

DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR POR CRIOSCOPIA: TERC-BUTANOL, UM SOLVENTE EXTREMAMENTE ADEQUADO

Anderson R. dos Santos, Eliane C. Vidotti, Expedito L. Silva, Florângela Maionchi e Noboru Hioka*

Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá - PR

Recebido em 9/5/01; aceito em 22/1/02

MOLAR MASS DETERMINATION BY CRYOSCOPY: TERT-BUTYL ALCOHOL, AN EXTREMELY APPROPRIATE SOLVENT. We intend to divulge an easy experiment that permits the determination of molar masses of various compounds by cryoscopy. The major advantage of this is the use of the tert-butyl alcohol as a solvent, which requires simple apparatus and easy procedures. The melting point of this alcohol is around 25 °C, which makes it easy to freeze and then melt the solutions. This solvent has a high cryoscopic constant and is miscible with both polar and non-polar compounds. The molar masses of acetone, water, chloroform, dichloro-methane, ethanol, hexane, carbon tetrachloride and toluene were determined. The results were good except for water. Even though there are reliable techniques of molar mass determination nowadays, this method is still frequently taught in undergraduate courses.

Keywords: tert-butyl alcohol; cryoscopy; molar mass determination.

INTRODUÇÃO

Coligar, do latim *colligare*, significa unir, ligar, juntar, juntar para um fim comum. As denominadas **propriedades coligativas** referem-se a quatro propriedades físicas características de soluções diluídas (abaixamento crioscópico, pressão osmótica, elevação do ponto de ebulição e abaixamento da pressão de vapor), cujos comportamentos são correlacionados e unidos pelo fato de dependerem do número de partículas de soluto presente (independente de sua natureza química) em uma dada quantidade de determinado solvente. Todas têm em comum o fato do potencial químico do solvente no estado líquido ser diminuído na presença de um soluto (solução no estado líquido), de tal forma que o equilíbrio com a fase vapor (para solutos não-voláteis) ou com a fase sólida seja estabelecido em temperaturas diferentes, a uma dada pressão, ou a pressões diferentes a uma dada temperatura. Uma discussão simples, mas bem didática, desses fenômenos é encontrada em Atkins¹ e Levine².

O abaixamento crioscópico, ΔT_f , do solvente ocorre porque o seu potencial químico na solução é menor que o do líquido puro, enquanto que o da fase sólida (se ela for constituída somente do solvente puro) permanece o mesmo. Então, para restaurar o equilíbrio entre as duas fases (solução e sólida) do solvente, a temperatura deve ser diminuída². Quando essa temperatura for atingida teremos a igualdade entre os potenciais químicos das duas fases (solução e sólida) do solvente:

$$\mu_{A(l)}^*(T_f, p) + RT \ln a_A = \mu_{A(s)}^*(T_f, p) \quad (1)$$

O lado esquerdo da equação 1 representa o potencial químico do solvente (A) na solução e o direito, o do sólido puro, sendo que o asterisco indica as espécies puras e a_A , a atividade do solvente na solução. A diferença de potenciais químicos que aparece nessa equação (entre o líquido e o sólido), como se refere às espécies puras, identifica-se com a energia de Gibbs de fusão do solvente.

A partir dessa equação (que supõe que somente o solvente congela a partir da solução), supondo que o abaixamento crioscópico (ΔT_f) seja bem menor que a temperatura de fusão do solvente puro, o que permite usar a aproximação de que as capacidades caloríficas do solvente nos dois estados (sólido e líquido) são independentes da temperatura e, ainda, a aproximação de que soluções diluídas de não-eletrólitos comportam-se como soluções idealmente diluídas (ou seja, o coeficiente de atividade do solvente é igual a um), obtém-se a equação proposta, inicialmente, por Raoult^{3,4,5}:

$$M_B = \frac{K_c \cdot 1000 \cdot m_B}{\Delta T_f \cdot m_A} \quad (2)$$

Essa equação permite determinar experimentalmente a massa molar do soluto (M_B), a partir de uma solução diluída, preparada com certa quantidade de soluto (m_B) não-eletrólítico em certa quantidade de solvente (m_A), conhecendo-se o valor da constante crioscópica (K_c), ou molecular, característica de cada solvente, sendo seu valor calculado pela relação:

$$K_c = \frac{R \cdot T_f^{*2} \cdot M_A}{\Delta H_f^*} \quad (3)$$

As grandezas da equação 3 referem-se ao solvente puro (temperatura de fusão, massa molar e calor de fusão na temperatura de fusão) e à constante universal dos gases.

