

Química-Física I

Aula 22-23

Propriedades coligativas:

- **Depressão crioscópica**
- **Pressão osmótica**



12. Propriedade Coligativas

Um soluto que produz uma solução ideal não tem qualquer efeito sobre a entalpia de uma solução no sentido em que a entalpia de mistura é zero: as moléculas de solvente interagem com as de soluto da mesma forma que com elas próprias mesmas. No entanto, o soluto afeta a entropia do solvente, introduzindo um grau de desordem que não está presente quando este está puro. É, por isso, de esperar que a presença de um soluto modifique as propriedades físicas de uma solução e que essa modificação dependa da quantidade de soluto adicionado. De facto, verifica-se que para além de:

- Diminuir a pressão de vapor do solvente, fenómeno que já abordámos a propósito da lei de Raoult, um soluto não volátil tem três outros efeitos principais:
- Reduz a temperatura de fusão do solvente (depressão crioscópica)
- Aumenta o ponto de ebulição do solvente (elevação ebulioscópica).
- Dá origem ao aparecimento de uma pressão osmótica.

Conforme acima mencionado, todos esses efeitos estão associados a aumento de desordem relativamente ao solvente puro, e esse aumento é independente da identidade das espécies por ele responsáveis. É, assim, de esperar que os referidos efeitos dependam essencialmente do número de partículas de soluto presente em solução, e não da sua identidade química. São, por esse motivo, designados por **Propriedades Coligativas**, em que a palavra coligativa indica dependência de coleção. Assim, por exemplo, uma solução aquosa 0.01 mol kg^{-1} de um soluto que não se dissocia em espécies iónicas (não eletrólito), deve ter o mesmo ponto de fusão, ponto de ebulição e pressão osmótica, independentemente da natureza do soluto.

12.1. Depressão crioscópica

12.1.1 Generalidades

A **depressão crioscópica** consiste na diminuição do ponto de fusão ou congelação de um solvente provocada pela adição de um soluto. Para cada composição, a depressão crioscópica (ΔT) é a diferença entre a temperatura de fusão do solvente puro (T^*) e a temperatura de fusão da solução (T). A Figura 22.1 mostra este efeito para o caso da adição de sacarose a água. Assim, por exemplo, para a concentração de sacarose $C_{\text{sac}} = 2 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta T \sim 273.15 - 269.15 = 4 \text{ K}$ e para para $C_{\text{sac}} = 10 \text{ mol kg}^{-1}$, $\Delta T \sim 273.15 - 254.15 = 19 \text{ K}$.

Este fenómeno é muito importante para aplicações tecnológicas e também para a sobrevivência de seres vivos em ambientes extremos. Assim, por exemplo:

- O congelamento da água presente nos radiadores dos carros quando a temperatura ambiente desce abaixo de 0°C pode ser evitado, substituindo água pura por misturas de etileno glicol e água. Uma mistura constituída por 40% de água e 60% etilenoglicol ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) congela a -45°C . As diferentes cores das misturas deste tipo que encontramos nos supermercados indicam proporções diferentes de água e etilenoglicol (e, conseqüentemente, valores de ΔT diferentes) e são provocadas por pequenas adições de corantes.
- Organismos vivos que sofrem exposições prolongadas a temperaturas muito baixas desenvolveram mecanismos para evitar a formação de gelo. Um desses mecanismos baseia-se na depressão crioscópica

No caso de organismos vivos, a congelação parcial dos fluidos extracelulares provoca um aumento de concentração dos materiais solúveis existentes no exterior das células. Isso cria um desequilíbrio de pressão osmótica (a noção de pressão osmótica vai ser analisada adiante) entre o interior e o exterior da célula que pode ser letal. De facto, este desequilíbrio origina um fluxo de água para o exterior das células e, a diminuição da quantidade de água no interior da célula pode (i) provocar um aumento da concentração dos compostos existentes no meio intracelular atingindo-se níveis tóxicos e (ii) levar ao colapso das membranas celulares.

