

### 3 Propriedades Coligativas

#### 1 Introdução

É bastante comum as pessoas adicionarem sal à água que será utilizada no cozimento de alimentos. Com a adição de sal de cozinha, a água demora mais tempo para entrar em ebulação. Entretanto, esse procedimento faz os alimentos cozinhar mais rapidamente. Como isso pode ser explicado? A adição de sal faz a água entrar em ebulação a uma temperatura maior do que a água pura, o que acelera o cozimento dos alimentos.

Em cidades localizadas ao nível do mar é possível cozinhar os alimentos submetendo-os a uma temperatura de 100 °C, pois ao nível do mar a água ferve a essa temperatura. Em cidades localizadas acima do nível do mar a água ferve a uma temperatura mais baixa. Isso ocorre porque a temperatura de ebulação está relacionada com a pressão atmosférica do local.

Algumas propriedades físicas das soluções diferem em importantes aspectos das dos solventes puros. Por exemplo, a água pura congela-se a 0 °C, mas as soluções aquosas congelam-se a temperaturas mais baixas. O etilenoglicol é adicionado à água nos radiadores de carros como um anticongelante para abaixar o ponto de congelamento da solução. Ele também aumenta o ponto de ebulação da solução acima daquele da água pura, tornando possível operar o motor a temperatura mais alta.

A redução do ponto de congelamento e o aumento do ponto de ebulação são propriedades físicas das soluções que dependem da quantidade (concentração), mas não do tipo ou identidade das partículas do soluto. Tais propriedades são chamadas propriedades coligativas. (Coligativa significa dependente do conjunto; as propriedades coligativas dependem do efeito coletivo do número de partículas.) Além da diminuição no ponto de congelamento e do aumento no de ebulação, a redução na pressão de vapor e a pressão osmótica são propriedades coligativas. À medida que examinar cada uma delas, observe como a concentração do soluto afeta a propriedade em relação ao solvente puro.

Os solventes puros apresentam propriedades específicas que os identificam. A água pura, por exemplo, congela a 0 °C e ferve a 100 °C, ao nível do mar. Quando um soluto não volátil é adicionado a solventes puros, obtemos soluções, e as propriedades originais dos solventes são alteradas. Essas alterações são chamadas de efeitos coligativos, pois resultam da interação de substâncias, formando um novo sistema com características próprias diferentes das originais.

## 2 Diagrama de Fases

Uma amostra qualquer de água tem um valor de pressão e um de temperatura. Esse par de valores pressão-temperatura determina um ponto no diagrama de fases da água. Se esse ponto estiver na área azul claro, a água estará no estado sólido. Se o ponto estiver na área azul escuro, a água estará líquida; se estiver na parte amarela, ela estará no estado gasoso.

As áreas azul claro e azul escuro são separadas por uma linha. Qualquer ponto sobre essa linha indica um par pressão-temperatura em que a água pode existir no estado sólido e/ou líquido. Em outras palavras, essa linha indica os valores pressão-temperatura em que uma amostra de água pode sofre transição de sólido para líquido (fusão) e de líquido para sólido (solidificação).

Um ponto na linha de separação entre as regiões azul escuro e amarela corresponde a um par pressão-temperatura no qual uma amostra de água pode estar no estado líquido e/ou gasoso. Pontos sobre essa linha correspondem, portanto, à transição de água líquida para vapor d'água (vaporização) e à transição de vapor d'água para água líquida (condensação).

Analogamente, um ponto sobre a linha que separa as regiões azul claro e amarelo corresponde a um par de valores pressão-temperatura em que a água pode ser sólida e/ou vapor, ou seja, corresponde à transição entre esses dois estados físicos (sublimação).

