

Soluções

Tipo de solução	Exemplo
<u>Soluções gasosas</u> Gás dissolvido em gás Líquido dissolvido em gás	→ O ₂ dissolvido em N ₂ → CHCl ₃ dissolvido em (evaporado em) N ₂
<u>Soluções líquidas</u> Gás dissolvido em líquido Líquido dissolvido em líquido Sólido dissolvido em líquido	→ CO ₂ dissolvido em água → Álcool dissolvido em água → Gelo seco (CO ₂ sólido) dissolvido em (sublimado em) N ₂
<u>Soluções sólidas</u> Gás dissolvido em sólido Líquido dissolvido em sólido Sólido dissolvido em sólido	→ H ₂ dissolvido em paládio → Mercúrio dissolvido em ouro (amálgama) → Cobre dissolvido em níquel

Soluções

Soluções de
diferentes
componentes

Binárias

Terciárias

Quaternárias

Solvente = > quantidade
(em excesso)

Soluto = < quantidade

distinção
arbitrária

Gás Ideal

- Uma molécula não “vê” as outras
Não há interação
- Propriedades variam com a composição, x_j
- Lei Limite
 $P \rightarrow 0$, todo o gás se comporta como gás ideal
- Na prática: a baixas pressões qualquer gás se comporta como gás ideal.

$P_x =$ fugacidade

Solução Ideal

- Uma molécula “vê” as outras como um contínuo
Interações não específicas
- Propriedades variam com a composição, x_j
- Lei Limite
 $c \rightarrow 0$, toda solução se aproxima da idealidade
- Na prática: a qualquer solução diluída se aplica o comportamento ideal

Concentração = atividade

Propriedades Coligativas

São propriedades que dependem somente do número de partículas de ST presentes e não da identidade química da mesma

O **Fator Comum** em todas elas vem da **Redução do Potencial Químico** do SV líquido como resultado da presença do ST

Potencial Químico $\mu = \frac{G}{n}$

- abaixamento da Pressão de Vapor
- aumento do Ponto de Ebulição
- Abaixamento do Ponto de Congelamento
- Pressão Osmótica

SV = solvente e ST = soluto

Mecanismo de Dissolução

Sólido adicionado a um Líquido

Processo de destruição da estrutura cristalina

- destruição da estrutura do sólido
- alteração da estrutura do SV

A facilidade com que isto ocorre depende:

Antes do
processo de
dissolução



- interações soluto – soluto
- interações SV - SV

Após a
dissolução



- interações soluto-solvente

Forças Fracas { Solute - Solute
Solvente - Solvente

+

Forças Fortes { Solute - Solvente



Alta Solubilidade

Um solvente dissolverá um soluto se elas tiverem estruturas semelhantes:

“Semelhante dissolve Semelhante”

“Semelhante dissolve semelhante” é uma generalização conveniente



Algumas exceções entre muitas:

Nem todas as substâncias iônicas são solúveis em água: NaCl é, mas CaSO₄ não é.

Íons divalentes apresentam energias reticulares maiores que os monovalentes, ou seja, é mais difícil destruir a estrutura cristalina de cristais de sais divalentes.

Etanol é totalmente miscível em água, enquanto a solubilidade do C₂H₅Cl em água é muito baixa.

H₂O tem momento dipolar = 1,8546 Debye (D)

Etanol (C₂H₅OH) tem momento dipolar = 1,70 D

Cloreto de etila (C₂H₅Cl) tem momento dipolar = 2,05 D, mas não faz ligações de H com água.