Dessa forma, o abaixamento crioscópico é diretamente proporcional à constante crioscópica. Neste caso, quando o solvente apresenta K_c baixo, implicará em valor de ΔT_f pequeno e, conseqüentemente, a precisão da medida de ΔT_f resultante de experimentos simples é bastante prejudicada. Assim sendo, para que um solvente seja adequado em medidas de crioscopia, requer-se dele uma constante crioscópica elevada.

Outros parâmetros a serem considerados na escolha de um solvente são: a sua massa molar, pois, se alta, um pequeno número de partículas do solvente estará em dado volume, diminuindo o fator de diluição de uma solução; o ponto de fusão muito acima ou muito abaixo da temperatura ambiente tornará o controle e a aparelhagem

*e-mail: nhioka@uem.br

necessários para efetuar medidas precisas mais complexos; o grau de periculosidade e de volatilidade.

Historicamente, as propriedades coligativas foram ferramentas poderosas para o entendimento da química de soluções e, especialmente, para a determinação de massas molares. Porém, com o desenvolvimento de técnicas altamente exatas, as quais permitem determinar massas molares corretas, as medições envolvendo propriedades coligativas deixaram de ter essa finalidade. Apesar disso, a importância do fenômeno em si ainda persiste, sendo fonte de discussão teórica e prática considerável nas disciplinas experimentais de Físico-Química.

Neste trabalho aborda-se a determinação da massa molar de substâncias através da depressão do ponto de congelamento (ponto de fusão) de um solvente por adição de soluto, ou seja, o **abaixamento crioscópico**, onde se resgata o emprego de um solvente de ótimas qualidades, porém pouco divulgado na literatura científica, o **terc-butanol**⁶. A determinação do abaixamento crioscópico é bastante didática e tradicional para verificação das propriedades coligativas em disciplinas experimentais de Físico-Química. Apesar de não se propor uma experiência nova, a vantagem da apresentada consiste na utilização de aparelhagem simples e de baixo custo, o que permite a sua execução em instituições onde a estrutura laboratorial não permite procedimentos mais sofisticados. Neste artigo incluiu-se, também, um breve histórico sobre a compreensão dos efeitos coligativos.

BREVE HISTÓRICO

A correlação entre as propriedades físicas de soluções e a sua composição levou a um grande avanço no entendimento da química de soluções. Três cientistas, laureados com o prêmio Nobel de Química, contribuíram significativamente para este desenvolvimento: Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) – em 1901 (ano da primeira premiação na área), Svante August Arrhenius (1859-1927) – terceiro prêmio em 1903 e Wilhelm Ostwald (1853-1932) – nono laureado com o Nobel de Química, em 1909. Vários outros cientistas, não agraciados com a distinção, também colaboraram expressivamente para o atual estágio dessa área da Físico-Química, destacando-se entre esses, François-Marie Raoult (1830-1901)^{3,7,8}.

A necessidade prática da determinação do teor de álcool em vinhos e conhaques levou ao início dos estudos sistemáticos sobre pressão osmótica: começaram com o abade Jean Antoine Nollet (1700-1770), em 1748, e tiveram continuidade com René Joaquim Dutrochet (1776-1847), a quem se deve o nome atual (osmose) para o fenômeno da passagem do solvente por membranas permeáveis a ele, e Wilhelm Friedrich Philipp Pfeffer (1845-1920), que produziu a primeira membrana permeável somente ao solvente e cujos trabalhos de 1877, principalmente, mostraram que a presença de um soluto produzia modificações na pressão osmótica⁴. Na seqüência, o botânico Hugo de Vries (1848-1935), estudando soluções isotônicas em plantas, observou que o efeito desta pressão seguia regularidade similar à do ponto de congelamento das soluções. A seguir, Randal Thomas Mowbray Rawdon Berkeley (1865-1942) e Ernauld George Justinian Hartley (1875-1947) efetuaram a primeira medida precisa da pressão osmótica no início do século XX⁵.

