

# SOLUBILIDADE

Sabemos que um soluto altera as propriedades do solvente.

⇒ Solução sólida: silício dopado com fósforo ⇒ indústria eletrônica.

⇒ Sal sobre o gelo ⇒ abaixa o ponto e congelamento ⇒ se a temperatura é mais baixa que o ambiente ⇒ o gelo funde.

# O processo de dissolução

- Uma solução é uma mistura homogênea de soluto (presente em menor quantidade) e solvente (presente em maior quantidade).
- Os solutos e solvente são componentes da solução.
- No processo da preparação de soluções com fases condensadas, as forças intermoleculares se tornam reordenadas.

# O processo de dissolução

⇒ Glicose em água ⇒ na superfície do cristal, as moléculas de água fazem ligações de hidrogênio até que as moléculas de glicose sejam puxadas “separadas” para a solução ⇒ são dissolvidas.

⇒ Processo de um sólido iônico se dissolve ⇒ moléculas de água polares hidratam os íons e os carregam para fora do retículo. Agitar acelera o processo.

⇒ Solução saturada ⇒ quando o solvente dissolve todo o soluto que aonde e ainda resta soluto não dissolvido. Representa o limite da habilidade de um soluto para dissolver uma quantidade de solvente.

# Solubilidade

⇒ Solubilidade molar,  $s$ , de uma substância é a sua concentração molar em uma solução saturada. Em uma solução saturada o soluto dissolvido e o não dissolvido estão em equilíbrio dinâmico entre si.

“A solubilidade molar de uma substância é a concentração molar em uma solução saturada. Uma solução saturada é a solução na qual o soluto dissolvido e o não dissolvido estão em equilíbrio dinâmico entre si.”

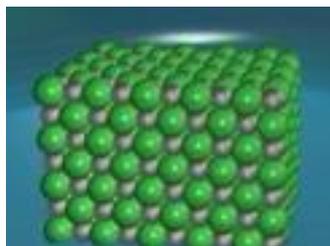
# O processo de dissolução

TABELA 13.1 Exemplos de soluções

Estado da solução	Estado do solvente	Estado do soluto	Exemplo
Gás	Gás	Gás	Ar
Líquido	Líquido	Gás	Oxigênio na água
Líquido	Líquido	Líquido	Álcool na água
Líquido	Líquido	Sólido	Sal na água
Sólido	Sólido	Gás	Hidrogênio no paládio
Sólido	Sólido	Líquido	Mercúrio na prata
Sólido	Sólido	Sólido	Prata no ouro

# O processo de dissolução

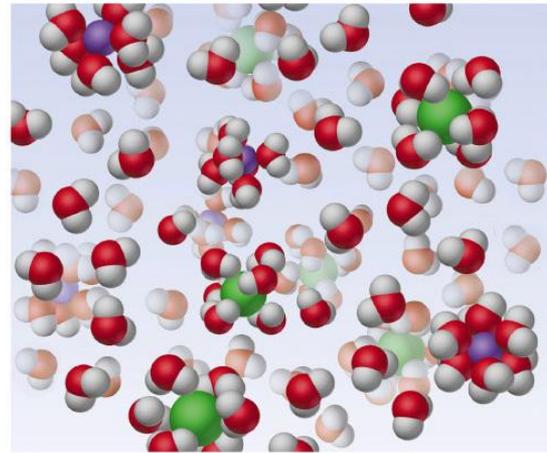
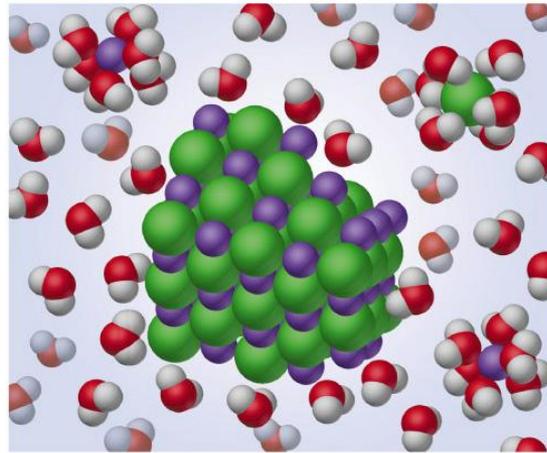
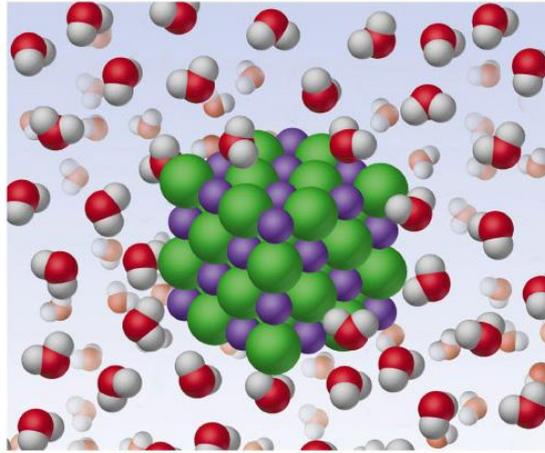
- Considere o NaCl (soluto) dissolvendo-se em água (solvente):
  - as ligações de H da água têm que ser quebradas,
  - o NaCl se dissocia em  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ,
  - formam-se forças íon-dipolo:  $\text{Na}^+ \cdots \delta\text{-OH}_2$  e  $\text{Cl}^- \cdots \delta^+\text{H}_2\text{O}$ .
  - Dizemos que os íons são solvatados pela água.
  - Se água é o solvente, dizemos que os íons são hidratados.