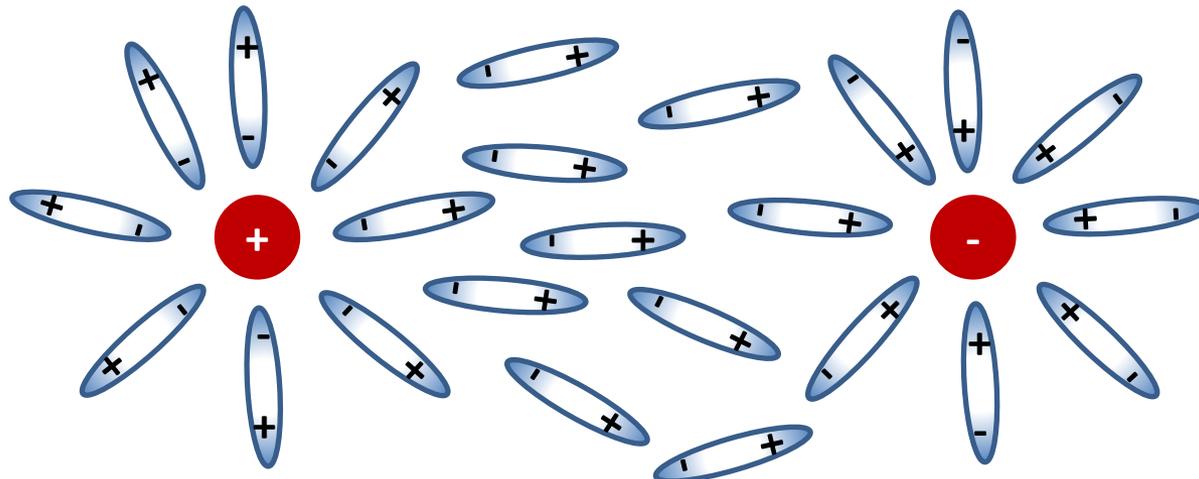
Água como solvente → alta constante dielétrica (78.3, a 25 °C)



Cargas no vácuo



Cargas em um meio de alta constante dielétrica



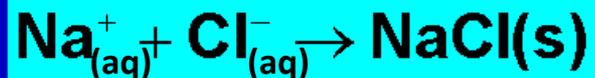
Saturação e Solubilidade

Adição lenta, sob agitação de NaCl em H₂O

- a 1^a. porção se dissolve rapidamente:



- gradualmente, o tempo necessário para dissolução aumenta até que a última micro-porção não se dissolve
- Na superfície dos cristais começa a ocorrer uma segunda reação



Solução Saturada

Classificação de Soluções

Concentração
de soluto

Solução Saturada

Solução Insaturada

Solução Super-saturada

Solubilidade : é a concentração do soluto
na solução saturada

Tipo de
Solutos

Solúvel

Insolúvel

Pouco solúvel

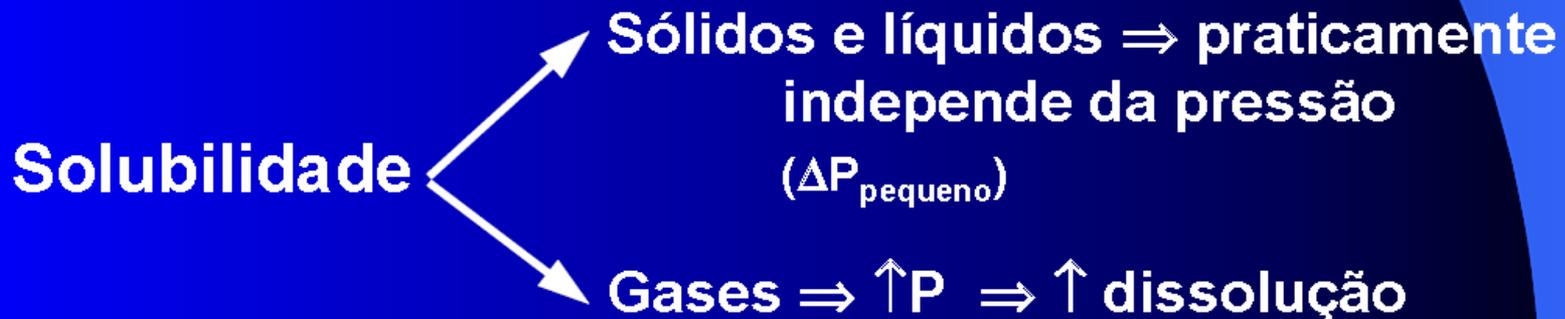
Solubilidade

A Solubilidade é uma concentração de equilíbrio

- É influenciada por efeitos de Temperatura
- Pode ser analisada como qualquer equilíbrio