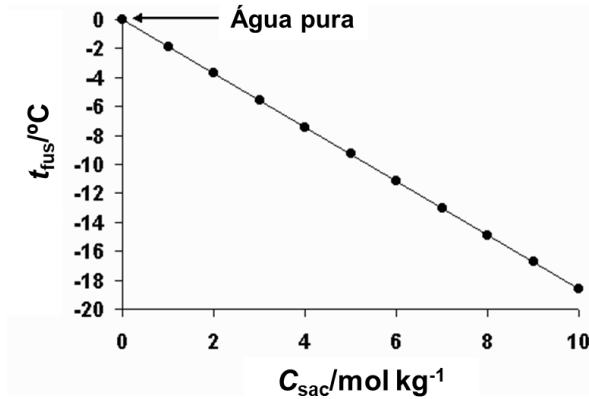


Figura 22.1. Temperatura de congelação da água (solvente) em função da concentração de sacarose (um soluto não volátil). A temperatura de congelação diminui à medida que a concentração de sacarose aumenta..

Um exemplo interessante é o da larva da traça da vara-de-ouro, que vai produzindo glicerol como crioprotetor por abaixamento crioscópico, em resposta ao arrefecimento do ambiente (Figura 22.2).

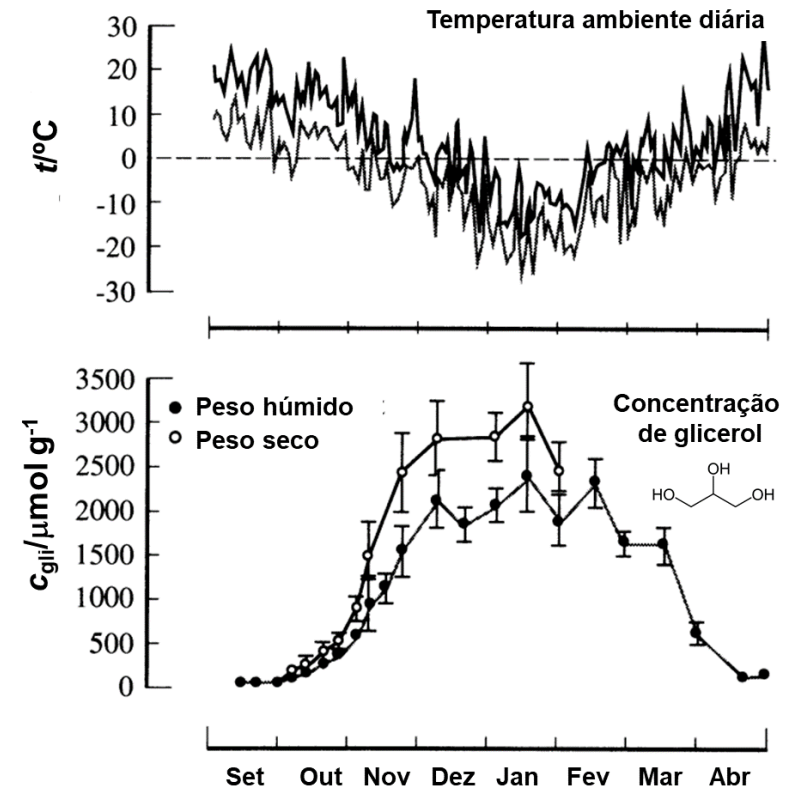


Figura 22.2. Temperaturas diárias máximas e mínimas e conteúdo em glicerol das larvas da traça da vara-de-ouro

12.1.2 Racionalização da depressão crioscópica em termos termodinâmicos

Admitindo que a solução se encontra em equilíbrio com o solvente sólido o potencial químico deste será igual na fase sólida e em solução

$$\mu_A(s) = \mu_A(\text{sln}) \quad (12.1)$$

Se a solução for ideal:

$$\mu_A(\text{sln}) = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (12.2)$$