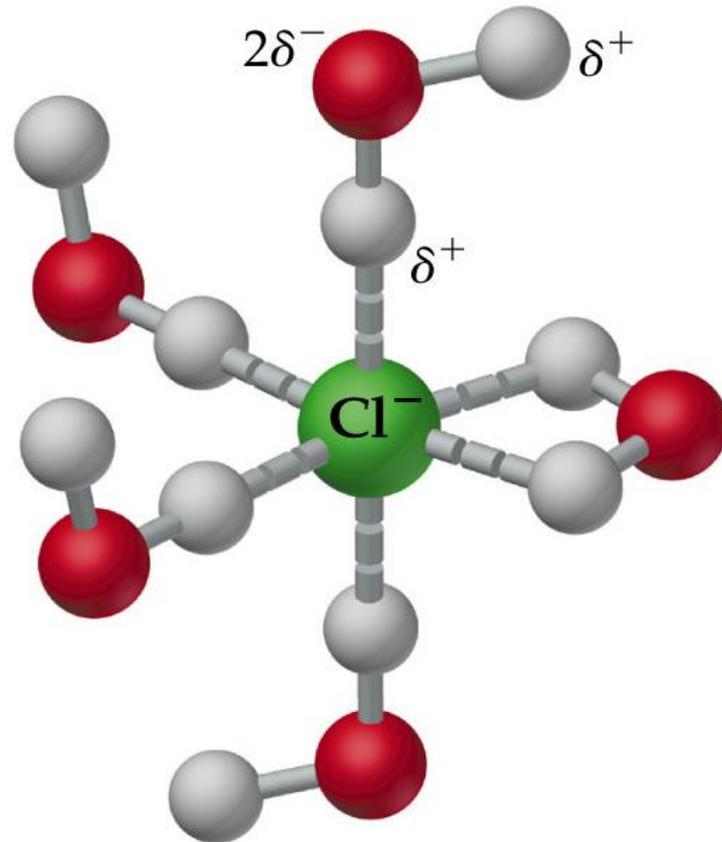
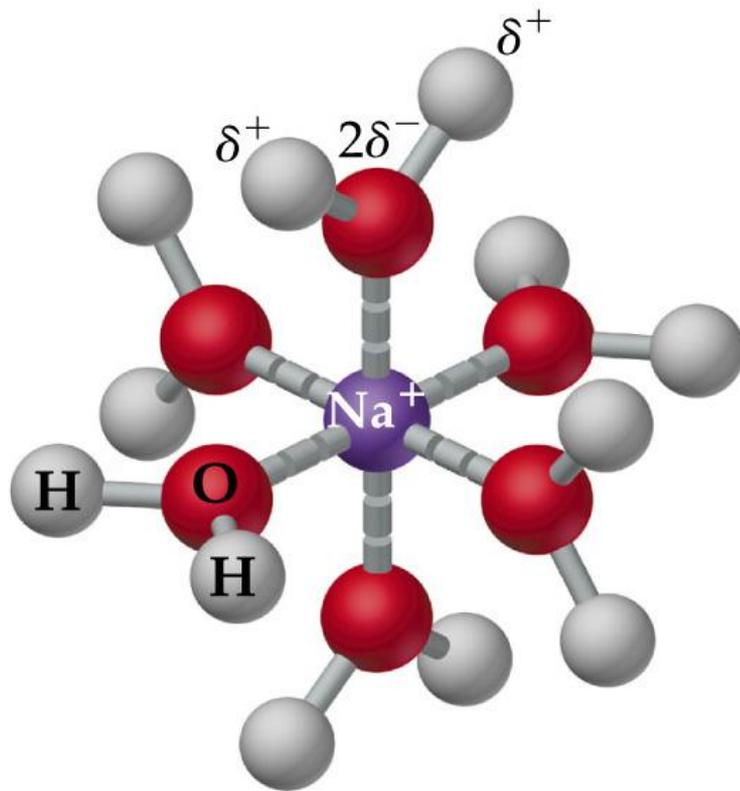
# O processo de dissolução