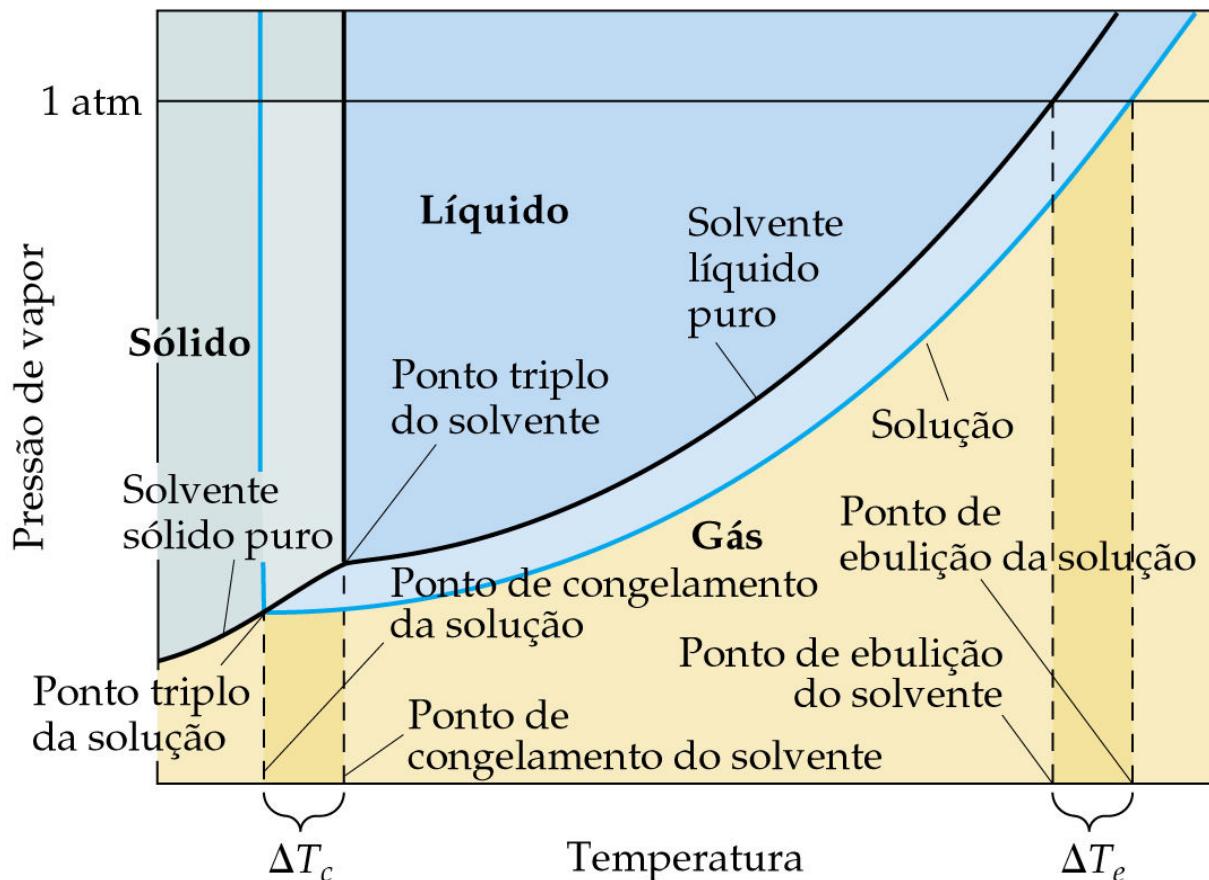


Figura 1: Diagrama de fases da água.

### 3 Pressão Máxima de Vapor de um Líquido Puro

É a pressão exercida por seus vapores em um sistema fechado, e a certa temperatura. Depende das forças de atração entre as moléculas do líquido.

Na pressão máxima de vapor de um líquido, a evaporação e a condensação estão em equilíbrio dinâmico.

Veja:



### 4 Fatores que afetam a pressão de vapor de um líquido

#### Temperatura

Com relação a fase líquida quanto maior a temperatura, maior a energia cinética das moléculas no estado líquido e, consequentemente, mais facilmente elas passam para o estado gasoso.

Com relação a fase gasosa quanto maior a temperatura, maior a quantidade de choques entre as moléculas de vapor e a superfície líquida. Consequentemente, aumenta a pressão de vapor do líquido. Logo, a elevação da temperatura faz com que a pressão de vapor de um líquido também aumente.

