

# Olympic Birds

## Química



**Propriedades coligativas e misturas  
binárias**

**Autora: Rebeca Mikai Oliveria**



## Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução a propriedades coligativas</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Tonoscopia (Diminuição da Pressão de Vapor)</b>	<b>4</b>
2.1	Definição . . . . .	4
2.2	Explicação Molecular . . . . .	4
2.3	Lei de Raoult . . . . .	4
2.4	Considerações Focadas . . . . .	4
2.4.1	Desvios da Lei de Raoult . . . . .	4
2.4.2	Soluções Não-Ideais . . . . .	5
<b>3</b>	<b>Ebulioscopia (Elevação do Ponto de Ebulição)</b>	<b>5</b>
3.1	Definição . . . . .	5
3.2	Explicação Molecular . . . . .	5
3.3	Fórmula Ebulioscópica . . . . .	5
3.4	Considerações Focadas . . . . .	5
3.4.1	Correção para Eletrólitos . . . . .	5
3.4.2	Desvios da Idealidade . . . . .	6
<b>4</b>	<b>Crioscopia (Abaixamento do Ponto de Congelamento)</b>	<b>6</b>
4.1	Definição . . . . .	6
4.2	Explicação Molecular . . . . .	6
4.3	Fórmula Crioscópica . . . . .	6
4.4	Considerações Focadas . . . . .	6
4.4.1	Correção para Eletrólitos . . . . .	6
4.4.2	Superresfriamento . . . . .	6
<b>5</b>	<b>Osmoscopia (Pressão Osmótica)</b>	<b>7</b>

5.1	Definição . . . . .	7
5.2	Explicação Molecular . . . . .	7
5.3	Fórmula da Pressão Osmótica . . . . .	7
5.4	Considerações Focadas . . . . .	7
5.4.1	Membranas Reais . . . . .	7
5.4.2	Aplicações Biológicas . . . . .	7
<b>6</b>	<b>Outros Aspectos Importantes</b>	<b>8</b>
6.1	Fator de Van't Hoff $i$ . . . . .	8
6.2	Aplicações Práticas . . . . .	8
6.2.1	Anticongelantes . . . . .	8
6.2.2	Diálise e Osmose Reversa . . . . .	8
<b>7</b>	<b>Introdução a misturas binárias</b>	<b>9</b>
<b>8</b>	<b>Propriedades Termodinâmicas das Misturas Binárias</b>	<b>9</b>
8.1	Potencial Químico . . . . .	9
8.2	Função de Gibbs . . . . .	9
8.3	Energia Livre de Mistura . . . . .	9
<b>9</b>	<b>Diagramas de Fase</b>	<b>10</b>
9.1	Misturas Líquido-Líquido . . . . .	10
9.1.1	Misturas Ideais . . . . .	10
9.1.2	Misturas Não-Ideais . . . . .	10
9.2	Misturas Sólido-Líquido . . . . .	10
9.2.1	Diagrama de Fase com Compostos de Eutéticos . . . . .	10
9.2.2	Regra da Alavanca . . . . .	11
9.3	Diagramas liquido-vapor-sólido . . . . .	11
<b>10</b>	<b>Propriedades Coligativas em Misturas Binárias</b>	<b>11</b>
10.1	Diminuição da Pressão de Vapor . . . . .	11
10.2	Efeito da Dissociação e Associação . . . . .	11
<b>11</b>	<b>Aplicações Práticas das Misturas Binárias</b>	<b>11</b>
11.1	Destilação Fracionada . . . . .	11
11.2	Purificação de Materiais . . . . .	12
11.3	Ligas Metálicas . . . . .	12

**12 Resumo de fórmulas**

**14**

# 1 Introdução a propriedades coligativas

As propriedades coligativas são propriedades das soluções que dependem exclusivamente do número de partículas de soluto presentes em uma quantidade fixa de solvente, e não da natureza química dessas partículas. Elas são fundamentais para entender o comportamento das soluções em diversas aplicações, desde processos industriais até fenômenos biológicos.

Neste material, abordaremos em detalhes as quatro principais propriedades coligativas: tonoscopia (diminuição da pressão de vapor), ebulioscopia (elevação do ponto de ebulição), crioscopia (abaixamento do ponto de congelamento) e osmoscopia (pressão osmótica).