- A hidratação é sempre exotérmica para compostos iônicos (interações atrativas íon- dipolo) e moléculas que podem formar ligações de hidrogênio com a água, como a sacarose, glicose, acetona e etanol.

# O processo de dissolução



# O processo de dissolução



# O processo de dissolução

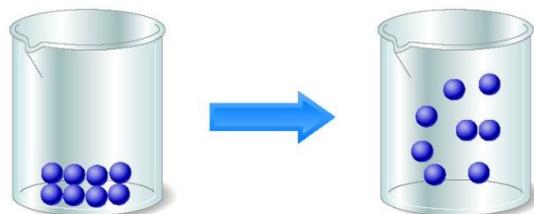
## Mudanças de energia e formação de solução

- Há três fases de energia na formação de uma solução:
  - a separação das moléculas do soluto ( $\Delta H_1$ ),
  - a separação das moléculas do solvente ( $\Delta H_2$ ) e a formação das interações soluto-solvente ( $\Delta H_3$ ).
- Definimos a variação de entalpia no processo de dissolução como

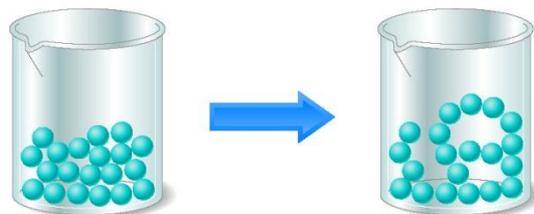
$$\Delta H_{\text{dissol}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

- O  $\Delta H_{\text{soln}}$  pode tanto ser positivo como negativo, dependendo das forças intermoleculares.