T (°C)	0	5	10	15	20	25	40	90	100
P (mmHg)	4,58	6,54	9,21	14,0	17,5	23,8	55,3	526	760

### Natureza do líquido

A pressão máxima de vapor de um líquido expressa a intensidade das forças de atração entre as moléculas. Quanto menor a atração entre as moléculas no líquido, mais facilmente elas escaparão para a fase gasosa e maior será a pressão de vapor do líquido.

Substância	Pressão máxima de vapor (em mmHg a 20 oC)
Água	17,5
Álcool	43,9
Acetona	185
Éter	442

Analisando a tabela, podemos dizer que:

- ✓ O éter possui a maior pressão máxima de vapor, e a água, a menor, logo o éter é o mais volátil.
- ✓ As interações intermoleculares são mais fortes na água do que no éter, por isso, o éter evapora com mais facilidade.

### 5 Efeitos Coligativos

Algumas propriedades dos solventes se alteram quando neles são dissolvidas partículas de soluto não-volátil. Essas alterações conhecidas como efeitos coligativos, não dependem do tipo de soluto não-volátil mas apenas do número de suas partículas dispersas no solvente.

Os principais efeitos coligativos são: tonometria (abaixamento da pressão de vapor), eboliometria (aumento do ponto de ebulição), criometria (redução do ponto de fusão) e osmometria (passagem de solvente através de membranas semipermeáveis).

#### Tonometria ou Tonoscopia (Pressão de vapor)

Estuda o abaixamento da pressão de vapor do solvente puro provocado pela adição de partículas de soluto não-volátil.

Uma propriedade dos líquidos é a passagem espontânea deles para o estado gasoso. A esse fenômeno chamamos evaporação. Na evaporação as partículas da superfície do líquido vencem a força de atração das outras partículas e conseguem escapar do líquido e passar para o ambiente.

Quando um líquido evapora, as partículas que passam para o estado gasoso passam a exercer pressão sobre a superfície do líquido. Essa pressão é chamada pressão de vapor do líquido.

Quando adicionamos um soluto não volátil a um solvente surgem interações entre eles, dificultando a evaporação do solvente. A redução do número de moléculas no estado gasoso resulta na diminuição da pressão de vapor do líquido.

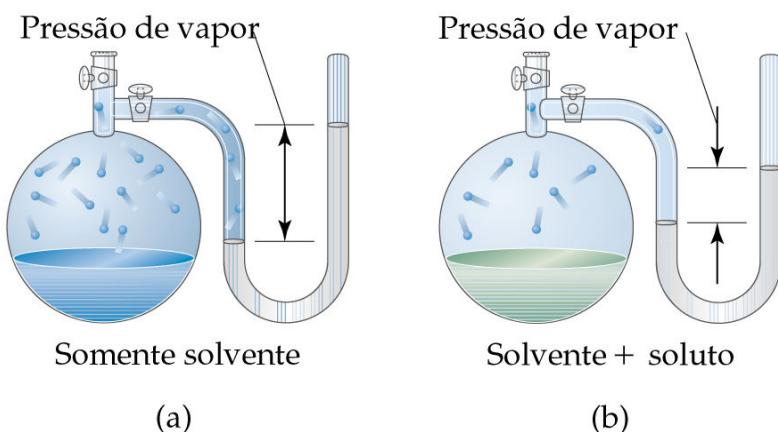


Figura 2: Efeito da pressão de vapor.

Podemos utilizar a lei de Raoult que diz:

*“A pressão de vapor de uma solução (ou melhor, do solvente na solução) de soluto não eletrólito e não volátil é proporcional à fração em mol do solvente e à pressão de vapor do solvente puro.”*

$$P_{\text{solução}} = X_{\text{solvente}} P_{\text{solvente puro}}$$

Em que:

$P_{\text{solução}}$  é a pressão de vapor do solvente na solução

$X_{\text{solvente}}$  é a fração em quantidade de matéria do solvente

$P_{\text{solvente puro}}$  é a pressão de vapor do solvente puro

Ou ainda:

$$\Delta p/p_o = K_t Wi$$

## Ebuliometria ou Ebulioscopia (Ponto de ebulação)

Ebuliometria é o estudo da elevação do ponto de ebulação de um líquido quando nele está dissolvido um soluto não volátil.

