

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

PROPRIEDADES COLIGATIVAS

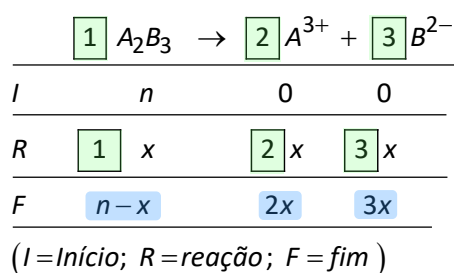
- 1) Demonstração do fator de Van't Hoff
- 2) Solução de ácido benzoico em benzeno
- 3) Diagrama de fase da solução

PROFESSOR: THÉ

LIÇÃO: 144

Demonstração da fórmula do fator Van't Hoff

Considere um composto de fórmula $A_2 B_3$ com grau de dissociação (α)



n = nº de fórmulas iniciais

x = nº de fórmulas que se dissociam

$$x = \alpha n$$

q = número de íons por fórmula: $q = 2 + 3$

Número total de partículas em solução (N)

$$\begin{aligned} N &= (n - x) + 2x + 3x \\ &= (n - x) + x(2 + 3) \\ &= n - x + x(q) \end{aligned}$$

*trocando x por αn

$$\begin{aligned} N &= n - \alpha n + \alpha n(q) \\ N &= n(1 - \alpha + \alpha q) \end{aligned}$$

Número de fórmulas dissolvidas inicialmente (n)

Fator de Van't Hoff (i)

$$i = \frac{N}{n} = \frac{\text{nº total de partículas}}{\text{nº de fórmulas dissolvidas}}$$

$$i = \frac{n(1 - \alpha + \alpha(q))}{n}$$

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

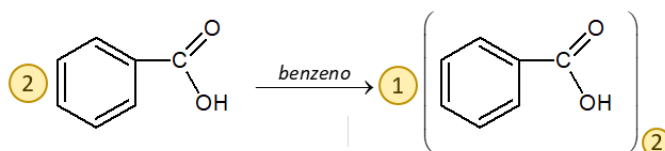
$$i = 1 + \alpha(q - 1)$$

O número de partículas depende:

- 1) Da quantidade de íons originados de uma única fórmula (q)
- 2) Do grau de dissociação da substância (α)

Solução de ácido benzoico em benzeno

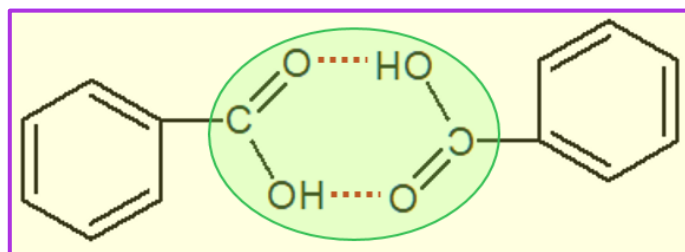
Em vez de se dissociar, as moléculas de ácido benzoico **se associam** quando dissolvidas em benzeno.



Como consequência dessa associação o número de partículas na solução é a metade do número de moléculas dissolvidas.

$$i = \frac{1}{2} \text{ ou } 0,5$$

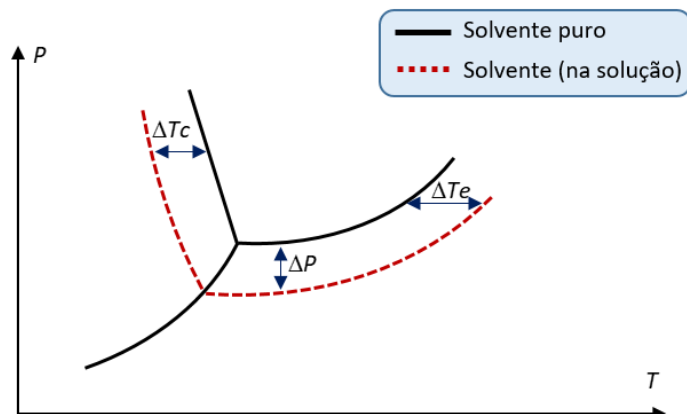
Associação das moléculas de ácido benzoico



As partes polares do ácido benzoico “procuram evitar” o contato com o solvente apolar (benzeno) formando pontes de hidrogênio entre si.