## 2 Tonoscopia (Diminuição da Pressão de Vapor)

### 2.1 Definição

A tonoscopia refere-se à diminuição da pressão de vapor de um solvente quando um soluto não-volátil é adicionado a ele. A pressão de vapor é a pressão exercida pelas moléculas de solvente que escapam da fase líquida para a fase gasosa em equilíbrio dinâmico.

### 2.2 Explicação Molecular

Quando um soluto não-volátil é adicionado, as moléculas de soluto ocupam espaço na superfície do líquido, dificultando a evaporação das moléculas de solvente. Isso resulta em uma menor quantidade de moléculas de solvente na fase gasosa, diminuindo a pressão de vapor da solução.

### 2.3 Lei de Raoult

Para soluções ideais, a diminuição da pressão de vapor é dada pela Lei de Raoult:

$$P_A = X_A \cdot P_A^0$$

onde:

- $P_A$  é a pressão máxima de vapor da solução.
- $P_A^0$  é a pressão de vapor do solvente puro.
- $X_A$  é a fração molar do solvente na solução.

Para um soluto não-volátil:

$$\Delta P = P_A^0 - P_A = X_B \cdot P_A^0$$

onde  $X_B$  é a fração molar do soluto.

### 2.4 Considerações Focadas

#### 2.4.1 Desvios da Lei de Raoult

Em soluções reais, pode haver desvios da Lei de Raoult:

- **Desvios Positivos:** A pressão de vapor observada é maior do que a prevista pela Lei de Raoult, indicando interações fracas entre as moléculas de soluto e solvente.
- **Desvios Negativos:** A pressão de vapor é menor do que a prevista, sugerindo interações fortes entre soluto e solvente.

### 2.4.2 Soluções Não-Ideais

Em soluções não-ideais, a presença de interações específicas entre soluto e solvente, como ligações de hidrogênio, pode causar desvios significativos na pressão de vapor. Nestes casos, a Lei de Raoult deve ser ajustada para levar em consideração essas interações.

## 3 Ebulioscopia (Elevação do Ponto de Ebulição)

### 3.1 Definição

A ebulioscopia refere-se ao aumento do ponto de ebulição de um solvente quando um soluto não-volátil é adicionado. A adição do soluto resulta em uma necessidade de maior temperatura para que a solução atinja a pressão de vapor necessária para a ebulição.

### 3.2 Explicação Molecular

A diminuição da pressão de vapor causada pelo soluto não-volátil significa que a solução requer uma temperatura mais alta para que a pressão de vapor iguale a pressão atmosférica, resultando em um ponto de ebulição mais elevado.

### 3.3 Fórmula Ebulioscópica

A elevação do ponto de ebulição  $\Delta T_e$  é dada por:

$$\Delta T_e = K_e \cdot m$$

onde:

- $\Delta T_e$  é a elevação do ponto de ebulição.
- $K_e$  é a constante ebuliométrica do solvente.
- $m$  é a molalidade da solução.

### 3.4 Considerações Focadas

#### 3.4.1 Correção para Eletrólitos

Para solutos que se dissociam em íons, como sais, a fórmula é corrigida pelo fator de Van't Hoff  $i$ :

$$\Delta T_e = i \cdot K_e \cdot m$$

onde  $i$  representa o número efetivo de partículas em solução.

### 3.4.2 Desvios da Idealidade

A interação entre partículas de soluto e solvente pode causar desvios na elevação do ponto de ebulição prevista. Em soluções não-ideais,  $i$  pode ser diferente do valor teórico devido à associação ou dissociação incompleta do soluto.

## 4 Crioscopia (Abaixamento do Ponto de Congelamento)

### 4.1 Definição

A crioscopia refere-se à diminuição do ponto de congelamento de um solvente quando um soluto não-volátil é adicionado. A presença do soluto interfere na formação da estrutura cristalina do solvente, necessitando de uma temperatura mais baixa para a solidificação.

### 4.2 Explicação Molecular

A adição de soluto perturba o processo de cristalização do solvente, tornando necessário resfriar a solução a uma temperatura mais baixa para que o equilíbrio sólido-líquido seja alcançado.

### 4.3 Fórmula Crioscópica

A depressão do ponto de congelamento  $\Delta T_f$  é dada por:

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

onde:

- $\Delta T_f$  é a depressão do ponto de congelamento.
- $K_f$  é a constante criométrica do solvente.
- $m$  é a molalidade da solução.