Quanto às outras propriedades coligativas, Michael Faraday (1791-1865), em 1822, tinha notado o efeito do aumento do ponto de ebulição de um solvente pela adição de um soluto. Clemens Heinrich Lambert von Babo, em 1847, e Adolf Wüllner, em 1856, observaram que a pressão de vapor do solvente é diminuída por adição de solutos e a diminuição é proporcional à quantidade de soluto³. Em 1888-9 Ernst Otto Beckmann (1853-1923) e outros publicaram trabalhos sobre a elevação do ponto de ebulição, que também permite a determinação de massas molares de soluto^{3,5,8}. Entre as contri-

buições de Beckmann, uma das maiores foi o desenvolvimento do termômetro diferencial, que é capaz de determinar variações de temperatura com precisão de 0,001 °C^{3,5}.

Por outro lado, os primeiros estudos sobre o efeito de solutos na diminuição do ponto de congelamento de soluções foram efetuados pelo reverendo Richard Watson (1737-1816) e publicados no ano de 1770 em Cambridge⁵. Ele observou que a resistência ao congelamento de um solvente para um dado sal era diretamente proporcional à quantidade deste sal. Charles Blagden (1748-1820), observando o mesmo efeito, publicou artigo em 1788. No trabalho do último não havia menção ao artigo de Watson, assim, a conclusão de que o fenômeno da depressão do ponto de congelamento é proporcional à concentração de soluto era freqüentemente denominada lei de Blagden^{3,5}. Posteriormente, uma relação quantitativa importante foi alcançada por Cato Maximilian Guldberg (1836-1902), em 1870, mostrando que a depressão do ponto de fusão é inversamente proporcional ao calor latente de fusão⁵.

Apesar da existência de grande quantidade de resultados experimentais na época, não havia ainda formulações quantitativas adequadas, relacionando a composição de soluções com a massa molar. Quatro fatores contribuíam significativamente para essa situação: (i) a lenta evolução do conceito de massa molar e sua aceitação pela comunidade científica; (ii) o fato de muitos dos estudos terem sido efetuados com sais, com os quais os resultados se mostravam discrepantes; (iii) o fato dos trabalhos sobre a pressão osmótica, desenvolvidos principalmente por botânicos, serem pouco conhecidos pelos químicos e; (iv) a dificuldade reinante de organização, sistematização e divulgação dos trabalhos científicos nas áreas de ciências.

Uma importante contribuição para as propriedades coligativas foi dada pelo químico francês François-Marie Raoult, quando publicou o seu primeiro trabalho sobre o assunto em 1878. Ele confirmou a relação de Guldberg, estudando novas maneiras de determinar o conteúdo de álcool no vinho, através do ponto de congelamento das soluções de substâncias orgânicas. Esse cientista trabalhou ainda com homólogos de ácidos orgânicos e correlacionou dados de ponto de ebulição com constituição química de soluções. Os trabalhos de Raoult em 1886-8 mostraram que a pressão de vapor do solvente também era diminuída pela presença de substâncias não voláteis, sendo o abaixamento diretamente proporcional à fração em quantidade de matéria do solvente (Lei de Raoult)^{4,8}.

Em 1882, Raoult publicou uma importante coleção de dados, uma tabela contendo vários solutos orgânicos em água e mostrando que o produto da depressão do ponto de congelamento ($\Delta T_f = T^* - T$) pela massa molar (M_B) dividido pela massa de soluto (m_B), dissolvido em uma quantidade fixa de água, era sempre igual a uma constante K_c , ou seja $(\Delta T_f) \times M_B / m_B = K_c$, sendo T^* e T as temperaturas de fusão do solvente puro e em solução, respectivamente. Esta relação seria válida para qualquer soluto⁴. Assim, segundo essa proposição, as moléculas orgânicas eram simplesmente separadas (dissolução). Publicações posteriores de Raoult mostraram que o efeito era igualmente verdadeiro para outros solventes^{3,5}, além da água, porém cada solvente tendo uma diferente constante molecular K_c . O trabalho de Raoult atraiu vários cientistas e, nos anos seguintes, o método do ponto de congelamento para a determinação de massas molares foi largamente aplicado.

Em 1884, diante da discrepância entre os resultados com soluções de sais e a lei de congelamento, Raoult sugeriu a possibilidade de certos radicais com cargas serem formados pela adição destes sais em água. Estas entidades seriam semelhantes às sugeridas por Planck e outros⁴, entretanto a proposta vigente na época era de que o surgimento de espécies carregadas somente ocorria durante os processos eletrolíticos.