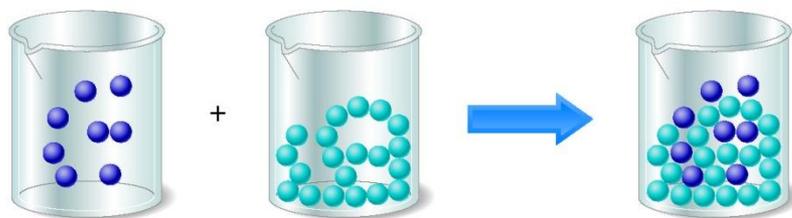
# O processo de dissolução



$\Delta H_1$ : Separação das moléculas do soluto



$\Delta H_2$ : Separação das moléculas do solvente



$\Delta H_3$ : Formação das interações soluto-solvente

# O processo de dissolução

## Mudanças de energia e formação de solução

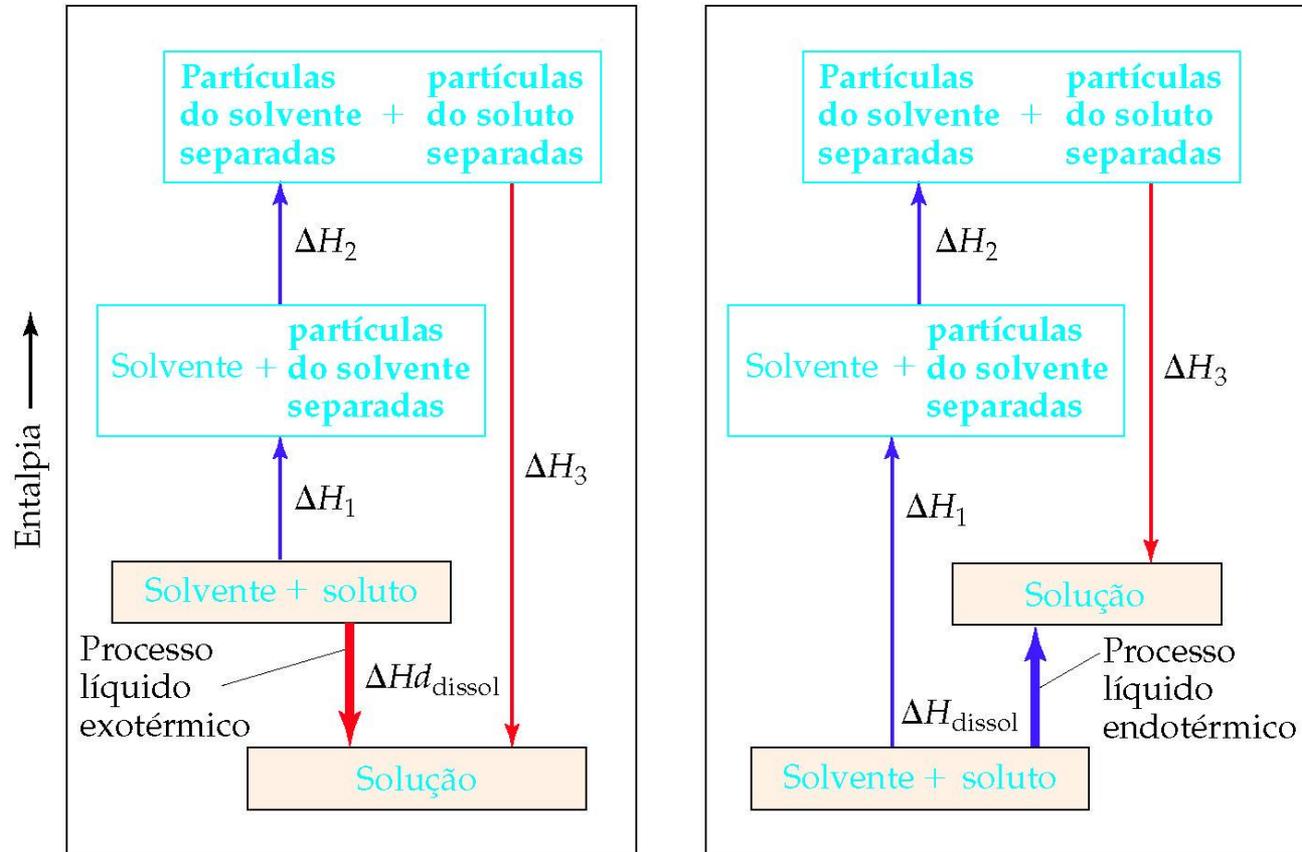
- A quebra de forças intermoleculares é sempre endotérmica.
- A formação de forças intermoleculares atrativas é sempre exotérmica.

# O processo de dissolução

## Mudanças de energia e formação de solução

- Para determinarmos se o  $\Delta H_{\text{dissol}}$  é positivo ou negativo, consideramos os comprimentos de todas as interações soluto-soluto e soluto-solvente:
  - $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$  são ambos positivos.
  - $\Delta H_3$  é sempre negativo.
  - É possível termos tanto  $\Delta H_3 > (\Delta H_1 + \Delta H_2)$  quanto  $\Delta H_3 < (\Delta H_1 + \Delta H_2)$ .

# O processo de dissolução



# Mudanças de energia e formação de solução

- Exemplos:

O NaOH adicionado à água tem  $\Delta H_{\text{dissol}} = -44,48 \text{ kJ/mol}$ .

