

Propriedades Coligativas

Ludmila Ferreira



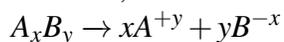
1 Introdução

O que são propriedades coligativas e por que estudá-las? Coligativa é um termo que significa "depende da coleção", a partir daí é possível deduzir pelo menos uma parte da definição. Propriedades coligativas são aquelas que dependem somente do número de partículas do soluto, sem depender da natureza deste. Devemos estudar as propriedades coligativas porque essas propriedades estão mais presentes no cotidiano do que imaginamos e são importantes para o entendimento de certos fenômenos.

Antes de iniciarmos o estudo das propriedades propriamente ditas, precisamos fazer uma observação a cerca do fator de correção de Van't Hoff. Devemos es-

tudar esse fator quando nos referimos a soluções iônicas, pois o valor do efeito coligativo obtido experimentalmente é maior que o valor teórico esperado. Isso ocorre pois, teoricamente, não consideramos o número de partículas que a espécie química é capaz de gerar e nem o grau de dissociação.

Portanto, considere a reação:



Inicialmente, temos n mols de A_xB_y e 0 mol de xA^{+y} e yB^{-x} . E essa seria uma análise teórica do que acontece. Porém, o composto A_xB_y é consumido ($-\alpha n$) e os reagentes são, aos poucos, formados: xA^{+y} ($+x\alpha n$) e yB^{-x} ($+y\alpha n$). Por isso, ao fim, teremos:

$(n - \alpha n)$ mol de A_xB_y , $(x\alpha n)$ mol de xA^{+y} e $(y\alpha n)$ mol de yB^{-x} .

Como o fator de Van't Hoff é uma razão entre o efeito coligativo observado ao fim e o teórico. Portanto:

$$i = \frac{n - \alpha n + x\alpha n + y\alpha n}{n}$$

Desenvolvendo, temos: $i = 1 + \alpha(x + y - 1)$, chamando a soma x e y de q e definindo como sendo a quantidade de partículas que o composto é capaz de gerar, temos:

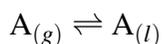
$$i = 1 + \alpha(q - 1)$$

Então, em todas as equações que forem posteriormente apresentadas, usaremos esse fator.

2 Abaixamento da Pressão Máxima de Vapor

Para entendermos o abaixamento da pressão (máxima) de vapor, iremos, primeiro, definir pressão (máxima) de vapor.

Pressão máxima de vapor é a pressão na qual o vapor se encontra em equilíbrio dinâmico com seu estado líquido a uma certa temperatura. Assim, podemos escrever:



Nesse sentido, a velocidade da reação direta é igual a velocidade da reação inversa, portanto, a velocidade de condensação deve ser igual a velocidade de

evaporação. Logo, outra definição para a pressão máxima de vapor seria:

É a pressão na qual a velocidade de condensação de uma espécie química é igual a velocidade de evaporação desta numa determinada temperatura.

Podemos entender que quanto mais facilidade uma certa espécie tiver para evaporar, maior será sua pressão de vapor, já que quanto mais moléculas escaparem para o estado de vapor, maior será a contribuição para exercer força nas paredes do recipiente (Aumentando, assim, a pressão).

Essa pressão máxima de vapor depende de dois fatores:

A natureza do líquido. No caso, as forças intermoleculares. É intuitivo pensar que se as forças intermoleculares, no estado líquido, são intensas é necessário fornecer mais energia para enfraquecê-las e, portanto, elas tendem a ficar no estado líquido ou evaporar com menos intensidade quando comparadas àquelas de forças intermoleculares menos intensas.

Outro fator é a temperatura. Se a temperatura está mais alta quer dizer que a energia vibracional é maior e, como consequência disso, as moléculas tendem a se afastarem umas das outras, enfraquecendo, assim, as forças intermoleculares envolvidas. Portanto, a pressão de vapor aumenta com o aumento da temperatura.

Um grande cientista que se dedicou a medir pressões de vapor durante sua vida foi François-Marie Raoult. Com muitas medições, ele concluiu que a pressão de vapor de um solvente é proporcional a sua fração molar em certa solução. Essa conclusão é o enunciado de sua lei e pode ser escrita da seguinte maneira:

$$P = x_2 \cdot P_2$$

Quando adicionamos um soluto não-volátil a uma solução, sua pressão de vapor sofre uma diminuição. O abaixamento da pressão de vapor dá nome a uma das propriedades coligativas, a **tonoscopia**.