Em 1886, van't Hoff baseando suas análises, principalmente, em dados de pressão osmótica dos botânicos Pfeffer e de Vries, determi-

nou a relação entre a pressão osmótica e a composição da solução^{3,7}. Aplicou a segunda lei da termodinâmica e deduziu uma equação que relaciona a pressão osmótica com a quantidade de soluto de uma solução. Essa equação é análoga à equação dos gases ideais: $\Pi V = n_B R T$, onde Π é a pressão osmótica e n_B a quantidade de matéria do soluto^{4,5}.

Dessa forma, van't Hoff^{3,5} mostrou que a massa molar de um soluto poderia ser determinada através da comparação de medidas de pressão osmótica, entre solvente puro e solução. Nos sistemas em que as relações falhavam, propôs a introdução de um termo "i" na sua equação, sugerindo que este fator era uma medida da anormalidade da substância, ficando sua equação como: $\Pi V = i n_B R T$. Ao mesmo tempo van't Hoff, junto com de Vries, começou a prestar atenção quanto à semelhança desses dados com os observados com o ponto de congelamento de soluções no trabalho de Raoult.

Em 1887 van't Hoff, junto com Ostwald, lançou o *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, o primeiro periódico dedicado à recém criada área de Físico-Química, fundamental para a divulgação de resultados experimentais da época. No primeiro volume foram publicados dois trabalhos relevantes, o de van't Hoff, mostrando a analogia entre as equações de pressão osmótica (para soluções diluídas) e a dos gases ideais^{3,7} e um segundo, o de Arrhenius, sobre a teoria da dissociação. O trabalho de van't Hoff mencionava a teoria da dissociação eletrolítica de Arrhenius, uma vez que esta permitia explicar o fator de anormalidade observado com sais, porém naquela época, essa teoria era um tanto quanto obscura e motivo de grandes controvérsias⁵.

Retornando no tempo, em 1883/84, Svante Arrhenius havia exposto pela primeira vez os princípios da teoria da dissociação eletrolítica em sua tese de doutorado, proposta esta baseada em estudos de condutividade. Ele foi duramente criticado, pois, como citado anteriormente, nessa época prevalecia a idéia de que partículas carregadas somente seriam formadas através de eletrólises^{3,7}. Arrhenius teve dificuldades para a obtenção do grau de doutor sendo fortemente questionado pela banca examinadora de seu trabalho. Posteriormente, após enviar cópias de sua tese a vários cientistas de renome, teve a oportunidade de trabalhar nos laboratórios de Ostwald e de Friedrich Wilhelm Georg Kohlrausch (1840 - 1910), e, durante sua permanência no grupo deste último, leu os trabalhos de van't Hoff sobre pressão osmótica, onde constava uma discussão sobre os trabalhos de Raoult e outros sobre as anomalias quando os solutos usados eram sais. Posteriormente, recebeu convite de van't Hoff para trabalhar em seu laboratório em Amsterdam³.

Arrhenius percebeu que sua proposta da teoria da dissociação, além de ser centrada nos estudos de condutividade, explicava a anormal diminuição da pressão de vapor e do ponto de congelamento de soluções preparadas com NaCl. Portanto, a possível formação de dois íons deveria resultar num efeito em dobro, comparado ao da sacarose (que não se dissocia). A publicação completa da sua teoria da dissociação dos sais (publicada anteriormente em revista de menor expressão e não na totalidade) no primeiro volume da obra *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, graças ao suporte de Ostwald e, particularmente, de van't Hoff, apesar de recebida com extrema reserva pela comunidade científica, conseguiu créditos que posteriormente foram confirmados^{3,5}. Em 1889 Arrhenius mostrou ainda que a relação entre o ponto de ebulição (ΔT_b) e o calor latente de vaporização (l_b) era similar àquela para o abaixamento crioscópico de Guldberg ($\Delta T_b = (RT^2)/l_b$).

Assim as propriedades coligativas, durante algum tempo, foram um dos métodos mais utilizados para a determinação de massas molares. O abaixamento crioscópico e a elevação ebulioscópica, por envolverem variações pequenas de temperatura, foram utilizados para a determinação de massas molares pequenas. Ainda hoje se utiliza o abaixamento da pressão de vapor para a determinação de massas molares de macromoléculas, estas da ordem de até $1.10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ e

pressão osmótica para moléculas da ordem de até $3.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ (exemplo: biopolímeros).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

A necessidade de purificação dos solutos utilizados é discutível e depende do grau de exatidão desejado no experimento. No nosso caso, em geral, foram utilizados compostos de qualidade duvidosa (marcas de baixo custo), assim optou-se pela purificação destes. Os reagentes usados nos processos de purificação (sais, ácidos, metais, secantes e outros) foram de boa qualidade (p.a.).