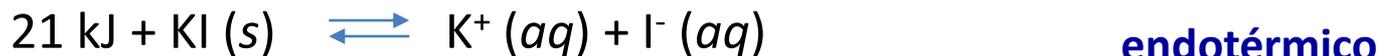
\uparrow calor \Rightarrow \downarrow solubilidade do soluto



Calor de solução ou Variação de Entalpia de solução

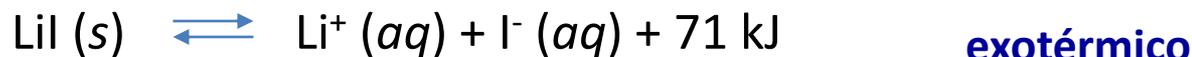
$$\Delta H_{\text{sol}} = H_{\text{solução}} - (H_{\text{soluto}} + H_{\text{solvente}})$$

Ex.: Solução aquosa saturada de KI na presença de excesso de KI (s)



Le Châtelier: Se aumentar T, o equilíbrio deslocará para direita, aumentando as $[\text{K}^+]$ e $[\text{I}^-]$ no equilíbrio. Portanto, a **solubilidade de KI aumenta com aumento de T**.

Ex.: Solução aquosa saturada de LiI na presença de excesso de LiI (s)



Le Châtelier: Se aumentar T, o equilíbrio deslocará para esquerda, diminuindo as $[\text{Li}^+]$ e $[\text{I}^-]$ no equilíbrio. Portanto, a **solubilidade de LiI diminui com aumento de T**.

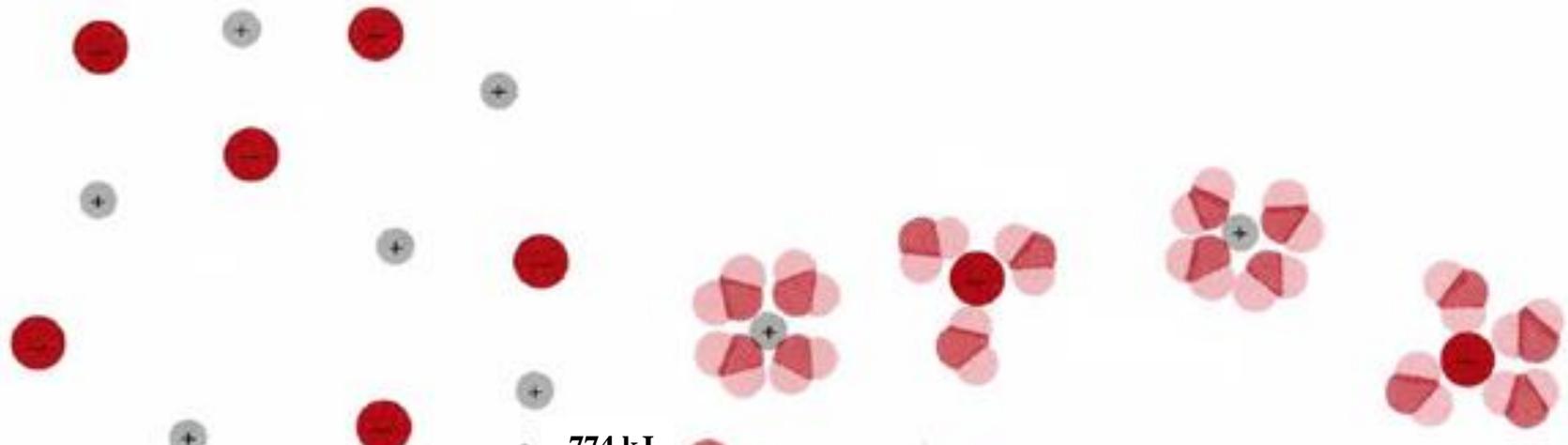
Por que ΔH_{sol} varia de substância para substância???