Diagrama de fase (solução)

O diagrama de fases é muito utilizado, por isso, observe agora as linhas de mudança de fase para a **água pura** e para uma solução (linha tracejada no gráfico).



Complemento

1) Variação da energia livre com a temperatura

Para avançar mais um pouquinho é necessário o domínio de alguns conhecimentos que ainda serão estudados mais à frente.

Aqui serão apresentadas algumas demonstrações que serão úteis para quem deseja aprofundar no assunto.

Começando pela equação abaixo que é a origem de muitas outras fórmulas usadas na química.

$$G = H - TS$$

G = Energia livre
 H = Entalpia
 S = Entropia
 T = Temperatura

A demonstração que segue vai apresentar a dependência da energia livre com a temperatura e com a pressão.

$$1) G = H - TS \quad (H = U + PV)$$

$$2) G = [(U + PV)] - TS \quad (U = q - w)$$

$$3) G = [(Q - W) + PV] - TS$$

Q = calor
 W = trabalho

$$dS = \frac{q}{T} \rightarrow q = TdS$$

$$4) G = TdS - W + PV - TS \quad (W = PdV)$$

$$5) dG = TdS - PdV + d(PV) - d(TS)$$

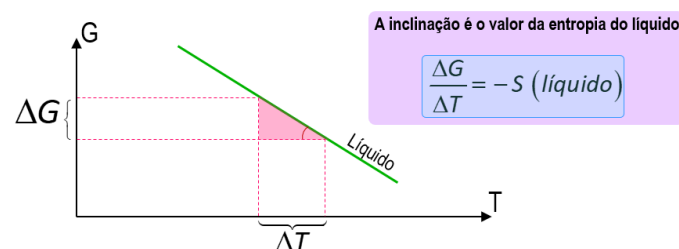
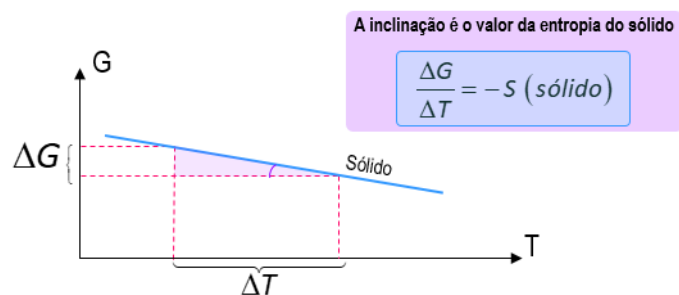
$$6) dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$7) dG = VdP - SdT$$

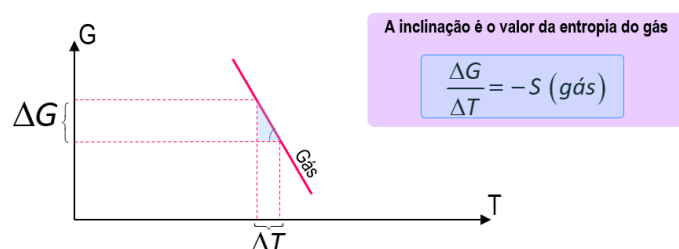
$$8) T = \text{constante: } dG = VdP$$

$$9) P = \text{constante: } dG = -SdT \quad \therefore \frac{dG}{dT} = -S$$

2) Gráficos de G com a temperatura (T)



