

# PROPRIEDADES COLIGATIVAS

Prof. Harley P. Martins Filho

## • Potenciais químicos em misturas líquidas

### ☐ Potencial químico em soluções líquidas

Gás ideal A (puro ou em mistura):  $\mu_A(g) = \mu_A^\theta(g) + RT \ln\left(\frac{P_A}{P^\theta}\right)$

Líquido A puro em equilíbrio com seu vapor:

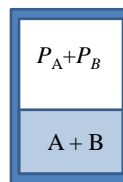
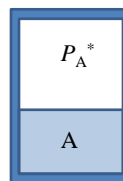
$$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g) = \mu_A^\theta(g) + RT \ln(P_A^* / P^\theta) \quad (\text{I})$$

Líquido A em mistura com B:  $P_A$  é mais baixa que  $P_A^*$ .

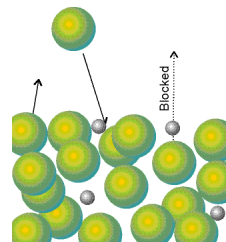
$$\mu_A(sol.) = \mu_A(g) = \mu_A^\theta(g) + RT \ln(P_A / P^\theta) \quad (\text{II})$$

Subtraindo (I) de (II):  $\mu_A(sol.) - \mu_A^*(l) = RT \ln\left(\frac{P_A}{P^\theta} \times \frac{P^\theta}{P_A^*}\right)$

$$\rightarrow \mu_A(sol.) = \mu_A^*(l) + RT \ln\left(\frac{P_A}{P_A^*}\right)$$



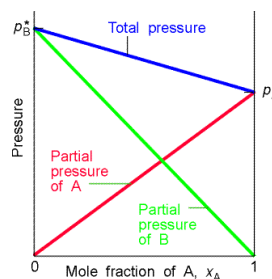
Se as interações intermoleculares A-B fossem uma média exata das interações A-A e B-B (solução líquida ideal), taxa de evaporação de A diminuiria em proporção simples à quantidade de moléculas B bloqueando a superfície, e vice-versa.



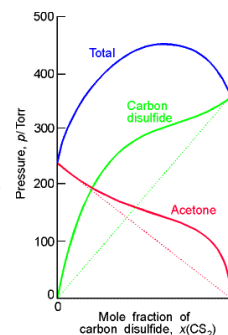
Lei de Raoult: em soluções de líquidos quimicamente similares, a pressão parcial de um componente na fase gasosa pode ser calculada com

$$P_A = x_A P_A^*$$

Comportamento ideal dos dois componentes de uma solução



Comportamento real em misturas de acetona e dissulfeto de carbono: lei de Raoult só é obedecida para frações molares próximas de um (solvente em solução diluída)



Para faixa de aplicação da lei de Raoult:

$$\mu_A(sol.) = \mu_A^*(l) + RT \ln \left( \frac{x_A P_A^*}{P_A^*} \right) = \mu_A^*(l) + RT \ln(x_A)$$

Para simplificar notação, a partir de agora potenciais químicos de fases líquidas não terão indicação de fase:

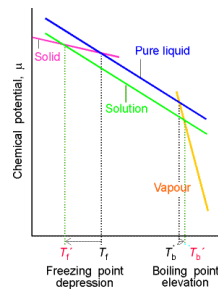
$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

### ❑ Transições de fase do solvente (propriedades coligativas)

No caso mais simples, assume-se que

1. Solute não é volátil (não contribui para o vapor)
2. Solute não se dissolve no solvente sólido

Efeito do soluto no potencial químico do solvente:



Solvente puro:  $\mu_A^*$

Solvente em solução:  $\mu_A^* + RT \ln x_A$  ( $< \mu_A^*$ )

→ Abaixamento de  $\mu_A$  é devido ao aumento de entropia do solvente quando misturado ao soluto, o que o estabiliza em relação à passagem para vapor.

→ Temperatura de transição varia. Procurar temperatura na qual  $\mu_A$  na fase pura (vapor na ebulição ou sólido na fusão) é igual a  $\mu_A$  na solução.

#### • Aumento da temperatura de ebulição

Procurar  $T$  para a qual  $\mu_A^*(g) = \mu_A$

$$\rightarrow \mu_A^*(g) = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

$$\text{Rearranjando: } \ln(1 - x_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*}{RT} = \frac{\Delta G_{m,vap}(T)}{RT}$$

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta H_{m,vap}(T)}{RT} - \frac{\Delta S_{m,vap}(T)}{R}$$