Purificação dos compostos utilizados⁹

Terc-butanol (Mallinckrodt): secou-se o solvente com K_2CO_3 anidro seguido de filtração e destilação fracionada. *Acetona* (Nuclear): dissolveu-se 10 g de iodeto de sódio (finamente pulverizado) em 40 mL de acetona em ebulição. Resfriou-se a -8°C em banho de gelo e sal. Filtraram-se os cristais de $\text{NaI.Me}_2\text{CO}$ formados e aqueceu-se até liquefação. Seguiu-se uma destilação fracionada.

Clorofórmio e dicloro-metano (Chemco): em um funil de separação agitou-se com pequenas porções de H_2SO_4 concentrado (30 mL de ácido para cada 500 mL de solvente) por 3 vezes, seguiu-se lavagem com água por 2 vezes. A secagem foi efetuada com CaCl_2 anidro e após filtração efetuou-se uma destilação fracionada.

Etanol (Synth): em um balão de 1 L, colocou-se 2,5 g de magnésio em raspas, 0,25 g de iodo e 50 mL de etanol absoluto. Aqueceu-se a mistura em refluxo até todo magnésio ser convertido a etóxido de magnésio. 500 mL de etanol foram adicionados ao balão que foi mantido sob refluxo por 1 h e a seguir efetuou-se uma destilação fracionada.

Hexano (Carlo Erba): lavagem com adição de pequenas porções de H_2SO_4 concentrado (em funil de separação com agitação), até que o ácido deixou de apresentar coloração. A seguir efetuou-se uma lavagem com água e depois com solução de CaCO_3 a 10%. Fez-se uma última lavagem com água. Secou-se com CaCl_2 e destilou-se na presença de sódio metálico.

Tetracloro de carbono (Synth): tratamento em funil de separação com sucessivas porções de H_2SO_4 concentrado até o ácido não apresentar mais coloração. Seguiram-se duas lavagens com água, secagem com CaCl_2 e destilação na presença de P_2O_5 .

Tolueno (Synth): em funil de separação agitou-se o tolueno com H_2SO_4 gelado (20 mL de ácido por 200 mL) mantendo-se a temperatura abaixo de 30°C (evita-se a sulfonação do tolueno). Após separação do ácido repetiu-se o procedimento. A seguir lavou-se uma vez com água, uma vez com solução de NaHCO_3 5% e novamente com água. Secou-se sucessivamente com CaSO_4 e P_2O_5 . Após deixar em refluxo por 30 min na presença de P_2O_5 , efetuou-se uma destilação simples.

Água: bidestilada em aparelhagem de vidro.

Métodos

O sistema utilizado para as medidas de ponto de congelamento está ilustrado na Figura 1. No béquer A coloca-se em torno de 200 mL de água a aproximadamente 28°C . No centro desse béquer coloca-se o tubo externo B (vazio) e no centro deste o tubo interno C, ambos fixados em suporte universal por garras. Através de pipeta volumétrica de 5 mL adiciona-se o *terc-butanol* ao tubo interno C. Introduce-se o termômetro -de escala interna (com precisão de $\pm 0,5 \text{ K}$) - no tubo C já contendo o *terc-butanol*, sem deixar o bulbo encostar nas paredes de vidro (opcionalmente prenda o termômetro a uma rolha -com um orifício adicional do lado). Com agitação vertical,

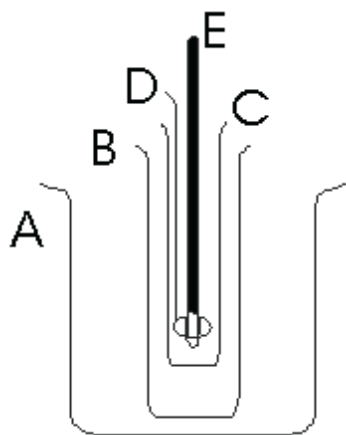


Figura 1. Sistema utilizado na determinação do ponto de congelamento. A: béquer de 400 mL, B: tubo de vidro longo, C: tubo de ensaio, D: agitador (fio de cobre) e E: termômetro