A entropia do é praticamente constante com a temperatura

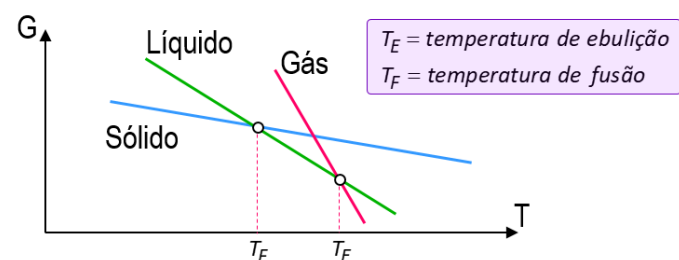


A entropia do é praticamente constante com a temperatura

A entropia do gás é muito maior que a do líquido que por sua vez é um pouco maior que o do sólido.

$$S(g) >> S(l) > S(s)$$

Reunindo os três gráficos de G x T para uma certa substância



T_F = Temperatura de fusão

Acima de T_F é termodinamicamente mais estável o estado líquido

T_E = Temperatura de ebulição

Acima de T_E é termodinamicamente mais estável o estado gasoso.

3) Variação de G com a pressão, para um gás (sólidos e líquidos não sofrem alteração com a pressão).

$$dG = VdP \quad \left(PV = nRT \therefore V = \frac{nRT}{P} \right)$$

$$dG = \frac{nRT}{P} dP \quad (\text{Considerando } n, R \text{ e } T \text{ constantes})$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G = nRT \ln P \Big|_{P_1}^{P_2} = (nRT)(\ln P_2 - \ln P_1)$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Considerando

$$G_1 = G^0 (\text{condições - padrão } P_1 = 1 \text{ bar})$$

$$G_2 = G (\text{em qualquer pressão } P_2 = P)$$

$$\Delta G = G - G^0$$

$$G - G^0 = nRT \ln \frac{P}{1 \text{ bar}}$$

$$G = G^0 + nRT \ln P$$

Considerando 1 mol de gás (n=1)

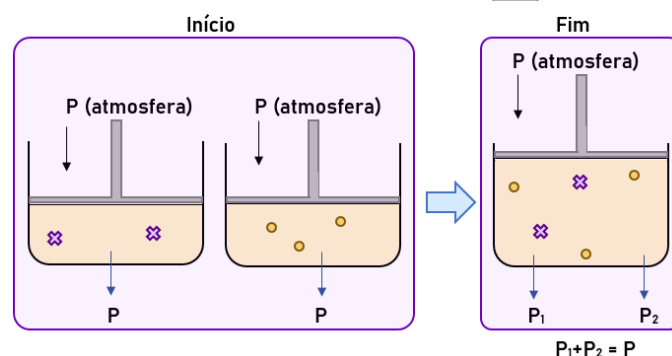
$$\bar{G} = \bar{G}^0 + RT \ln P$$

O valor de G para 1 mol é chamado de potencial químico (μ)

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P$$

4) Termodinâmica das misturas

Considere uma mistura de n₁ do componente (1) e n₂ do componente (2), cada um à mesma pressão P



Na mistura final, a pressão total será a mesma (P), mas como haverá aumento de volume as pressões parciais de cada gás, agora serão P₁ e P₂, e menores do que P

Calculando a energia-livre antes e depois da mistura

Usando o potencial químico (μ) que significa a energia livre de 1,0 mol

$$G_{\text{inicial}} = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

$$\begin{cases} n_1 = n^\circ \text{ de mols do componente 1} \\ n_2 = n^\circ \text{ de mols do componente 2} \end{cases}$$

$$G_{\text{inicial}} = n_1 (\mu_1^0 + RT \ln P) + n_2 (\mu_2^0 + RT \ln P)$$

$$G_{\text{final}} = n_1 (\mu_1^0 + RT \ln P_1) + n_2 (\mu_2^0 + RT \ln P_2)$$

Varição de energia livre quando ocorre a mistura de dois gases a T e P constantes (ΔG mistura)

$$\Delta G_{\text{mistura}} = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}}$$

$$\Delta G_{\text{mistura}} = \left[n_1 (\mu_1^0 + RT \ln P_1) + n_2 (\mu_2^0 + RT \ln P_2) \right] - \left[n_1 (\mu_1^0 + RT \ln P) + n_2 (\mu_2^0 + RT \ln P) \right]$$