A ebulação de um líquido é um caso particular de vaporização. Ela é caracterizada pela formação de bolhas no interior do líquido, o que permite que moléculas situadas em qualquer parte do líquido passem para o estado gasoso.

Durante a ebulação de uma solução, são rompidas as interações mais fracas (solvente), e a solução torna-se mais concentrada. Com isso, aumentam as interações soluto-solvente, e menos moléculas do solvente passam para o estado de vapor. Assim, aumenta a temperatura de ebulação da solução.

O aumento da temperatura de ebulação de um líquido pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$\Delta t_e = K_e W i$$

Onde:

$\Delta t_e$  = variação da temperatura de ebulação

$K_e$  = constante ebulioscópica (específica para cada solvente)

$W$  = molalidade

$i$  = fator de van't Hoff

A tabela I mostra alguns valores das constantes molares de elevação do ponto de ebulação e de diminuição do ponto de congelamento.

Tabela I: Valores das constantes molares.

TABELA 13.4 Constantes molares de elevação do ponto de ebulação e de diminuição do ponto de congelamento

Solvente	Ponto de ebulação normal (°C)	$K_e$ (°C mol/kg)	Ponto de congelamento normal (°C)	$K_c$ (°C mol/kg)
Água, $H_2O$	100,0	0,51	0,0	1,86
Benzeno, $C_6H_6$	80,1	2,53	5,5	5,12
Etanol, $C_2H_5OH$	78,4	1,22	-114,6	1,99
Tetracloreto de carbono, $CCl_4$	76,8	5,02	-22,3	29,8
Clorofórmio, $CHCl_3$	61,2	3,63	-63,5	4,68

## Influência da pressão externa na temperatura de ebulação

Quando uma solução congela, o que solidifica é o solvente, separando-se do soluto muda as forças de atração entre as partículas de solvente e interfere na organização do

cristal sólido do solvente. Assim, torna-se necessário retirar mais energia (calor) para que o movimento das moléculas de solvente diminua. Dessa forma, a temperatura de congelamento de uma solução é menor do que a temperatura de congelamento do solvente puro.

### **Criometria ou Crioscopia**

A crioscopia é o estudo do abaixamento da temperatura de solidificação de um solvente provocado pela adição de um soluto não-volátil.

O abaixamento da temperatura de congelamento de um líquido pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$\Delta t_c = K_c W i$$

Onde:

$\Delta t_c$  = variação da temperatura de ebulição

$K_c$  = constante ebulioscópica (específica para cada solvente)

$W$  = molalidade

$i$  = fator de van't Hoff

### **Osmometria ou Osmoscopia (Pressão osmótica)**

Quando uma solução diluída está separada de outra mais concentrada por uma membrana semipermeável (um pedaço de papel celofane), verifica-se que há passagem de um solvente da solução mais diluída para a mais concentrada até que as pressões de vapor das duas soluções se igualem. Isso ocorre porque a pressão de vapor da solução diluída é maior que a pressão de vapor da solução mais concentrada.

É a pressão que deve ser aplicada sobre a solução para evitar que a osmose aconteça.

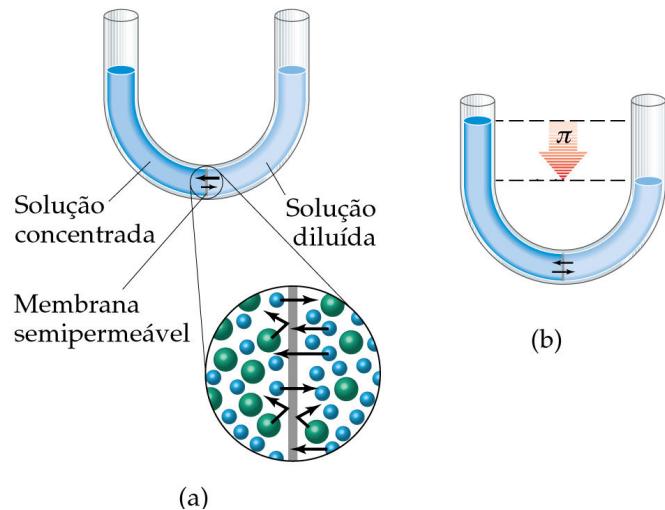


Figura 3: Efeito da pressão osmótica.