Portanto, o abaixamento relativo a pressão do solvente, pode ser escrito como:

$$\frac{\Delta P}{P_2} \rightarrow \frac{P_2 - P}{P_2} \rightarrow \frac{P_2 - P_2 \cdot x_2}{P_2} \rightarrow \frac{P_2(1 - x_2)}{P_2} \xrightarrow{\text{Cancelando...}} \frac{\Delta P}{P_2} = (1 - x_2)$$

Porém, sabemos que a soma das frações molares do soluto e solvente resultam em 1. Daí, podemos escrever:

$$\frac{\Delta P}{P_2} = x_1$$

Lembrando do fator de Van't Hoff:

$$\frac{\Delta P}{P_2} = x_1 \cdot i$$

Sabemos que: $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$

Para soluções muito diluídas, podemos escrever: $x_1 = \frac{n_1}{n_2}$

$$\text{Daí, } \frac{n_1}{(m_2/M_2)} \approx \frac{\Delta P}{P_2}$$

$$\text{Logo, } \frac{\Delta P}{P_2} \approx \frac{M_2}{1000} \cdot \frac{n_1}{m_2(\text{kg})}$$

Chamando, $\frac{M_2}{1000} = K_t$ (Constante Tonoscópica), reconhecendo $\frac{n_1}{m_2(\text{kg})}$ como molalidade(ω) e não se esquecendo do i . Temos:

$$\frac{\Delta P}{P_2} \approx K_t \cdot \omega \cdot i$$

3 Abaixamento da Temperatura de Congelamento

Primeiramente, vamos entender o que é a temperatura de congelamento.

A temperatura de congelamento é a temperatura na qual as fases sólido e líquido entram em equilíbrio dinâmico a uma determinada pressão. Nesse momento, o líquido congela(ou solidifica).

A presença de um soluto não-volátil diminui a temperatura de congelamento da solução em relação ao solvente puro, pois o retículo cristalino tem uma certa dificuldade para se formar. A propriedade coligativa correspondente ao abaixamento da temperatura de congelamento é chamada **Crioscopia**.

Pela lei de Raoult, pode-se deduzir que:

$$\Delta t_c = K_c \cdot \omega$$

Lembrando do fator de correção:

$$\Delta t_c = K_c \cdot \omega \cdot i$$

Onde K_c é a constante crioscópica e pode ser definida como:

$$K_c = \frac{R \cdot T_{fus}^2}{1000 \cdot L_{fus}}$$

Pela complexidade da dedução da equação apresentada, esta foi ocultada.

4 Aumento da Temperatura de Ebulição

Primeiramente, vamos entender o que é a temperatura de ebulição.

A temperatura de ebulição é aquela em que a pressão máxima de vapor e a pressão externa se igualam numa determinada temperatura.

A propriedade coligativa que corresponde ao aumento da temperatura de ebulição é a **Ebulioscopia**. A presença de um soluto não-volátil provoca um certo aumento na temperatura de ebulição da solução em relação a temperatura de ebulição do solvente puro.

Pela lei de Raoult, pode-se deduzir que:

$$\Delta t_e = K_e \cdot \omega$$

Lembrando do fator de correção:

$$\Delta t_e = K_e \cdot \omega \cdot i$$

Onde K_e é a constante ebulioscópica e pode ser definida como:

$$K_e = \frac{R \cdot T_e^2}{1000 \cdot L_{vap}}$$

Pela complexidade da dedução da equação apresentada, esta foi ocultada.

5 Pressão Osmótica

Para fazermos o estudo da pressão osmótica, precisamos da definição de Osmose.

Portanto, osmose, em grego, significa empurrar e é basicamente, isso que ocorre neste processo. Um fluxo de solvente é "empurrado" em direção a uma solução mais concentrada, por intermédio de uma membrana semipermeável.

O meio mais concentrado é chamado hipertônico e o menos concentrado hipotônico. Se os meios têm a mesma concentração são classificados como isotônicos.

Definimos, então, pressão osmótica como a pressão necessária para interromper o fluxo de solvente na membrana semipermeável. Matematicamente, a pressão osmótica é dada por:

$$\pi = MRTi$$

Temos um processo muito curioso conhecido como Osmose Reversa, isso ocorre quando a pressão exercida é maior que a pressão osmótica e o fluxo vai do

meio hipertônico para o hipotônico.

Observação: Você deve estar se perguntando por quê nas fórmulas apresentadas sempre aparece a constante universal dos gases, quando muitas vezes tratamos de líquidos. Isso ocorre porque admitimos que gases e líquidos apresentam alguns comportamentos semelhantes e pertencem a uma classe conhecida como fluidos.