$$\Delta G_{\text{mistura}} = n_1 RT \ln P_1 - n_1 RT \ln P + n_2 RT \ln P_2 - n_2 RT \ln P$$

$$= n_1 RT \ln \frac{P_1}{P} + n_2 RT \ln \frac{P_2}{P}$$

$$\frac{P_1}{P} = X_1 \text{ (Fração molar de 1)}$$

$$\frac{P_2}{P} = X_2 \text{ (Fração molar de 2)}$$

$$\Delta G_{\text{mistura}} = n_1 RT \ln X_1 + n_2 RT \ln X_2$$

Multiplicando por $\frac{n_T}{n_T}$ ($n = n^\circ \text{ de mols total}$)

$$\Delta G_{\text{mistura}} = \left(\frac{n_T}{n_T} \right) n_1 RT \ln X_1 + \left(\frac{n_T}{n_T} \right) n_2 RT \ln X_2$$

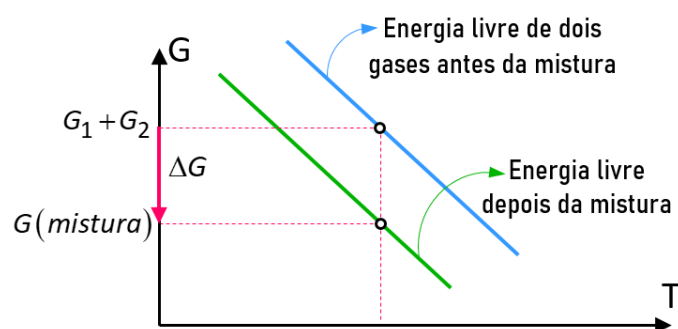
$$\frac{n_i}{n_T} = X_i$$

$$\textbf{Finalmente: } \Delta G_{\text{mistura}} = n_T RT (X_1 \cdot \ln X_1 + X_2 \cdot \ln X_2)$$

Observe que $\ln X_1$ ou $\ln X_2$ dá sempre negativo, porque X_1 e X_2 são sempre menores que 1,0.

Em outras palavras, a mistura de dois gases é espontânea ($\Delta G < 0$).

Graficamente



Como nas misturas de gases ideais não há variação de entalpia ($\Delta H = 0$)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = 0 - T \Delta S \quad \therefore \quad \Delta G = -T \Delta S$$

Consequentemente a entropia na mistura de gases é sempre positiva.

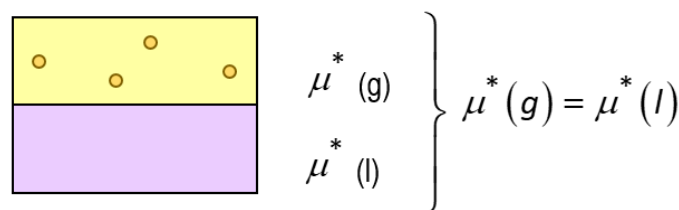
Então numa dada temperatura a variação de entropia será:

$$nR \cancel{T} (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2) = - \cancel{T} \Delta S$$

$$\Delta S = -nR (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

5) Estudando a pressão de vapor de um líquido puro

(* = o asterisco será usado para indicar puro)



Para o vapor em equilíbrio com o líquido o potencial químico (μ) do gás é **igual** ao do líquido.

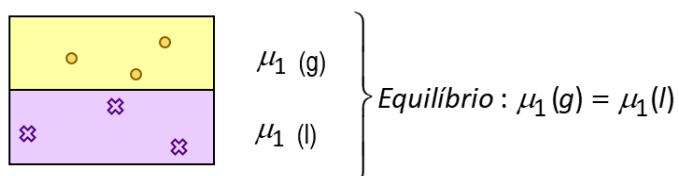
Fórmula do potencial químico do gás $\mu(g)$

$$\mu^*(g) = \mu_{(g)}^0 + RT \ln \frac{P^*}{1 \text{ bar}} \quad (1)$$

$\mu_{(g)}^0$ = potencial químico do gás à pressão de 1 bar

P^* = pressão de vapor do líquido puro

6) Pressão de vapor do líquido (na solução)