Substituindo (12.2) em (12.1) vem:

$$\mu_A(s) = \mu_A^* + RT \ln x_A \quad (12.3)$$

Como vimos, μ_A^* representa o potencial químico do solvente A no estado de líquido puro. Assim, a diferença $\mu_A^* - \mu_A(s)$ corresponde à variação de potencial químico associada à transformação $A(s) \rightarrow A(l)$, ou seja à energia de Gibbs de fusão de 1 mol A:

$$\mu_A^* - \mu_A(s) = \Delta_{\text{fus}} G_m \quad (12.4)$$

Tendo em conta (12.3) e (12.4) conclui-se que:

$$\Delta_{\text{fus}} G_m = -RT \ln x_A \quad (12.5)$$

e, uma vez que $\Delta_{\text{fus}} G_m = \Delta_{\text{fus}} H_m - T \Delta_{\text{fus}} S_m$ e $x_A = 1 - x_B$:

$$-RT \ln(1 - x_B) = \Delta_{\text{fus}} H_m - T \Delta_{\text{fus}} S_m$$

$$-\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT} - \frac{\cancel{T} \Delta_{\text{fus}} S_m}{\cancel{RT}} \quad (12.6)$$

Utilizando a aproximação:

$$\ln(1 - x_B) \approx -x_B$$

que se pode comprovar com o exemplo $\ln(1 - 0.1) = -0.105$, vem da equação (12.6):

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT} - \frac{\Delta_{\text{fus}} S_m}{R} \quad (12.7)$$

Quando o solvente está puro ($x_B = 0$) funde à temperatura T^* e, quando contém uma quantidade de soluto x_B funde a uma temperatura T que depende da quantidade x_B . De acordo com a equação (12.7) esses dois casos correspondem a:

$$x_B = 0 \quad 0 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT^*} - \frac{\Delta_{\text{fus}} S_m}{R} \quad (12.8)$$

$$x_B \quad x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT} - \frac{\Delta_{\text{fus}} S_m}{R} \quad (12.9)$$

Subtraindo membro a membro as equações (12.8) e (12.9) obtém-se:

$$x_B - 0 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT} - \cancel{\frac{\Delta_{\text{fus}} S_m}{R}} - \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT^*} + \cancel{\frac{\Delta_{\text{fus}} S_m}{R}}$$

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

$$= \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{R} \left(\frac{\overbrace{T^* - T}^{\Delta T}}{TT^*} \right) \quad (12.10)$$

ΔT ← Depressão crioscópica

Para quantidades de B pequenas, $T \sim T^*$ e equação (12.10) toma a forma

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT^{*2}} \Delta T \quad (12.11)$$

A grandeza $RT^{*2}/\Delta_{\text{fus}} H_m$ corresponde a uma constante designada por constante crioscópica e representada por K_f

$$K_f = \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H_m} \quad (12.12)$$

12.1.3 Aplicações das medidas de depressão crioscópica

A) Determinação de pureza

A equação (12.11) estabelece uma ligação entre a depressão crioscópica, ΔT , e a fração molar de soluto, x_B . Medidas de depressão crioscópica podem, assim, ser utilizadas para determinação de pureza, uma vez que x_B é uma medida da quantidade de impurezas que uma amostra contém.

As medidas podem ser realizadas com um dispositivo semelhante ao representado na Figura 22.3. A amostra é fundida dentro de um tubo contendo um termómetro, que é depois transferido para um banho de arrefecimento. A temperatura correspondente ao início da cristalização da amostra (T) é detetada e comparada com a obtida (T^*) numa outra experiência para uma amostra pura, que serve de padrão. A diferença das duas temperaturas corresponde ao abaixamento crioscópico ΔT , a partir do qual se pode obter x_B . Uma vez que as propriedades coligativas não dependem da natureza do soluto (neste caso a impureza), x_B representa a contribuição global de todas as impurezas contidas na amostra.