### 4.4 Considerações Focadas

#### 4.4.1 Correção para Eletrólitos

Assim como na ebulioscopia, o fator de Van't Hoff  $i$  é utilizado para soluções com solutos que se dissociam:

$$\Delta T_f = i \cdot K_f \cdot m$$

#### 4.4.2 Superresfriamento

Superresfriamento é um fenômeno em que a solução pode ser resfriada abaixo do seu ponto de congelamento antes de solidificar. Esse fenômeno pode afetar a observação experimental da depressão do ponto de congelamento.

## 5 Osmoscopia (Pressão Osmótica)

### 5.1 Definição

A osmose é o processo de movimentação do solvente através de uma membrana semipermeável, do meio menos concentrado (mais diluído) para o mais concentrado. A pressão osmótica é a pressão que deve ser aplicada à solução para interromper o fluxo de solvente através da membrana.

### 5.2 Explicação Molecular

A adição de soluto ao solvente cria uma diferença de potencial químico, fazendo com que o solvente tenda a fluir para a região de maior concentração de soluto para alcançar o equilíbrio.

### 5.3 Fórmula da Pressão Osmótica

Para soluções diluídas, a pressão osmótica  $\pi$  pode ser calculada pela equação de Van't Hoff:

$$\pi = i \cdot M \cdot R \cdot T$$

onde:

- $\pi$  é a pressão osmótica.
- $i$  é o fator de Van't Hoff.
- $M$  é a molaridade da solução.
- $R$  é a constante dos gases ( $0,0821 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).
- $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin.

### 5.4 Considerações Focadas

#### 5.4.1 Membranas Reais

Em membranas semipermeáveis reais, o fluxo de soluto ou solvente pode não ser ideal, resultando em valores de pressão osmótica que diferem dos valores teóricos.

#### 5.4.2 Aplicações Biológicas

A pressão osmótica é um fator crucial em sistemas biológicos, regulando a movimentação de água e nutrientes nas células. Por exemplo, o fenômeno da osmose é fundamental para a manutenção do turgor nas células vegetais.



## 6 Outros Aspectos Importantes

### 6.1 Fator de Van't Hoff $i$

O fator de Van't Hoff  $i$  representa o número efetivo de partículas em solução para solutos que se dissociam em íons. Para um soluto que se dissocia completamente em  $\nu$  partículas,  $i = \nu$ . Em soluções reais, onde a dissociação pode ser incompleta,  $i$  pode ser menor que  $\nu$ .

### 6.2 Aplicações Práticas

#### 6.2.1 Anticongelantes

Anticongelantes, como o etilenoglicol, são utilizados em radiadores de automóveis para baixar o ponto de congelamento da água, evitando que ela congele em baixas temperaturas.

#### 6.2.2 Diálise e Osmose Reversa

A diálise e a osmose reversa são técnicas baseadas na pressão osmótica, usadas para a purificação de água e no tratamento de insuficiências renais, respectivamente.

## 7 Introdução a misturas binárias

As misturas binárias são sistemas compostos por dois componentes, que podem estar presentes em qualquer proporção. A análise de tais misturas é fundamental em várias áreas da química, desde a termodinâmica até a engenharia de processos, pois permitem compreender os comportamentos físico-químicos dos componentes misturados.

## 8 Propriedades Termodinâmicas das Misturas Binárias

### 8.1 Potencial Químico

O potencial químico  $\mu_i$  de um componente  $i$  em uma mistura é uma função essencial para a determinação do equilíbrio de fases e de reações químicas. Em uma mistura binária ideal, o potencial químico de um componente  $i$  é dado por:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

onde:

- $\mu_i^0$  é o potencial químico do componente puro.
- $R$  é a constante dos gases.
- $T$  é a temperatura absoluta.
- $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ .

### 8.2 Função de Gibbs

Para uma mistura binária ideal, a energia livre de Gibbs molar da mistura  $G_{mix}$  pode ser expressa como:

$$G_{mix} = x_A \mu_A + x_B \mu_B$$

Substituindo  $\mu_A$  e  $\mu_B$  das expressões anteriores:

$$G_{mix} = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

onde  $G_A^0$  e  $G_B^0$  são as energias livres de Gibbs dos componentes puros.

### 8.3 Energia Livre de Mistura

A energia livre de mistura  $\Delta G_{mix}$ , que representa a diferença entre a energia livre da mistura e a soma das energias livres dos componentes puros, é dada por:

$$\Delta G_{mix} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Esta expressão sempre resulta em um valor negativo, indicando que a mistura é espontânea (ou seja, ocorre de maneira natural).