Quando o soluto é fixo (não-volátil), existirá apenas vapor do solvente (que aqui será identificado por 1)

$$\mu_{1(g)} = \mu_{(g)}^0 + RT \ln \frac{P_1}{1 \text{ bar}} \quad (2)$$

(P_1 = Pressão de vapor do solvente na solução)

Comparando as equações (1) e (2), encontra-se um termo igual

$$\mu_{(g)}^* = \mu_{(g)}^0 + RT \ln \frac{P^*}{1 \text{ bar}} \quad (1)$$

$$\mu_{1(g)} = \mu_{(g)}^0 + RT \ln \frac{P_1}{1 \text{ bar}} \quad (2)$$

O vapor do líquido puro ou do líquido na solução, na condição-padrão, é o mesmo porque o soluto **não** passa para o estado gasoso

Isolando $\mu_{(g)}^0$ nas equações

$$\mu_{(g)}^0 = \mu_{(g)}^* - RT \ln \frac{P^*}{1 \text{ bar}}$$

$$\mu_{(g)}^0 = \mu_{1(g)} - RT \ln \frac{P_1}{1 \text{ bar}}$$

Igualando as duas expressões

$$\mu_{(g)}^* - RT \ln \frac{P^*}{1 \text{ bar}} = \mu_{1(g)} - RT \ln \frac{P_1}{1 \text{ bar}}$$

$$\mu_{(g)}^* - \mu_{1(g)} = RT \ln \frac{P^*}{1 \text{ bar}} - RT \ln \frac{P_1}{1 \text{ bar}}$$

$$\mu_{(g)}^* - \mu_{1(g)} = RT \left(\ln \frac{P^*}{1 \text{ bar}} - \ln \frac{P_1}{1 \text{ bar}} \right)$$

$$\mu_{(g)}^* - \mu_{1(g)} = RT \left(\ln \frac{P^*}{P_1} \right)$$

Multiplicando por -1

$$\mu_{1(g)} - \mu_{(g)}^* = RT \ln \frac{P_1}{P^*}$$

De acordo com a Lei de Raoult

$$P_1 = X_1(P^*) \quad \text{ou} \quad X_1 = \frac{P_1}{P^*}$$

Obtém-se

$$\mu_{1(g)} - \mu_{(g)}^* = RT \ln X_1$$

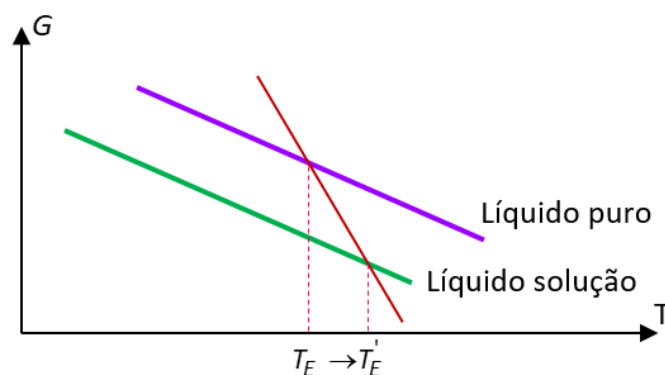
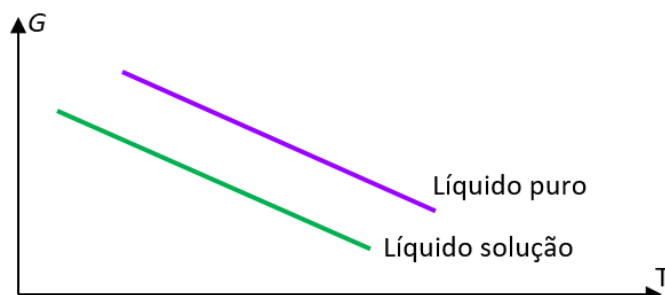
X_1 = fração molar do solvente (1) na solução