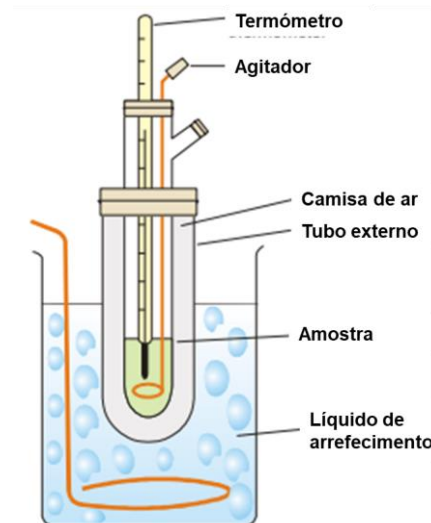


Figura 22.3. Dispositivo para determinar a depressão crioscópica.

B) Determinação de massas molares

A ligação entre a depressão crioscópica, ΔT , e a fração molar de soluto, x_B permite também obter massas molares de compostos a partir de medidas de depressão crioscópica. O ponto de partida é a definição de fração molar:

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{m_B / M_B}{m_A / M_A} = \frac{m_B M_A}{m_A M_B} \quad (12.13)$$

onde n_i , m_i , e M_i são, respetivamente, a quantidade de substância, a massa e a massa molar do solvente ou do soluto. Das equações (12.11) e (12.13) conclui-se que:

$$\frac{m_B M_A}{m_A M_B} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT^{*2}} \Delta T \quad (12.14)$$

donde:

$$M_B = \frac{m_B M_A}{m_A} \frac{RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H_m \Delta T} \quad (12.15)$$

Assim, preparando uma solução em que m_A e m_B são conhecidas e tendo em conta que a massa molar (M_A) a entalpia de fusão ($\Delta_{\text{fus}} H$) e a temperatura de fusão (T^*) do solvente puro são também conhecidas é possível obter a massa molar (M_B) do soluto desconhecido, usando a equação (12.15).

Um método mais rigoroso baseia-se na equação:

$$\frac{m_B}{m_A} = \frac{M_B}{M_A} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT^{*2}} \Delta T \quad (12.16)$$

Que se pode obter facilmente rearranjando a equação (12.14). A equação (12.16) corresponde a uma relação linear do tipo:

$$\frac{m_B}{m_A} = \beta \Delta T \quad (12.17)$$

cujos declive β é dado por:

$$\beta = \frac{M_B}{M_A} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m}{RT^{*2}} \quad (12.18)$$

A equação (12.17) prevê que medindo abaixamentos crioscópicos (ΔT) para uma série de soluções diluídas de composições conhecidas, a representação m_B/m_A em função de ΔT conduza a uma relação linear, cujo declive conduz a M_B :

$$M_B = \beta \frac{M_A RT^{*2}}{\Delta_{\text{fus}} H_m} \quad (12.19)$$

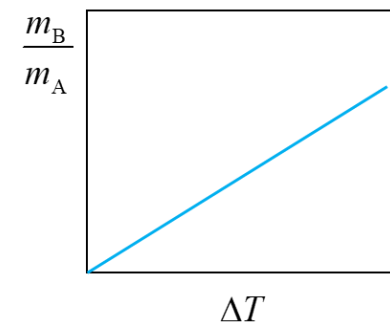


Figura 22.4. A massa molar de um soluto desconhecido pode ser obtida a partir de medidas de depressão crioscópica, com base na equação (12.17).

12.2. Osmose

12.2.1 Generalidades

A **osmose** (do Grego “empurrar”) é um fenómeno que consiste na passagem de um solvente puro para o interior de uma solução dele separada por uma membrana semipermeável, isto é, uma membrana que é permeável ao solvente mas não ao soluto. A **pressão osmótica**, Π , é a pressão externa que deve ser aplicada à solução para interromper o fluxo de solvente. A pressão osmótica é uma propriedade coligativa, pois como veremos depende da concentração do soluto, mas não de sua identidade. A primeira observação de osmose foi documentada em 1748 pelo clérigo e físico francês Jean-Antoine Nollet.