promovida por um fio (arame) de cobre (ou outro material inerte ao meio) faz-se as leituras de temperatura, introduzindo água esfriada (abaixo de 25 °C) no béquer. A presença de um espaço livre, na realidade de ar, entre os tubos torna a taxa de decréscimo de temperatura menor, ficando mais fácil o controle da mesma^{10,11}. Mede-se o ponto de congelamento do terc-butanol. Após a leitura retira-se o tubo interno C e promove-se um aquecimento do mesmo com as mãos (ao redor de 1 a 2 °C) para provocar a fusão do solvente. Esse procedimento deve ser repetido até a obtenção de valores reprodutíveis da temperatura de congelamento. A seguir, adicionando-se o soluto com pipeta graduada de 0,2 mL ao terc-butanol no tubo C, repete-se todo o ciclo de medida. Para efetuar medidas com um outro soluto, deve-se lavar o sistema com água em abundância e secar cuidadosamente. Neste caso o uso de um pouco de acetona é recomendado no processo de secagem. Verifique a limpeza do fio de cobre e que, durante a agitação, não ocorra queda de resíduos da rolha devido ao atrito com o fio; neste caso recomenda-se adaptar um pequeno tubo de vidro na rolha, inserindo o fio de cobre por dentro deste, dessa forma melhorando-se o sistema de agitação. Para cada um dos solutos foram efetuadas 6 medidas.

O volume da pipeta de 5 mL, após calibração com água recém fervida e submetida a corrente de nitrogênio, correspondeu a 5,005 mL. Assim a massa de terc-butanol resultante foi 3,909 g ($d = 0,781$ g/mL). As calibrações de pipetas de 0,2 mL resultaram em praticamente o mesmo valor lido, sendo desnecessário efetuar a calibração destas. A calibração do termômetro, apesar de ter sido efetuada, não é necessária porque interessa a diferença de temperatura, sendo compensada qualquer inexatidão do termômetro. Com essas calibrações, a relação de densidade e a constante crioscópica do terc-butanol ($K_c =$

8,3 K.kg/mol)⁶, a equação (2) pode ser reescrita como abaixo, sendo d_B e V_B , respectivamente, a densidade e o volume do soluto:

$$M_B = \left(\frac{8,3 \cdot 1000 \cdot d_B \cdot V_B}{\Delta T_f \cdot 3,909} \right) \quad (4)$$

Recomenda-se o armazenamento do terc-butanol em frascos hermeticamente fechados e, se possível, na presença de peneira molecular devido à tendência característica de álcoois em absorver água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Algumas das vantagens do terc-butanol (álcool terc-bútilico ou 2-metil-2-propanol)⁶ como solvente em medidas de crioscopia são: (i) facilidade de purificação; (ii) facilidade de acesso; (iii) relativamente barato (4 L, marca Mallinckrodt por R\$ 121,50); (iv) temperatura de fusão de 298,3 K (25,1 °C) ou seja, basta o calor da mão para fundí-lo e banho de água fria para congelá-lo; (v) baixa massa molar (74,12 g/mol); (vi) constante crioscópica (8,3 K.kg/mol)⁶ quatro vezes maior que a da água; (vii) baixa toxicidade e; (viii) solubilidade com uma grande variedade de compostos.

Os valores experimentais de abaixamentos crioscópicos obtidos com o uso de terc-butanol como solvente de oito solutos com diferentes volumes adicionados, são apresentados na Tabela 1. Os resultados mostram que, para o menor volume de soluto empregado, 80 μ L, a depressão da temperatura de congelamento do terc-butanol puro para a solução é da ordem de 2 K, sendo esta suficientemente grande para se medir com razoável precisão através de termômetros simples. A partir dos resultados da Tabela 1, para cada composto, construiu-se um gráfico da depressão na temperatura de congelamento (ΔT_f) versus volume de soluto adicionado (V_B). A partir do coeficiente angular (ver equação 4) pode-se calcular as massas molares (M_B) desses solutos, cujos valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 1. Variação de temperatura de congelamento para diversos volumes de composto adicionado em 5,00 mL de terc-butanol. O desvio padrão médio nas medidas de temperatura foi em torno de $\pm 0,2$ K

Solutos	ΔT (K)				
	80 μ L	100 μ L	120 μ L	160 μ L	200 μ L
Acetona	2,5	3,2	3,9	5,1	6,1
Água	10,3	12,5	13,9	16,4	19,1
Clorofórmio	3,1	3,5	4,3	5,1	6,1
Diclorometano	3,0	3,6	4,1	5,2	6,3
Etanol	3,9	4,3	5,2	6,9	8,1
Hexano	1,9	2,3	2,7	3,2	3,9
Tetracloro de carbono	2,1	2,3	3,0	3,9	4,5
Tolueno	2,1	2,4	3,0	3,7	4,3