Como o potencial químico do líquido é **igual** ao do gás, escreve-se também

$$\mu_{1(l)} - \mu_{(l)}^* = RT \ln X_1$$

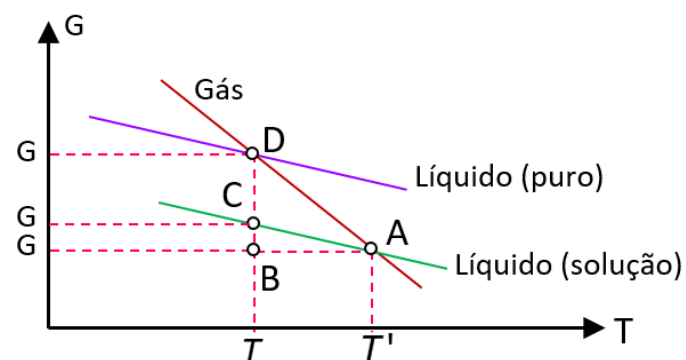
7) Elevação do ponto de ebulição

Estuando o gráfico de energia livre – G – (ou potencial químico) de um líquido puro e do líquido na solução.



Observe que a inclinação da reta do líquido puro é igual à do líquido na solução.

Calculando a inclinação da reta do gás, obtém-se a entropia gás e a inclinação do líquido (puro ou na solução) obtém-se a entropia do líquido.



T = Temperatura de ebulição do líquido puro

T' = Temperatura de ebulição do líquido da solução

1) Cálculo da entropia do gás

$$\frac{\Delta G}{\Delta T} = -S_{(g)} \quad (\text{reta do gás}) \quad (\Delta T = T' - T)$$

$$\frac{BD}{\Delta T} = -S_{(g)} \quad \therefore \quad BD = -S_{(g)} \Delta T$$

2) Cálculo da entropia do líquido

$$\frac{\Delta G}{\Delta T} = -S_{(l)} \quad (\text{Reta do líquido})$$

$$\frac{BC}{\Delta T} = -S_{(l)} \quad \therefore \quad BC = -S_{(l)} \Delta T$$

3) Cálculo do ΔG (do líquido puro ao líquido da solução)
 $\Delta G = CD$

$$CD = BD - BC$$

$$= (-S_{(g)} \Delta T) - (-S_{(l)} \Delta T)$$

$$= (S_{(l)} \Delta T) - (S_{(g)} \Delta T)$$

$$= \Delta T (S_{(l)} - S_{(g)})$$

$$\Delta S_{\text{vaporização}} = \Delta S_{\text{vap}} \\ \Delta S_{\text{VAP}} = S_{(g)} - S_{(l)}$$

$$\Delta G = \Delta T (-\Delta S_{\text{vap}}) \quad (1)$$

Por outro lado...

$$\Delta G = G_{(l, \text{solução})} - G_{(l, \text{puro})}$$

$$\Delta G = \left(\cancel{\phi} + RT' \ln X_1 \right) - \left(\cancel{\phi} + RT \ln X_1 \right) \quad 0$$

$$\Delta G = RT' \ln X_1 \quad (2)$$

No líquido puro a fração molar do solvente é 100% ou 1,0 logo $\ln 1 = 0$.

$$RT' \ln X_1 = (\Delta T)(\Delta S)$$

T' = Temperatura de ebulição do líquido na solução

X_1 = Fração molar do solvente. Expressando a fração molar do soluto:

$$X_1 + X_2 = 1 \rightarrow X_1 = 1 - X_2$$

$$RT' \ln(1 - X_2) = -\Delta T \Delta S_{\text{vap}}$$

$$\ln(1 - X_2) = -X_2 \quad \triangleright \text{Teorema de Maclaurin}$$

A expansão em série de um logaritmo natural é:

$$\ln(1 - X_2) = -X_2 - \frac{X_2^2}{2} - \frac{X_2^3}{3}$$

$$= -X_2 \quad \text{para solução diluída: } (X_2 \leq 0,2)$$

$$RT'(-X_2) = -\Delta T \Delta S_{\text{vap}}$$

$$-X_2 = -\frac{\Delta T \Delta S_{\text{vap}}}{RT'}$$

$$X_2 = \frac{\Delta T \cdot \Delta H_{\text{vap}}}{RT' \cdot T}$$

$$\Delta S_{\text{VAP}} = \frac{\Delta H_{\text{VAP}}}{T}$$

$$X_2 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T^2}$$

Como $T' \cong T$
Vamos usar T

→ Isolando ΔT

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{vap}}} \cdot X_2$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx 0$$

$$= \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{vap}}} \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad \begin{cases} m_1 = \text{massa do solvente} \\ M_1 = \text{massa molar do solvente} \end{cases}$$

$$= \frac{RT^2}{\Delta H_{\text{vap}}} \cdot \frac{n_2}{m_1}$$

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{M_1} = L_v$$

(L_v = calor latente de vaporização)

$$= \frac{RT^2}{L_v} \cdot \frac{n_2}{m_1}$$

Multiplicando o denominador por $\frac{1000}{1000}$

$$= \frac{RT^2}{L_v \cdot 1000} \cdot \frac{n_2}{\frac{m_1}{1000}}$$

Molalidade (W)

$$W = \frac{n_2}{m_1 (\text{kg})}$$

$$\Delta T = K_e \cdot W$$

Observações

1) A energia livre de 1 mol é chamado de potencial químico

$$G = n (\mu) \quad \therefore \quad G = \mu$$

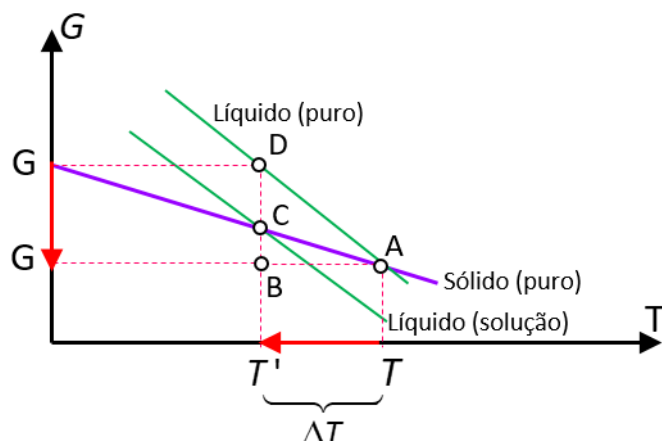
2) Nas soluções ideais ($\Delta H = 0$) toda variação de energia livre equivale apenas à variação de entropia experimentada pelo solvente

3) O fenômeno coligativo depende em princípio, apenas da quantidade de soluto dissolvida.

4) Na demonstração da fórmula a multiplicação (T') x (T) foi aproximada para T^2 que também é razoável porque T é quase igual a T' .

5) Como na **fase gasosa** existe apenas vapor do solvente, o seu potencial químico **permanece inalterado**.

8) Abaixamento do ponto de congelamento



Inclinação do sólido puro

$$\frac{BC}{\Delta T} = -S(\text{sólido}) \rightarrow BC = -S(\text{sólido}) \Delta T$$

$$\Delta G = -S(s) \cdot \Delta T$$

Relembrando: $\frac{dG}{dT} = -S$

Inclinação do líquido puro

$$\frac{BD}{\Delta T} = -S(\text{líquido}) \rightarrow BD = -S(\text{líquido}) \cdot \Delta T$$

$$\Delta G = -S(l) \cdot \Delta T$$

As retas do líquido puro e do líquido na solução são **paralelas**, logo, possuem a mesma inclinação.