Mecanismo de dissolução ocorre em duas etapas com as respectivas energias

- 1) Quebra do retículo cristalino (energia reticular = ΔH_{ret})
- 2) Inserção de partículas do soluto em cavidades formadas pela separação de moléculas do solvente, ou seja, solvatação ou hidratação (energia de hidratação = ΔH_{hid})

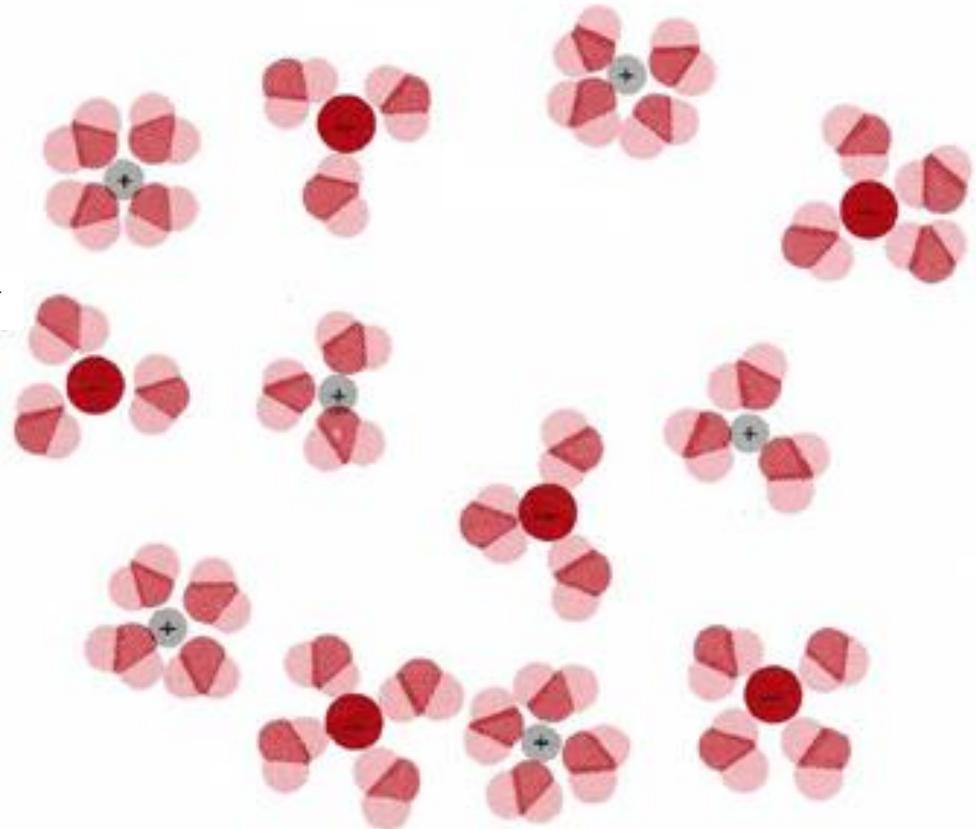
Por que ΔH_{sol} varia de substância para substância???