Tabela 2. Densidade dos solutos, massas molares (verdadeiras e experimentais), coeficientes angulares e respectivos erros percentuais

Solutos	d_B (g/mL)	M_B verd. (g/mol)	Coef. ang. (K/mL)	M_B exp. (g/mol)	Erro (%)
Acetona	0,790	58,1	30,00	55,9	4
Água	0,998	18,0	70,65	30,0	67
Clorofórmio	1,483	119,4	25,09	125,5	5
Diclorometano	1,327	84,9	27,33	103,1	21
Etanol	0,789	46,1	36,77	45,6	1
Hexano	0,660	86,2	16,16	86,7	1
Tetracloro de carbono	1,594	153,8	21,16	159,9	4
Tolueno	0,867	92,1	18,75	98,2	7

Com exceção da água e, em menor escala, do dicloro-metano, todos os valores de massas molares experimentais resultaram próximos aos reais. No caso do dicloro-metano, a sua alta volatilidade (ponto de ebulição= 40,0 °C à 1 atm) pode ter sido o causador do erro observado. No caso da água, interações específicas e altamente diferenciadas ocorrem no soluto (água pura) e no solvente (terc-butanol), inclusive existindo a possibilidade de, em solução do álcool, moléculas de água estarem associadas entre si¹² ocasionando uma menor quantidade de partículas de soluto na solução.

Outro fator de erro para todas as determinações é a presença de impurezas no terc-butanol (tais como água), levando a modificações de sua constante crioscópica ou mesmo erro na sua determinação inicial. Esta dificuldade pode ser eliminada através da determinação de K_c , tomando-se um soluto puro, de massa molar conhecida, e efetuando-se medidas de pontos de congelamento para diferentes quantidades deste. Assim obtém-se graficamente K_c . Outro fator de erro é decorrente de contaminações de gases provenientes da atmosfera (N_2 , O_2 e CO_2), levando a um aumento no número de partículas nas soluções.

Apesar da simplicidade da aparelhagem empregada, do uso de pipetas graduadas para medições de microlitros, de termômetros de baixa precisão e dos erros percentuais obtidos, os resultados demonstraram que o terc-butanol é um solvente extremamente útil para determinações de massas molares de diversos solutos.

AGRADECIMENTOS

Ao programa SPEC/CAPES pelo financiamento para a criação

do Laboratório de Ensino de Química da Universidade Estadual de Maringá (LABENQ/UEM). À I. A. S. Toneli pelo apoio na preparação dos materiais.

REFERÊNCIAS

1. Atkins, P.W.; *Físico-Química*, 6^a ed., LTC – Livros Técnicos Editora S.A.: Brasil, 1999.
2. Levine, I.N.; *Physical Chemistry*, Mc Graw-Hill International Book Company: London, 1981, ch. 12.
3. Ihde, A.J.; *The Development of Modern Chemistry*, Dover Publications, Inc.: EUA, 1984, p. 410.
4. Partington, J.R.; *A Short History of Chemistry*, 3rd ed., Dover Publications, Inc.: EUA, 1989, p. 302 e 330.
5. Laidler, K.J.; *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press, Inc.: EUA, 1993, p. 121.
6. Bigelow, M.J.; *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 108.
7. *Nobel Laureates in Chemistry (1901 - 1992). History of Modern Chemical Sciences*; James, L. K., ed.; 2nded., American Chemical Society and Chemical Heritage Foundation: EUA, 1995.
8. Millar, D.M.I.; Millar, J.M.M.; *The Cambridge Dictionary of Scientists*, Cambridge University Press: Grã Bretanha, 1996, p. 270.
9. Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press: Grã Bretanha, 1988.
10. Bueno, W.A.; Degreve, L.; *Manual de Laboratório de Físico-Química*, Editora McGraw-Hill do Brasil: Brasil, 1980, p. 87.
11. Pilla, L.; *Físico-Química*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Brasil, 1980, p. 555.
12. Bobbio, P.A.; Bobbio, F.O.; *Química do Processamento de Alimentos*, Livraria Varela Ltda.: São Paulo, 1992, cap. 1.