A osmose é um processo vital em sistemas biológicos, pois as membranas biológicas são semipermeáveis. Em geral, são impermeáveis a moléculas polares (e.g. iões) e grandes (e.g. proteínas e polissacarídeos), e permeáveis a moléculas pequenas como oxigénio, dióxido de carbono, azoto e óxido nítrico. As moléculas de água transitam através da bicamada fosfolipídica que constitui as membranas biológicas por difusão ou, via aquaporinas (pequenas proteínas transmembranares). A osmose é a principal força motriz do transporte de água para dentro e para fora das células. A saída ou entrada excessiva de água numa célula provocada por um desequilíbrio osmótico entre o seu interior e o meio exterior pode levar à sua morte (Figura 22.6).

- Se o meio exterior for **hipotónico** em relação ao citoplasma da célula (menos concentrado em termos de espécies que contribuem para criar uma pressão osmótica), a célula ganhará água por osmose.
- Se o meio for **isotónico**, existe equilíbrio osmótico, e não haverá movimento resultante de água através da membrana celular.
- Se o meio for **hipertónico** em relação ao citoplasma da célula, a célula perderá água por osmose.

Assim, se uma célula for colocada numa solução hipotónica vai inchar, podendo no limite rebentar. Se, pelo contrário a solução for hipertónica, a célula vai murchar, podendo observar-se a disrupção da membrana celular.



Figura 22.5. Jean-Antoine Nollet (1700-1770) clérigo e físico francês que descobriu a osmose. Como padre, era conhecido como abade Nollet.

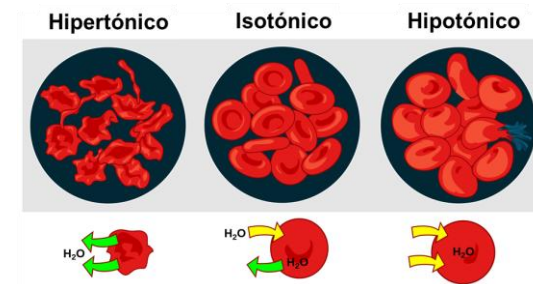


Figura 22.6. Efeito de diferentes meios em termos de propriedades osmóticas nas células sanguíneas

A osmose tem também aplicações tecnológicas importantes como, por exemplo, a obtenção de água potável por desalinização de água do mar. Para isso utiliza-se um processo designado **osmose reversa**, que se baseia na aplicação à água salina de uma pressão que excede a pressão osmótica. Isso origina a passagem da água da solução salina para o exterior da membrana originando água potável. No processo industrial a pressão operacional da água do mar é de cerca de 60 bar.

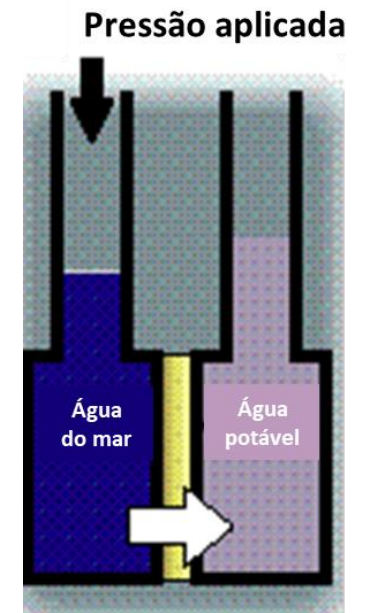


Figura 22.7. Osmose reversa. Aplicando à água salina uma pressão que excede a pressão osmótica a água flui da coluna com um alto teor salino para a coluna com um baixo teor salino.

12.2.2 Medidas de pressão osmótica

Há vários dispositivos para medir experimentalmente a pressão osmótica.

Na montagem ilustrada na Figura 22.8a a pressão osmótica é obtida determinando a altura h . Esta altura representa a pressão hidrostática que se opõe à passagem de solvente para o interior da solução, através da membrana. O equilíbrio é alcançado quando a pressão descendente exercida pela coluna de solução iguala a pressão osmótica ascendente. A altura h é, assim, proporcional à pressão osmótica.

Uma desvantagem deste dispositivo é o facto de a entrada de solvente provocar a diluição da solução. Este inconveniente pode ser ultrapassado usando a montagem da Figura 22.8b, em que uma pressão aplicada externamente se opõe continuamente a qualquer fluxo de solvente através da membrana. A pressão exercida quando o sistema atinge o equilíbrio representa a pressão osmótica.

