectiva, de maneira semelhante ao que foi descrito na equação 4.1:

$$\mu_A^*(S) = \mu_A^*(L) + RT \ln x_A \quad (4.8)$$

A partir do mesmo raciocínio usado na dedução da equação 4.6, podemos obter as equações:

$$\Delta T = K' x_B \quad K' = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{fus} H} \quad (4.9)$$

Onde ΔT é o abaixamento do ponto de congelamento normal, $T^* - T$, e $\Delta_{fus} H$ é a entalpia de fusão do solvente. Analisando a equação 4.9 você diria que os maiores valores de abaixamento do ponto de congelamento ocorrem para solventes com quais características?

Quando a solução é diluída, a fração molar é proporcional a molalidade do soluto, b , de modo que a equação 4.9 fica $\Delta T = K_f b$, onde K_f é a constante crioscópica empírica. Esse mesmo raciocínio pode ser aplicada para a elevação do ponto de ebulição, de modo que também podemos falar em uma constante ebulioscópica K_b . A tabela 4.1 mostra alguns valores de constantes crioscópicas e ebulioscópicas.

Tabela 4.1: Exemplos de valores de constantes crioscópicas e ebulioscópicas.

	$K_f / (\text{K kg mol}^{-1})$	$K_b / (\text{K kg mol}^{-1})$
Benzeno	5.12	2.53
Cânfora	40	
Fenol	7.27	3.04
Água	1.86	0.51

Uma vez que a constante crioscópica é definida, é possível determinar a massa molar do soluto a partir da técnica conhecida como Crioscopia.

OSMOSE

O fenômeno de osmose é a passagem espontânea de um solvente puro para uma solução através de uma membrana semipermeável, isto é, permeável apenas ao solvente. A pressão osmótica, Π , é a pressão que deve ser aplicada no sistema de modo a evitar este fluxo de solvente puro. Uma aplicação importante deste princípio é a técnica conhecida como Osmometria, de onde é possível determinar a massa molar de macromoléculas.

A figura 4.3 ilustra um arranjo experimental para a determinação da pressão osmótica. A coluna líquida de solução é proporcional à pressão osmótica Π , produzida pela passagem do solvente para a solução.

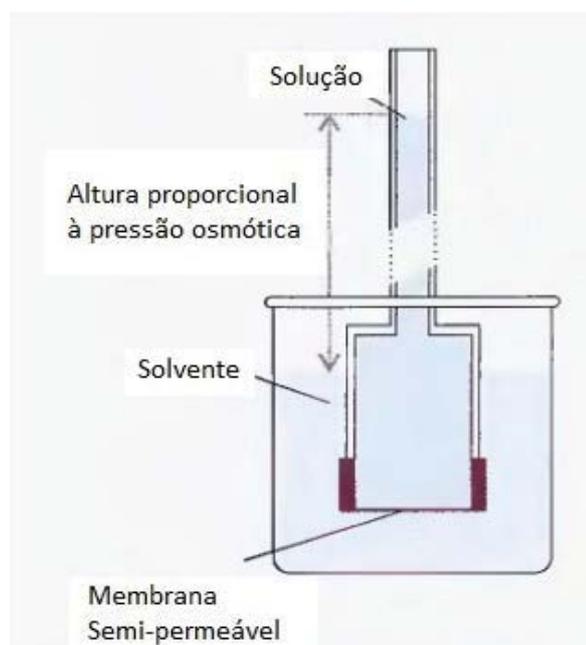


Figura 4.3: Exemplo de arranjo experimental para a determinação da pressão osmótica.

A passagem da solvente puro para a solução cessa quando a condição de equilíbrio é atingida, isto é, quando o potencial químico do solvente é igual em ambos os lados da membrana. A equação que permite determinar a pressão osmótica Π é conhecida como equação de van't Hoff, em homenagem ao célebre cientista considerado por muitos como um dos pioneiros da físico-química.

A condição de equilíbrio termodinâmico atingida pode ser expressa matematicamente conforme a equação 4.10:

$$\mu_A^*(p) = \mu_A(x_A, p + \Pi) \quad (4.10)$$

Onde $\mu_A^*(p)$ é o potencial químico do solvente puro sob pressão p e o termo $\mu_A(x_A, p + \Pi)$ é o potencial químico do solvente na solução sob concentração x_A e pressão $p + \Pi$. Este último pode ser expresso sob a forma:

$$\mu_A(x_A, p + \Pi) = \mu_A^*(p + \Pi) + RT \ln x_A \quad (4.11)$$

O efeito da pressão no potencial químico pode ser avaliado conforme a equação 1.3 da aula 1, de modo que podemos escrever:

$$\mu_A^*(p + \Pi) = \mu_A^*(p) + \int_p^{p + \Pi} V_m dp \quad (4.12)$$

Onde V_m é o volume molar da solvente puro A. Combinando as três equações nós obtemos:

$$- RT \ln x_A = \int_p^{p + \Pi} V_m dp \quad (4.13)$$

Como consideramos soluções diluídas, podemos usar a relação $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \sim -x_B$ de modo que a equação resulta em:

$$RT x_B = \Pi V_m \quad (4.14)$$

Para uma solução diluída, $x_B \sim n_B/n_A$, e $n_A V_m \sim V$, de modo que a equação assume sua forma simplificada:

$$\Pi = [B]RT \quad (4.15)$$

Onde $[B] = n_B/V$, é a concentração molar do soluto.

Esta expressão nos permite calcular a pressão adicional necessária que deve ser aplicada sobre a solução de modo que o solvente presente “recupere” o potencial químico característico de quando puro. Como o efeito da pressão osmótica é relativamente fácil de ser medido, uma das principais aplicações da Osmometria é a determinação da massa molar de macromoléculas, como mencionado no início desta seção. Um detalhe

importante é que este tipo de moléculas produzem soluções que não se comportam idealmente, de modo que a equação 4.15 é na verdade apenas o primeiro termo de uma expansão virial:

$$\Pi = [J] RT\{1 + B[J] + \dots\} \quad (4.16)$$

A constante empírica B é denominada de coeficiente virial osmótico. Os termos adicionais, C, D, E, etc levam em conta os efeitos da não idealidade.

CONCLUSÃO

Agora que você está familiarizado com o conceito de propriedades coligativas, já pode interpretar vários fenômenos do nosso dia-a-dia de uma maneira mais científica. Como exemplo, o fato de usarem sal para derreter o gelo em estradas de países de zonas temperadas; da água na panela demorar mais tempo para ferver quando colocamos sal; entre outras situações.



RESUMO

Nesta aula você aprendeu sobre o significado do termo propriedades coligativas bem como de suas propriedades: abaixamento da pressão de vapor, elevação ebulioscópica, abaixamento crioscópico e osmose. Aprendeu também que a Crioscopia e a Osmometria são técnicas analíticas que podem auxiliar na determinação da massa molar do soluto estudado.



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula voltaremos a falar sobre diagramas de fase. Porém, estes diagramas envolvem mais de uma substância, e encontram aplicações muito importantes em diversas áreas de conhecimento tais como, nas engenharias, química, física, geologia, entre outras. Até a próxima!

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W.; Físico-Química - Fundamentos, 3 ed., Editora LTC, São Paulo, 2003.
CASTELLAN, G.; Fundamentos de físico-química, Editora LTC, São Paulo, 1972.
MOORE, W. J.; Físico-química, vol 1, Editora Edgar Blucher, São Paulo, 1976.