Embora  $T$  seja diferente da temperatura de ebulição do líquido puro  $T^*$ , a diferença é sempre muito pequena. Podemos relacionar aproximadamente  $\Delta S(T)$  a  $\Delta H(T^*)$  na forma

$$\Delta S(T) \approx \Delta S(T^*) = \Delta H_{m,vap}(T^*)/T^*$$

$$\rightarrow \ln(1 - x_B) \approx \frac{\Delta H_{m,vap}(T)}{RT} - \frac{\Delta H_{m,vap}(T^*)}{RT^*} \approx \frac{\Delta H_{m,vap}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

$$\text{Se } x_B \ll 1, \ln(1 - x_B) \approx -x_B \quad \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} = \frac{T^* - T}{TT^*} \approx -\frac{T - T^*}{T^{*2}} = -\frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

$$\rightarrow -x_B = \frac{\Delta H_{m,vap}}{R} \left( -\frac{\Delta T}{T^{*2}} \right) \rightarrow \Delta T = \left( \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{m,vap}} \right) x_B$$

$$\text{Também se } x_B \ll 1, x_B \approx b_B M_{solv} \quad \rightarrow \Delta T = \left( \frac{RT^{*2} M_{solv}}{\Delta H_{m,vap}} \right) b_B$$

$$\Delta T = K_{eb} b_B$$

Exemplo: para o benzeno,  $T^* = 353,2 \text{ K}$ ,  $M = 78,11 \text{ u}$ ,  $\Delta H_{m,vap} = 30,8 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow K_{eb} = 2,63 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$  (valor experimental  $2,53 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$ )

- Abaixamento da temperatura de fusão

Procurar  $T$  para a qual  $\mu_A^*(s) = \mu_A$

$$\rightarrow \mu_A^*(s) = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

$$\rightarrow \Delta T = \left( \frac{RT^{*2} M_{solv}}{\Delta H_{m,fus}} \right) b_B \quad \Delta T = T^* - T$$

$$\Delta T = K_{fus} b_B$$

$$b_B = \frac{n_B}{m_{solv}} = \frac{m_B}{M_B m_{solv}}$$

Crioscopia: determinação da massa molar de um soluto pela medida de  $\Delta T$ .

Propriedades coligativas em soluções de eletrólitos:

→ Cada íon tem o efeito de uma partícula isolada. Colocar a concentração total de íons nas equações:

$$b_B = (\nu_+ + \nu_-)b$$

$\nu$  é o número de íons por íon-fórmula do eletrólito em concentração  $b$ .

Exemplo: ferrocianeto de potássio  $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$  ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )

$$b_B = (4 + 1) \cdot 0,10 = 0,50 \text{ mol kg}^{-1}$$

Atkins e de Paula, 7ª edição, problema numérico 7.7:

Num estudo das propriedades de uma solução aquosa de  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ , observou-se um abaixamento crioscópico de  $0,0703 \text{ K}$  para uma solução aquosa de molalidade  $9,6 \text{ mmol kg}^{-1}$ . Qual é o número aparente de íons por fórmula unitária?

- Solubilidade

Assumindo-se que o soluto também siga a lei de Raoult (o soluto segue na verdade a **lei de Henry**), pode-se determinar sua concentração numa dada temperatura pela condição de igualdade de seu potencial químico como sólido puro e como componente da solução:

$$\mu_B^*(s) = \mu_B^* + RT \ln x_B$$

$$\text{Rearranjando, } \ln(x_B) = \frac{\mu_B^*(s) - \mu_B^*}{RT} = -\frac{\Delta G_{m,f}(T)}{RT}$$

$$\ln(x_B) = -\frac{\Delta H_{m,f}(T)}{RT} + \frac{\Delta S_{m,f}(T)}{R}$$

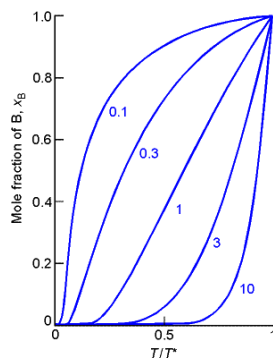
A temperatura  $T$  em que queremos saber a solubilidade pode ser bastante diferente da temperatura de fusão do soluto  $T^*$ . Mesmo assim, relacionaremos aproximadamente  $\Delta S(T)$  a  $\Delta H(T^*)$  na forma

$$\Delta S(T) \approx \frac{\Delta H_{m,f}(T^*)}{T^*}$$

$$\rightarrow \ln x_B \approx -\frac{\Delta H_{m,f}(T)}{RT} + \frac{\Delta H_{m,f}(T^*)}{RT^*}$$

Assumindo também que  $\Delta H_{m,f}(T) \approx \Delta H_{m,f}(T^*) = \Delta H_{m,f}$

$$\ln x_B = -\frac{\Delta H_{m,f}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$



Solubilidade em função de  $T$ . Curvas para vários valores de  $\Delta H_{m,f}/RT^*$ .

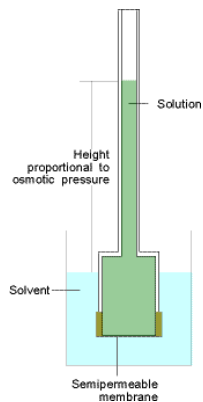
→ Solubilidade decresce exponencialmente com o decréscimo de  $T$  a partir da temperatura de fusão.

→ Solubilidade decresce mais rápido para solutos com maiores  $\Delta H_{m,f}$  e mais baixas  $T^*$ .