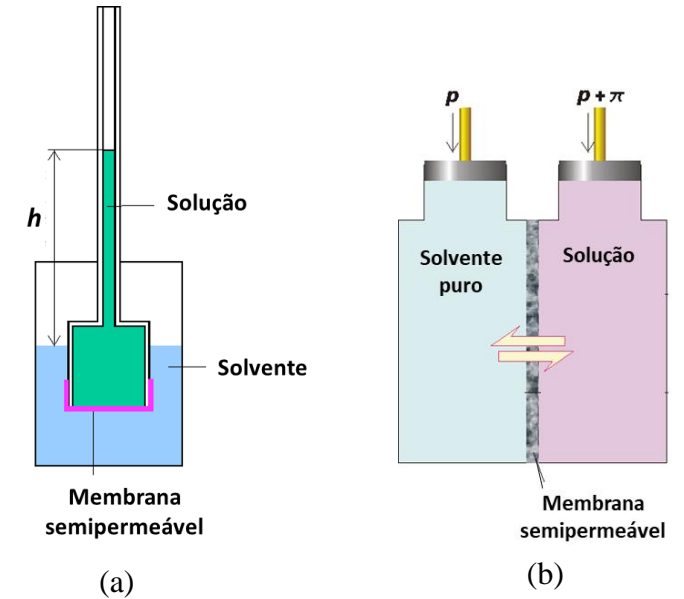


Figura 22.8. Dispositivos para determinar a pressão osmótica: (a) a altura h é proporcional à pressão osmótica; tem o inconveniente de não evitar a diluição da solução. (b) Neste caso uma pressão equivalente à pressão osmótica é continuamente aplicada à solução impedindo a passagem de solvente através da membrana.

12.1.2 Racionalização da pressão osmótica em termos termodinâmicos

Admitindo que a solução se encontra em equilíbrio com o solvente puro, o potencial químico deste à pressão p , será igual ao que apresenta na solução que se encontra à pressão $p+\Pi$ (Figura 22.9). Nessas condições:

$$\underbrace{\mu_A^*(p)}_{\text{solvente puro}} = \underbrace{\mu_A(p+\Pi)}_{\text{solução}} \quad (12.20)$$

solvente puro solução

Se a solução for ideal:

$$\mu_A(p+\Pi) = \mu_A^*(p+\Pi) + RT \ln x_A \quad (12.21)$$

Substituindo (12.21) em (12.20) vem:

$$\mu_A^*(p) = \mu_A^*(p+\Pi) + RT \ln x_A \quad (12.22)$$

donde:

$$\mu_A^*(p+\Pi) - \mu_A^*(p) = -RT \ln x_A \quad (12.23)$$

A equação (12.23) descreve o modo como a composição da solução dada por x_A influencia a variação de potencial químico do solvente puro associada ao desenvolvimento de uma pressão osmótica. Conforme anteriormente mencionado, a temperatura constante, a variação do potencial químico com a pressão é dada por :

$$d\mu_A = V_A dp \quad (12.24)$$

onde V_A representa o volume molar da substância em causa. Admitindo que o solvente é um líquido incompressível vem:

$$\int_{\mu_A(p)}^{\mu_A(p+\Pi)} d\mu_A = V_A \int_p^{p+\Pi} dp \Rightarrow \mu_A(p+\Pi) - \mu_A(p) = V_A(p+\Pi - p) = V_A \Pi$$

donde:

$$\mu_A(p+\Pi) - \mu_A(p) = V_A \Pi \quad (12.25)$$

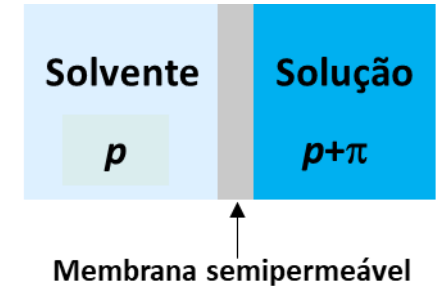


Figura 22.9. O solvente puro (lado esquerdo da membrana) encontra-se em equilíbrio com a solução (lado direito da membrana). O solvente está sujeito à pressão p e a solução à pressão $p+\Pi$.