Variação da energia livre do líquido puro para o líquido na solução (CD)

$$CD = BD - BC$$

$$\Delta G = (-S_{\text{líquido}} \cdot \Delta T) - (-S_{\text{sólido}} \cdot \Delta T)$$

$$\Delta G = (S_{\text{sólido}} \cdot \Delta T) - (S_{\text{líquido}} \Delta T)$$

$$\Delta G = \Delta T (\Delta S) \quad (1) \quad (\Delta S = S_{\text{sólido}} - S_{\text{líquido}})$$

ΔS : **Variação de entropia do congelamento.**
No congelamento a entropia diminui e o $\Delta S < 0$

CD Representa a **variação** de energia livre que o líquido experimenta.

Para a quantidade **molar** usa-se a expressão **potencial químico**.

A energia livre de um líquido na solução é dado pela fórmula:

$$G_1 = G_{1(l)}^* + RT \ln X_1$$

ΔG (à temperatura T')

$$\Delta G = G_1(l, \text{solução}) - G_1(l, \text{puro})$$

$$= (G_{1(l)}^* + RT' \ln X_1) - (G_{1(l)}^* + RT \ln X_1)$$

$$(\text{Solvente puro} \rightarrow X_1 = 1 \rightarrow \ln 1 = 0)$$

$$= G_{1(l)}^* + RT' \ln X_1 - G_{1(l)}^*$$

$$\Delta G = RT' \ln X_1 \quad (2)$$

(X_1 = fração molar do líquido = solvente)

$$1 = 2$$

$$RT' \ln X_1 = \Delta T (\Delta S_{\text{congelamento}})$$

Como (T') é muito próximo de T usa-se o valor de T (líquido puro)

Expressando a fração molar do componente 2, o soluto:

$$X_1 + X_2 = 1 \rightarrow X_1 = 1 - X_2$$

$$RT \ln(1 - X_2) = \Delta T (\Delta S)$$

$\Delta S = S_{\text{sólido}} - S_{\text{líquido}}$ referem-se ao congelamento, então,

$-\Delta S = S_{\text{líquido}} - S_{\text{sólido}}$ refere-se à fusão.

$$\text{Relembrando} = \ln(1 - X_2) = -X_2$$

$$RT(-X_2) = \Delta T (-\Delta S) \quad (\Delta S_{\text{fusão}}) = \frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{T}$$

$$-RTX_2 = -\Delta T \left(\frac{\Delta H_f}{T} \right)$$

$$\frac{RT^2}{\Delta H_f} \cdot X_2 = \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_f} \cdot \frac{n_2}{n_2^0 + n_1} \left(n_1 = \frac{m_1}{M_1} \right)$$

$$= \frac{RT^2}{\Delta H_f} \cdot \frac{n_2}{\frac{m_1}{M_1}}$$

$$= \frac{RT^2}{\Delta H_f} \cdot \frac{n_2}{M_1}$$

$$\Delta T = \frac{RT^2}{L_f} \cdot \frac{n_2}{m_1} = \underbrace{\frac{RT^2}{1000 L_f}}_{K_c} \cdot \underbrace{\frac{n_2}{m_1}}_{\frac{m_2}{1000}} \rightarrow W$$

$$\Delta T = K_c \cdot W$$

(O abaixamento do ponto de congelamento é diretamente proporcional à concentração molal do soluto na solução)

RESUMO

$$\Delta T_e = K_e \cdot W \text{ (ebuliometria)}$$

$$\Delta T_c = K_c \cdot W \text{ (criometria)}$$

K_e = Constante ebuliométrica

$$K_e = \frac{RT^2}{1000 L_v} \left\{ \begin{array}{l} \text{Constante dos Gases} \\ R = 1,98 \text{ cal} / K \cdot \text{mol} \\ R = 8,31 \text{ J} / K \cdot \text{mol} \end{array} \right.$$

T = Temperatura de ebulição do solvente puro (em Kelvin)

L_v = Calor latente de vaporização

$$K_c = \frac{RT^2}{1000 L_f}$$

T = Temperatura de congelamento do líquido puro (em Kelvin)

L_f = Calor latente de fusão