Na^+ and Cl^- ions completely separated in the gaseous state



773 kJ
Lattice enthalpy

-774 kJ
Hydration enthalpy

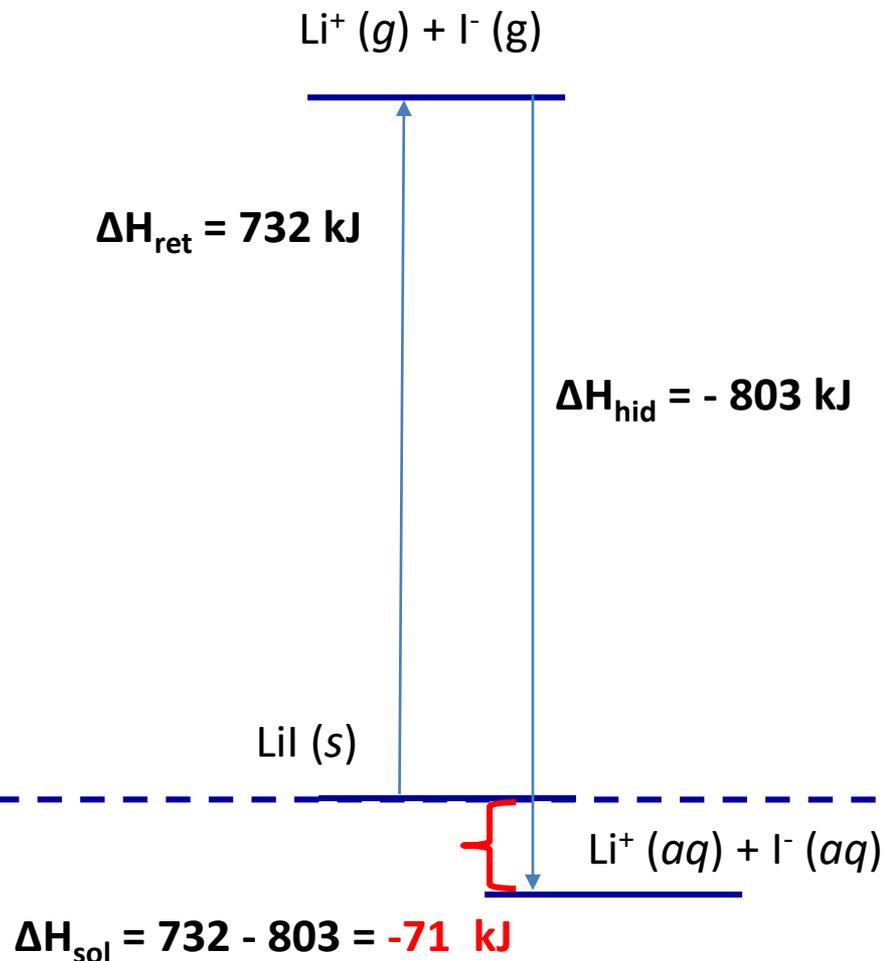
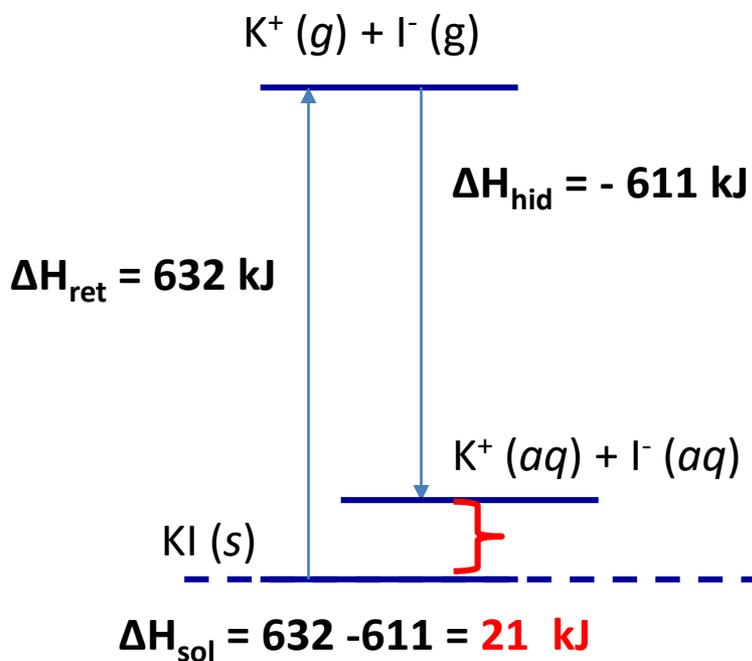


Na^+ and Cl^- ions in crystal lattice

Hydrated Na^+ and Cl^- in solution

Lei de Hess (Germain Henry Hess, 1940):

A variação de entalpia de uma reação química depende apenas dos estados inicial e final, não importando o caminho da reação. As variações de entalpia envolvidas nas etapas do processo são aditivas.