O  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  adicionado à água tem  $\Delta H_{\text{dissol}} = +26,4 \text{ kJ/mol}$ .

- ‘Regra’: os solventes polares dissolvem solutos polares. Os solventes apolares dissolvem solutos apolares. Por quê?

Se o  $\Delta H_{\text{dissol}}$  é demasiadamente endotérmico, não haverá a formação de uma solução.

# Mudanças de energia e formação de solução

- NaCl em gasolina: as forças íon-dipolo são fracas, uma vez que a gasolina é apolar. Conseqüentemente, as forças íon-dipolo não são compensadas pela separação de íons.
- Água em octano: a água tem ligações de H fortes. Não há forças atrativas entre a água e o octano para compensar as ligações de H.

# Avaliação termodinamica

Vimos que igual dissolve igual  $\Rightarrow$  tentaremos avaliar quantitativamente

Termodinamicamente : - Equilíbrio

$\Delta G < 0 \Rightarrow$  dissolução espontânea

$\Delta G > 0 \Rightarrow$  precipitação ou cristalização espontânea

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \Rightarrow$  Vamos examinar a entalpia e a entropia quando um substância se dissolve.

## Avaliação termodinamica

⇒ A pressão constante a entalpia pode ser medida calorimetricamente, pelo calor liberado ou absorvido quando a substância se dissolve.

Valores experimentais ⇒ tabela 8.6 ⇒  
considera a entalpia da solução limite,  $\Delta H$  que  
acompanha a formação de uma solução muito diluída  
⇒ evitamos a interação entre íons (grande distância).

## Avaliação termodinamica

A energia livre de solução

Entalpia de solução  $\Rightarrow$  negativa  $\Rightarrow$  indica que a energia é liberada como calor quando uma substância se dissolve.

Para julgarmos se ela é espontânea  $\Rightarrow$  avaliar  $\Delta G$ ; como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , se o sólido (ordenado) se dissolve há um aumento de  $\Delta S$  e se  $\Delta H$  for negativo  $\Rightarrow \Delta G$  será negativa, ou seja a solução é solúvel (espontânea)

# Energia livre de Gibbs

- Para uma reação espontânea, a entropia do universo deve aumentar.
- As reações com valores de  $\Delta H$  grandes e negativos são espontâneas.
- Como balancear  $\Delta S$  e  $\Delta H$  para prever se uma reação é espontânea?
- A energia livre de Gibbs,  $G$ , de um estado é:

$$G = H - TS$$

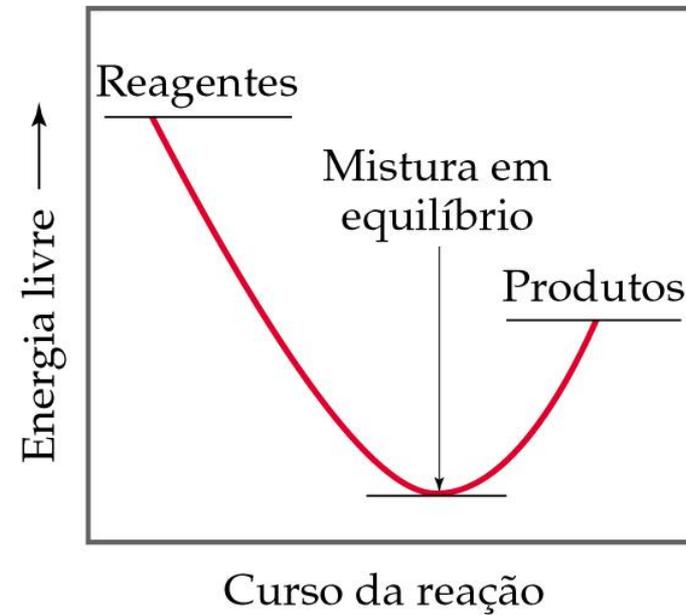
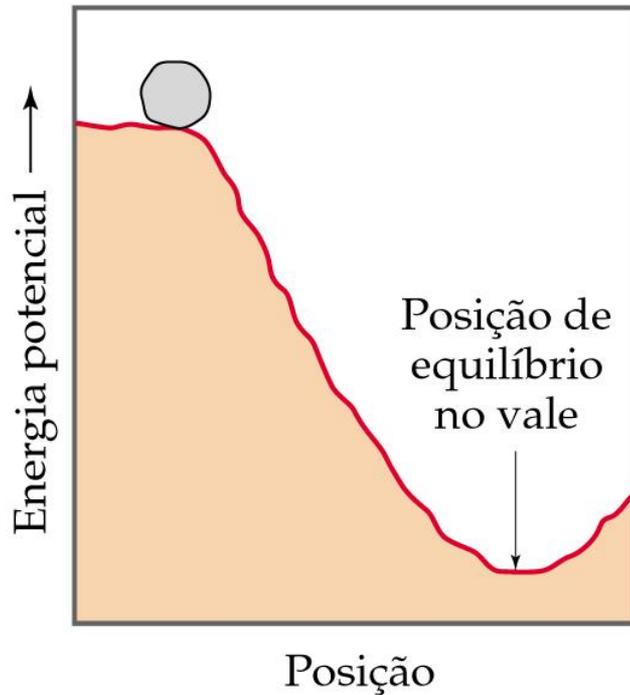
- Para um processo que ocorre a uma temperatura constante:

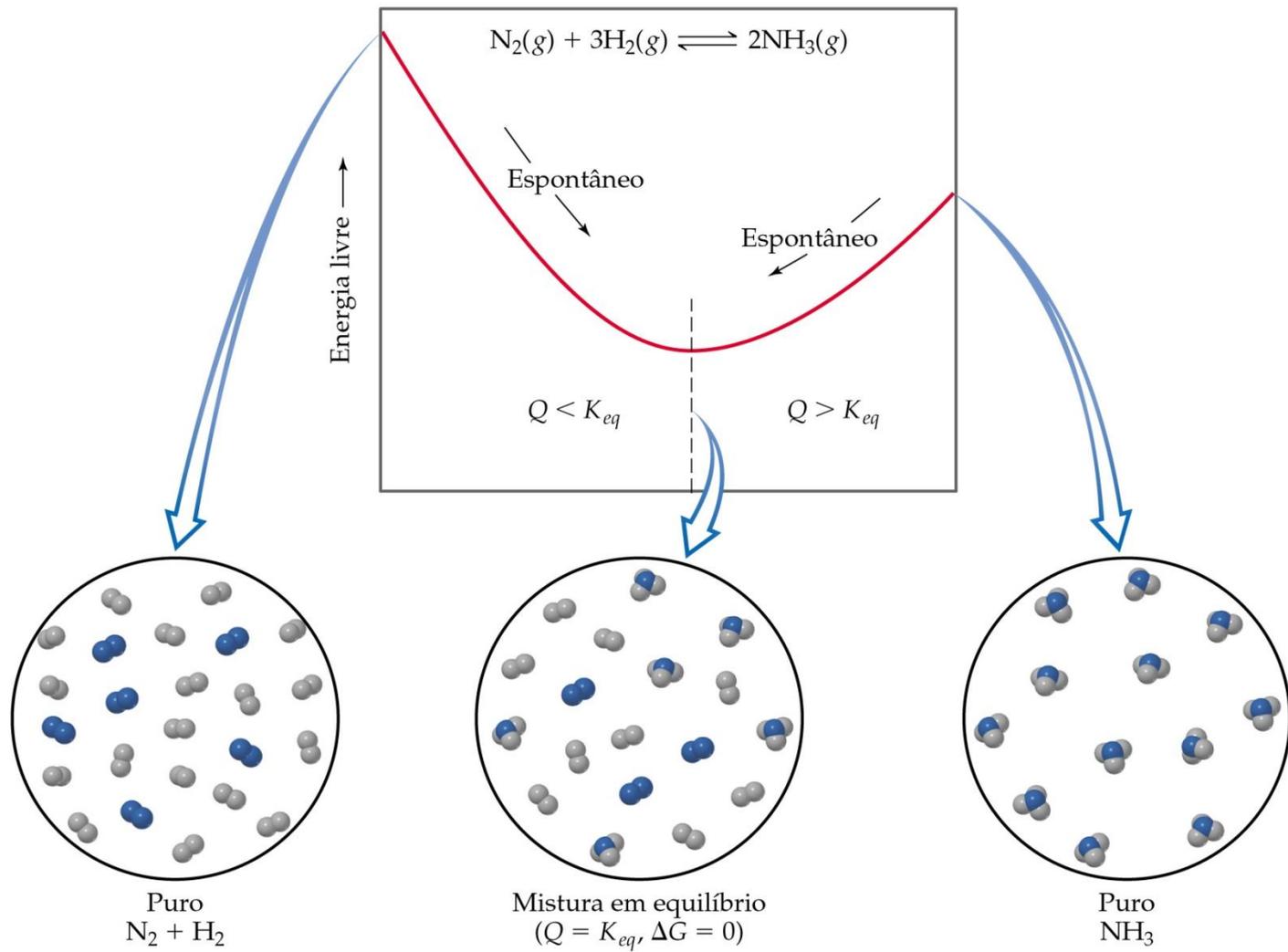
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