## 9 Diagramas de Fase

### 9.1 Misturas Líquido-Líquido

Os diagramas de fase para misturas binárias de dois líquidos podem ser classificados com base na miscibilidade dos componentes:

#### 9.1.1 Misturas Ideais

Para misturas ideais, o diagrama de fase exibe uma curva contínua, onde os componentes são miscíveis em todas as proporções. A Lei de Raoult aplica-se a essas misturas, com a pressão de vapor total sendo uma função linear das frações molares dos componentes:

$$P_{total} = x_A P_A^0 + x_B P_B^0$$

#### 9.1.2 Misturas Não-Ideais

Em misturas não-ideais, a interação entre as moléculas dos componentes pode causar desvios da Lei de Raoult, resultando em:

- **Desvios Positivos:** A pressão de vapor é maior que a prevista, sugerindo interações fracas entre os componentes.
- **Desvios Negativos:** A pressão de vapor é menor que a prevista, indicando interações fortes entre os componentes.

Esses desvios podem gerar azeótropos, que são pontos onde a composição do vapor e do líquido é a mesma, e a destilação simples não pode separar os componentes.

### 9.2 Misturas Sólido-Líquido

#### 9.2.1 Diagrama de Fase com Compostos de Eutéticos

Em misturas sólido-líquido que formam eutéticos, o diagrama de fase exibe uma temperatura de fusão mínima, chamada ponto eutético, onde a fase líquida coexiste com duas fases sólidas:

$$T_e = \text{temperatura eutética}$$

Acima e abaixo dessa temperatura, diferentes fases sólidas e líquidas estão em equilíbrio. A composição na temperatura eutética é fixa e não depende da quantidade relativa dos componentes.

### 9.2.2 Regra da Alavanca

Para determinar as quantidades relativas de fases em uma mistura sólido-líquido em equilíbrio, utilizamos a regra da alavanca. Para um ponto em um diagrama de fase:

$$\text{fração líquida} = \frac{x - x_s}{x_l - x_s}$$

$$\text{fração sólida} = \frac{x_l - x}{x_l - x_s}$$

onde  $x_s$  e  $x_l$  são as frações molares do componente  $B$  nas fases sólida e líquida, respectivamente, e  $x$  é a fração molar total de  $B$ .

## 9.3 Diagramas liquido-vapor-sólido

Esses diagramas podem ser complexos, envolvendo a presença simultânea de três fases: sólido, líquido e vapor. Eles são essenciais para a compreensão de sistemas de cristalização e purificação, especialmente na indústria de fármacos e materiais.

## 10 Propriedades Coligativas em Misturas Binárias

### 10.1 Diminuição da Pressão de Vapor

Em uma mistura binária com um soluto não-volátil, a diminuição da pressão de vapor pode ser expressa como:

$$\Delta P = x_B \cdot P_A^0$$

onde  $x_B$  é a fração molar do soluto. Isso leva a uma série de efeitos coligativos, incluindo a elevação do ponto de ebulição e a depressão do ponto de congelamento.

### 10.2 Efeito da Dissociação e Associação

Para misturas que envolvem dissociação (como eletrólitos) ou associação (como ácidos carboxílicos), o número efetivo de partículas em solução deve ser considerado usando o fator de Van't Hoff  $i$ , que modifica as propriedades coligativas observadas.

## 11 Aplicações Práticas das Misturas Binárias

### 11.1 Destilação Fracionada

A destilação fracionada é uma técnica amplamente utilizada na separação de misturas binárias de líquidos. O diagrama de fase é crucial para entender o processo, especialmente em misturas com azeótropos.

## **11.2 Purificação de Materiais**

A cristalização fracionada, baseada nos diagramas de fase sólido-líquido, é utilizada na purificação de substâncias, especialmente em indústrias químicas e farmacêuticas.

## **11.3 Ligas Metálicas**

Misturas binárias de metais formam ligas com propriedades mecânicas e térmicas específicas. Os diagramas de fase são fundamentais para o design de ligas com as propriedades desejadas, como resistência à corrosão ou dureza.