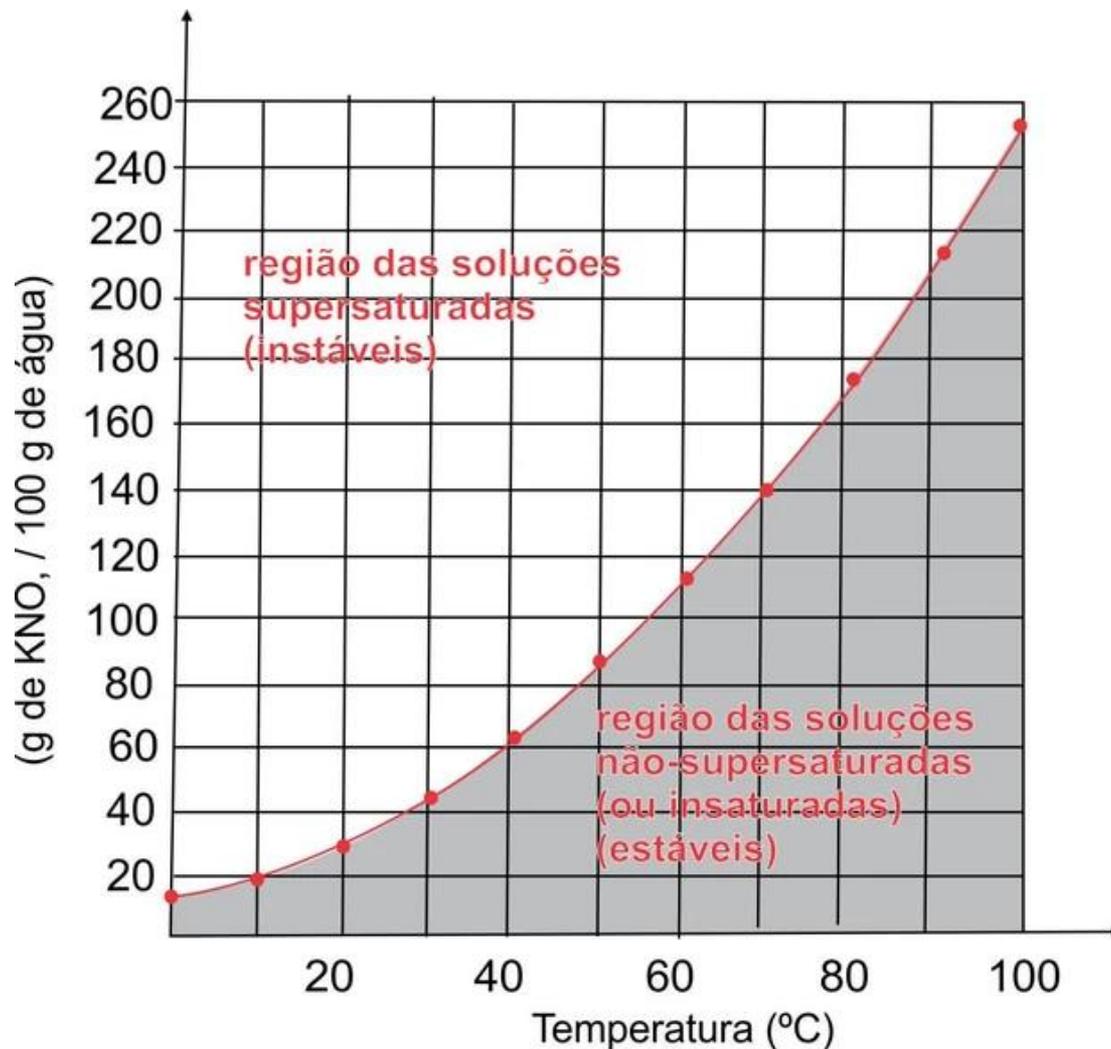


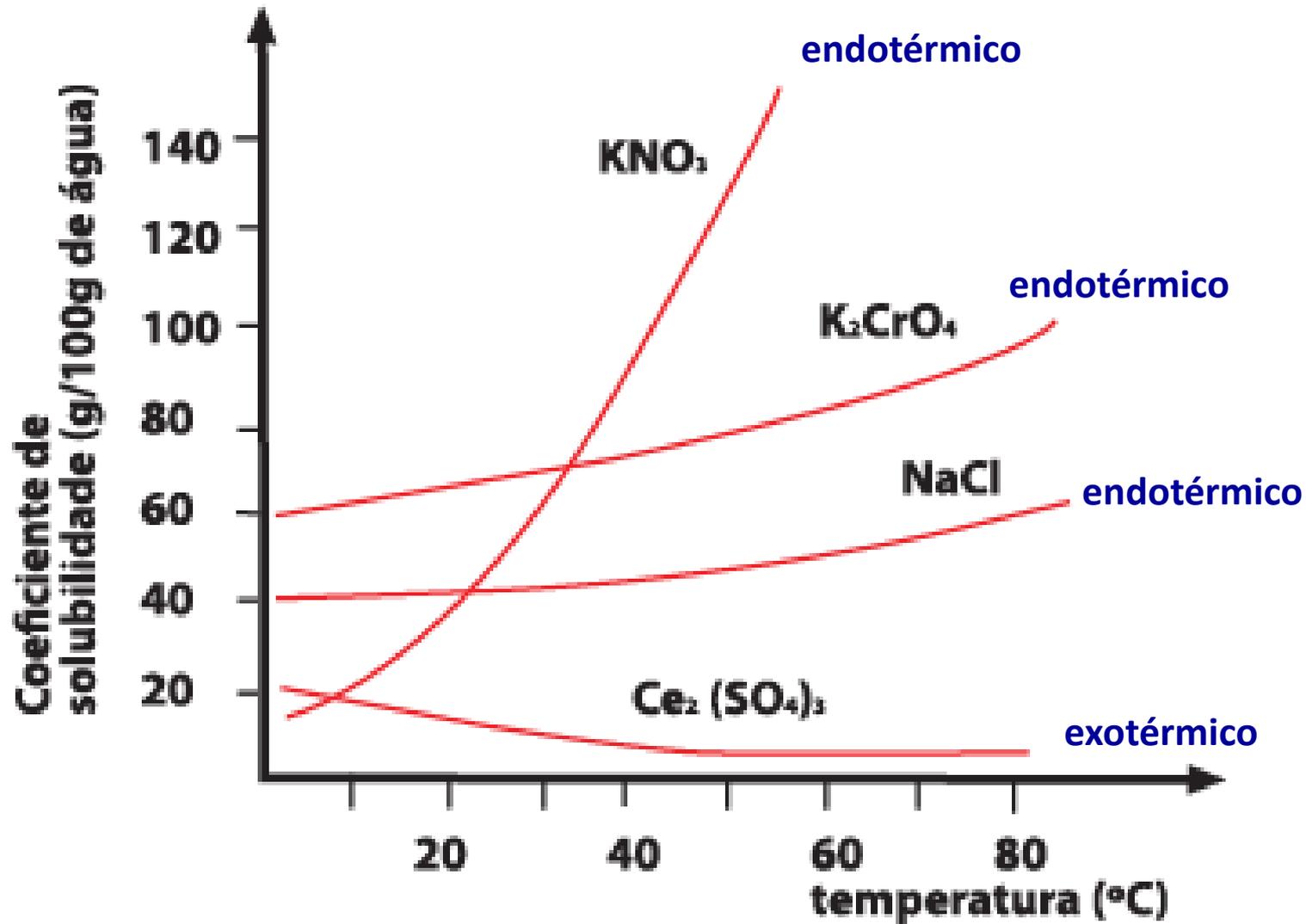
Energia de hidratação e raio iônico de alguns íons