# Energia livre de Gibbs

- Existem três condições importantes:
  - Se  $\Delta G < 0$ , então a reação direta é espontânea.
  - Se  $\Delta G = 0$ , então a reação está em equilíbrio e não ocorrerá nenhuma reação líquida.
  - Se  $\Delta G > 0$ , então a reação direta não é espontânea. Se  $\Delta G > 0$ , trabalho deve ser fornecido dos arredores para guiar a reação.
- Para uma reação, a energia livre dos reagentes diminui para um mínimo (equilíbrio) e então aumenta para a energia livre dos produtos.

# Energia livre de Gibbs





# Energia livre e temperatura

- Focaremos em  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ :
  - Se  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S > 0$ , então  $\Delta G$  é sempre negativo.
  - Se  $\Delta H > 0$  e  $\Delta S < 0$ , então  $\Delta G$  é sempre positivo. (Isto é, o inverso de 1.)
  - Se  $\Delta H < 0$  e  $\Delta S < 0$ , então  $\Delta G$  é negativo em baixas temperaturas.
  - Se  $\Delta H > 0$  e  $\Delta S > 0$ , então  $\Delta G$  é negativo em altas temperaturas.
- Mesmo que uma reação tenha um  $\Delta G$  negativo, ela pode ocorrer muito lentamente para ser observada.

# Energia livre e temperatura

TABELA 19.4 Efeito da temperatura na espontaneidade de reações

$\Delta H$	$\Delta S$	$-T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$	Características da reação	Exemplo
-	+	-	Sempre negativo	Espontânea a todas as temperaturas	$2\text{O}_3(\text{g}) \longrightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$
+	-	+	Sempre positivo	Não espontânea a todas as temperaturas; reação inversa sempre espontânea	$3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{O}_3(\text{g})$
-	-	+	Negativo a baixas $T$ ; positivo a altas $T$	Espontânea a baixa $T$ ; torna-se não espontânea a altas $T$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{s})$
+	+	-	Positivo a baixas $T$ ; negativo a altas $T$	Não espontânea a baixas $T$ ; torna-se espontânea a altas $T$	$\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$



## Avaliação termodinamica

⇒ Em alguns casos a presença do soluto produz um arranjo mais organizado das moléculas do solvente que o que elas apresentam no líquido puro- fig. 8.26

⇒ a entropia  $\Delta S$  é abaixada ⇒  $\Delta S$  (negativo) ⇒ termo  $-T\Delta S$  é positivo, logo faz uma contribuição positiva para  $\Delta G$ . ⇒ A entropia das vizinhanças pode não ser superior a diminuição da entropia da solução, neste caso a dissolução não é espontânea ⇒  $\Delta G$  é positivo. Alguns hidrocarbonetos (heptano) não são solúveis em água (fig 8.27).

## Avaliação termodinâmica

⇒ Dissolução endotérmica ⇒ calor das vizinhanças  
⇒ se houver o aumento da entropia do sistema ⇒  
fluxo líquido gera aumento na entropia global a  
dissolução pode ser espontânea.

Figura 8.28