## 12 Resumo de fórmulas

### Resumo

Lei de Raoult:

$$P_A = X_A \cdot P_A^0$$

Para um soluto não volátil:

$$\Delta P = P_A^0 - P_A = X_B \cdot P_A^0$$

Elevação do ponto de ebulição:

$$\Delta T_e = K_e \cdot m$$

Correção para solutos que se dissociam em íons:

$$\Delta T_e = i \cdot K_e \cdot m$$

Depressão do ponto de congelamento:

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

Correção para solutos que se dissociam em íons:

$$\Delta T_f = i \cdot K_f \cdot m$$

Pressão osmótica para soluções diluídas:

$$\pi = i \cdot M \cdot R \cdot T$$

Potencial químico de uma mistura binária ideal:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

Energia de Gibbs em uma mistura binária ideal:

$$G_{mix} = x_A \mu_A + x_B \mu_B$$

Ou:

$$G_{mix} = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Energia livre de mistura:

$$\Delta G_{mix} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Lei de Raoult em misturas:

$$P_{total} = x_A P_A^0 + x_B P_B^0$$

## Resumo

Regra da alavanca:

$$\text{fração líquida} = \frac{x - x_s}{x_l - x_s}$$

$$\text{fração sólida} = \frac{x_l - x}{x_l - x_s}$$

Diminuição da pressão de vapor em misturas binárias com soluto não-volátil:

$$\Delta P = x_B \cdot P_A^0$$



26 de setembro de 2024

## Problemas

**Problema 1:** A pressão de vapor da água pura é de 23,8 torr a 25°C. São dissolvidos 10,0 g de cloreto de sódio em 100,0 g de água pura a 25 °C. Qual o valor do abaixamento da pressão de vapor do solvente, em torr?

**Problema 2:** Todas as soluções aquosas cujos solutos estão indicados nas alternativas são de mesma concentração em mol/L. A solução que deve apresentar menor temperatura de congelamento é a de:

- A)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
- B)  $\text{K}_2\text{SO}_4$
- C)  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- D)  $\text{CuSO}_4$
- E)  $\text{CH}_3\text{COOH}$

**Problema 3:** Uma solução contendo NaCl 0,2 molal e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 molal entrará em ebulição, ao nível do mar, na temperatura de:

Dados: constante ebulsoscópica molal ( $K_e$ ) =  $0,52\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{molal}^{-1}$

- A) 100,36 °C
- B) 99,64 °C
- C) 100,70 °C
- D) 99,3 °C
- E) 101,50 °C

**Problema 4:** (ITA) Considere um copo contendo 50 mL de água pura em ebulição, sob pressão ambiente. A temperatura de ebulição da água diminuirá significativamente quando a este copo for(em) acrescentado(s):

- A) 50 mL de água pura.

- B) 50 mL de acetona.
- C) 1 colher das de chá de isopor picado.
- D) 1 colher das de chá de sal de cozinha.
- E) 4 cubos de água pura em estado sólido.

**Problema 5:** (ITA) Assinale a única opção que contém a afirmação falsa dentre as seguintes:

- A) Em medidas de pressão osmótica deve ser empregada uma membrana permeável apenas ao solvente.
- B) Em experiências de purificação por diálise costuma ser usada membranas permeáveis a íons e/ou moléculas relativamente pequenas, mas impermeáveis a íons e/ou moléculas muito grandes.
- C) O fenômeno da osmose só é observado para soluções moleculares, não ocorrendo para soluções iônicas.
- D) Numa dada pressão, a temperatura de início de ebulição de uma solução aquosa 0,10 M de  $\text{CaCl}_2$  é praticamente igual à de uma solução 0,10 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .
- E) Se duas soluções aquosas, no resfriamento, têm a mesma temperatura de início de solidificação, elas serão muito provavelmente isotônicas.

**Problema 6:** (IME) A pressão osmótica de uma solução de poliisobutileno sintético em benzeno foi determinada a 25 °C. Uma amostra contendo 0,20 g de soluto por 100 cm<sup>3</sup> de solução subiu até uma altura de 2,4 mm quando foi atingido o equilíbrio osmótico. A massa específica da solução no equilíbrio é 0,88 g/cm<sup>3</sup>. Determine a massa molecular do poliisobuteno.

Dados:

- Aceleração da gravidade = 9,8 m/s<sup>2</sup>
- 1 N/m<sup>2</sup> = 9,869 × 10<sup>-6</sup> atm
- Constante Universal dos Gases  $R = 0,082 \text{ (atm}\cdot\text{L)/ (mol}\cdot\text{K)}$

## Gabarito

**Problema 1:** 1,4 torr

**Problema 2:** B

**Problema 3:** A

**Problema 4:** B

**Problema 5:** C

**Problema 6:**  $2,4 \times 10^5$  g/mol