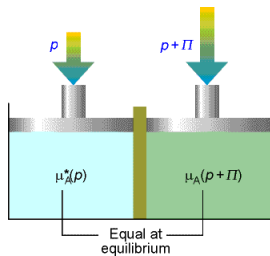
Equação é muito aproximada. Não prevê que a solubilidade depende do solvente.

### • Osmose

**Pressão osmótica  $\Pi$ :** pressão que deve ser aplicada a uma solução para parar o fluxo natural de solvente para dentro da solução através de uma membrana semipermeável.



→ No equilíbrio, a pressão da coluna hidrostática de solução acima do nível original é igual à pressão osmótica. Problema: entrada de solvente diluiu a solução, que não tem mais a concentração original.



→ Aumentando-se pressão à direita, impede-se o fluxo de solvente. O excesso de pressão corresponde à pressão osmótica.

$\mu_A^* > \mu_A \rightarrow$  solvente flui para a solução, onde fica com potencial químico mais baixo. Força motriz do processo é a entropia, que aumenta com o processo de mistura.

No equilíbrio,  $\mu_A^*(P) = \mu_A(x_A, P + \Pi)$  (I)

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

Influência da pressão em  $\mu$ :  $dG = VdP \rightarrow dG_m = d\mu = V_m dP$

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

Faixa de integração é pequena  $\rightarrow$  integral  $= V_m \Delta P = \Pi V_m$

$$\rightarrow \text{Eq. (I):} \quad \mu_A^*(P) = \mu_A^*(P) + \Pi V_m + RT \ln x_A$$

Solução diluída:  $\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$

$$\rightarrow \mu_A^*(P) = \mu_A^*(P) + \Pi V_m - RT x_B \quad \rightarrow \Pi V_m = RT x_B$$

Solução diluída:  $x_B = n_B / (n_A + n_B) \approx n_B / n_A$

$$\rightarrow \Pi V_m = RT \frac{n_B}{n_A} \quad \rightarrow \Pi V = n_B RT \quad \text{ou} \quad \Pi = [B] RT$$

(Eq. de van't Hoff)



Osmometria: determinação de massas molares pela medida da pressão osmótica.

Considerando que as soluções não sejam ideais, assume-se que a eq. de van't Hoff é apenas o primeiro termo de uma expansão do tipo virial (usando  $J$  para o soluto):

$$\Pi = [J]RT\{1 + B[J] + \dots\}$$

O **coeficiente virial osmótico**  $B$  deve ser determinado empiricamente.

Exemplo: alturas de coluna hidrostática de soluções de PVC (cloreto de polivinila) em ciclohexano a 298 K. Soluções com  $\rho = 0,980 \text{ g cm}^{-3}$ .

$c/(\text{g dm}^{-3})$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
$h/\text{cm}$	0.28	0.71	2.01	5.10	8.00

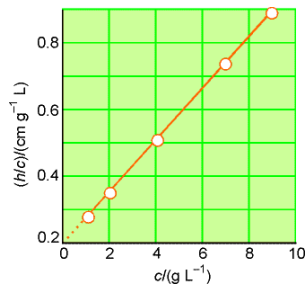
$$\Pi = \rho gh \text{ e } [J] = c/M$$

$$\rightarrow \rho gh = RT \frac{c}{M} \left( 1 + B \frac{c}{M} + \dots \right)$$

$$\rightarrow \frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g M} \left( 1 + \frac{Bc}{M} + \dots \right) = \frac{RT}{\rho g M} + \left( \frac{RTB}{\rho g M^2} \right) c + \dots$$

$\rightarrow$  Graficando  $h/c$  contra  $c$ , deve-se obter uma relação linear com coeficiente linear  $RT/(\rho g M)$ .

$c/(\text{g dm}^{-3})$	1.00	2.00	4.00	7.00	9.00
$(h/c)/(\text{cm g}^{-1} \text{ dm}^3)$	0.28	0.36	0.503	0.729	0.889



Coef. linear:  $0,21 \text{ cm g}^{-1} \text{ dm}^3$

$$\begin{aligned}
 M &= \frac{RT}{\rho g} \times \frac{1}{0.21 \text{ cm g}^{-1} \text{ dm}^3} \\
 &= \frac{(8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{(980 \text{ kg m}^{-3}) \times (9.81 \text{ m s}^{-2})} \times \frac{1}{2.1 \times 10^{-3} \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1}} \\
 &= 1.2 \times 10^2 \text{ kg mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

#### ○ Osmose em seres vivos

Membranas celulares são semipermeáveis → água, moléculas pequenas e íons solvatados podem atravessá-la, mas não as macromoléculas sintetizadas no seu interior.

Para alimentação intravenosa ou transfusão, é necessário usar líquidos *isotônicos* (de mesma pressão osmótica) com o interior dos glóbulos vermelhos. Se o líquido for muito diluído (hipotônico), a água forçará entrada nos glóbulos, estourando-os (hemólise). Se o líquido for muito concentrado (hipertônico), a água sairá dos glóbulos, que murcham e morrem.

- Osmômetro de pressão de vapor