Osmose é a propriedade pela qual um solvente passa de uma solução pouco concentrada para outra mais concentrada através de uma membrana semipermeável. Essa passagem é dotada de uma força que se reflete na forma de pressão ( $P$ ) sobre um líquido. Isso ocorre porque existe um desequilíbrio entre as forças de atração das moléculas do soluto e as do solvente.

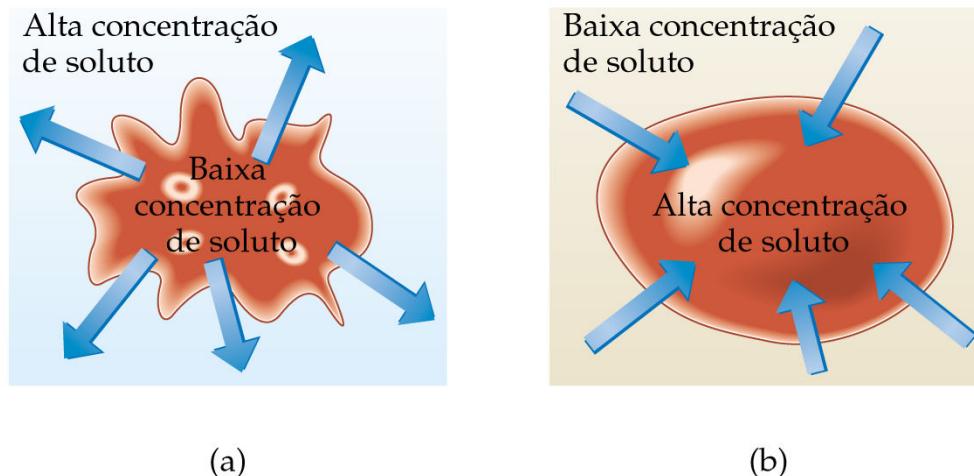


Figura 4: Efeito da osmose.

A pressão osmótica é diretamente proporcional à concentração das partículas do soluto dissolvidas na solução e à temperatura.

### Equação da pressão osmótica

$$\pi = nRT/V$$

Em que:

$\pi$  = pressão osmótica da solução (atm)

V = volume da solução em litros (L)

n = quantidade de matéria do soluto (mol)

R = constante universal dos gases (0,082 atm L/mol K)

T = temperatura absoluta da solução (K)

Para as soluções iônicas, acrescenta-se o i (fator de van't Hoff) à expressão:

$$\pi = nRTi/V$$

Para soluções moleculares, o fator de van't Hoff (i) é igual a 1.

Comparando soluções moleculares e iônicas de mesma concentração, o efeito coligativo é mais acentuada nas iônicas, pois elas apresentam número de partículas maior. Quando a solução iônica não for 100% dissociada ou ionizada, o número de partículas pode ser calculado pelo fator de van't Hoff (i):

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

Em que:

i = fator de van't Hoff

$\alpha$  = grau de ionização ou dissociação do composto

q = quantidade de íons produzidos para cada unidade de soluto dissolvida.

### Classificação das soluções em relação à pressão osmótica

Considerando duas soluções na mesma temperatura e com pressões osmóticas  $\pi_A$  e  $\pi_B$ :

$\pi_A = \pi_B$ : solução A é isotônica em relação à solução B.

$\pi_A > \pi_B$ : solução A é hipertônica em relação à solução B.

$\pi_A < \pi_B$ : solução A é hipotônica em relação à solução B.