De (12.23) e (12.25) vem que:

$$-RT \ln x_A = V_A \Pi$$

E, uma vez que $x_A = 1 - x_B$:

$$-RT \ln(1 - x_B) = V_A \Pi$$

Recorrendo novamente à aproximação $\ln(1 - x_B) \sim -x_B$, tem-se:

$$RTx_B = V_A \Pi \quad (12.26)$$

Quando a solução é diluída:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} \quad (12.27)$$

De (12.26) e (12.27) vem:

$$RT \frac{n_B}{n_A} = V_A \Pi \quad (12.28)$$

Mas, se a solução for diluída a contribuição do soluto para o volume total, V , da solução é desprezável, podendo usar-se a aproximação $V \sim n_A V_A$. A equação (12.28) pode assim ser escrita como:

$$\Pi V = n_B RT \quad (12.29)$$

Que é a chamada equação de van't Hoff e tem uma forma aparentada com a equação dos gases perfeitos.

Rearranjando a equação (12.29), conclui-se que:

$$\Pi = \frac{n_B}{V} RT \quad (12.30)$$

ou seja:

$$\Pi = [B]RT \quad (12.31)$$

Onde $[B]$ representa a concentração molar do soluto.

12.1.3 Determinação de massas molares

A determinação de pressão osmótica permite também obter massas molares. A equação (12.31) é muito aproximada para este efeito, sendo, normalmente necessário usar a seguinte versão modificada:

$$\Pi = [B]RT(1 + B[B]) \quad (12.32)$$

onde B é o chamado 2º coeficiente do virial osmótico. Rearranjando a equação (12.32) obtém-se:

$$\frac{\Pi}{[B]} = RT + BRT[B] \quad (12.33)$$

como:

$$[B] = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{c_B}{M_B} \quad (12.34)$$

Usando uma montagem como a da Figura 22.8a tem-se que:

$$\Pi = \rho gh \quad (12.35)$$

onde ρ é a densidade da solução, g a aceleração da gravidade e h a altura da coluna de líquido que equilibra a pressão osmótica. Substituindo (12.34) e (12.35) em (12.33) obtém-se:

$$\frac{\rho gh}{M_B} = RT + BRT \frac{c_B}{M_B} \quad (12.36)$$

donde:

$$\frac{h}{c_B} = \frac{RT}{\rho g M_B} + \frac{BRT}{M_B^2} c_B \quad (12.37)$$

Esta equação corresponde a uma relação linear do tipo:

$$\frac{h}{c_B} = a c_B + b \quad (12.38)$$

cujo declive a e ordenada na origem b são dados por:

$$a = \frac{BRT}{\rho g M_B^2} \quad b = \frac{RT}{\rho g M_B} \quad (12.39)$$

A equação (12.38) prevê que representando h/c_B em função de c_B deve obter-se uma reta cuja ordenada na origem permite obter M_B . Uma vez conhecida M_B pode obter-se o segundo coeficiente de virial osmótico B .

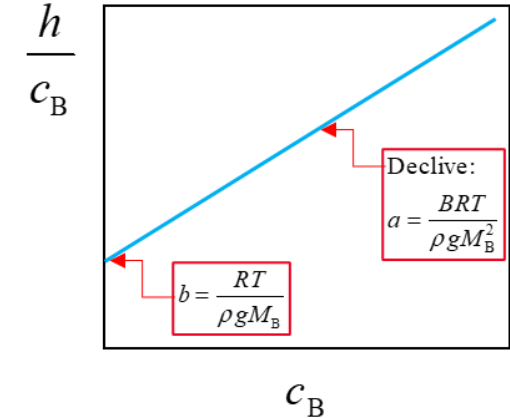


Figura 22.10. Determinação da massa molar de um soluto desconhecido, M_B a partir de medidas de pressão osmótica, com base na equação (12.37).