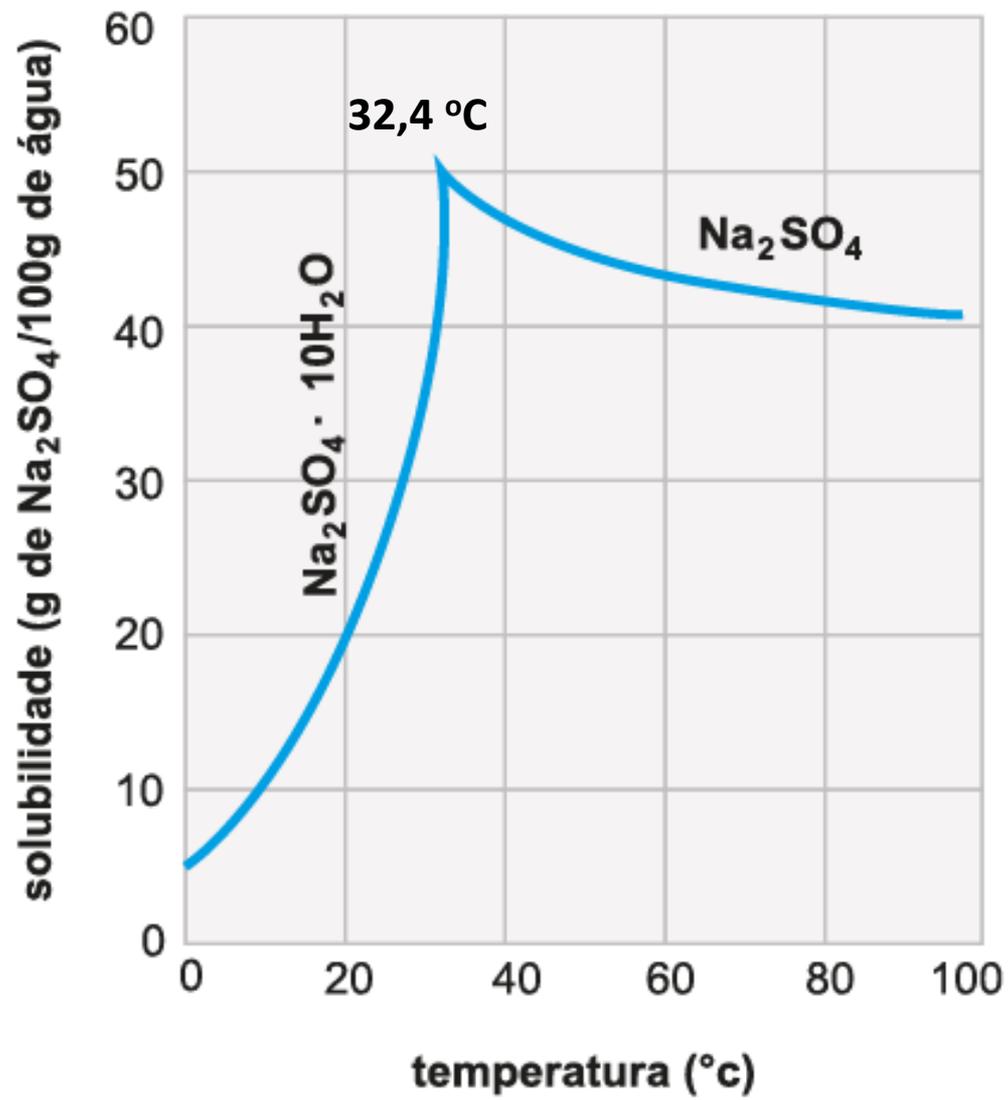
Íon	Raio iônico (nm)	$\Delta H_{\text{hidratação}}$ (kJ/mol)
Li ⁺	0,068	-506
Na ⁺	0,097	-397
K ⁺	0,133	-314
Mg ²⁺	0,066	-1914
Ca ²⁺	0,099	-1580
Sr ²⁺	0,112	-1430
Al ³⁺	0,051	-4640
F ⁻	0,133	-506
Cl ⁻	0,181	-377
I ⁻	0,220	-297

A hidratação impede que os íons se atraiam para formar o retículo cristalino, precipitando no meio.

Estudar a variação de solubilidade do KNO_3 com a temperatura e aplicar princípios de solubilidade para separar os componentes de uma mistura de sais, fazendo uma purificação por recristalização.



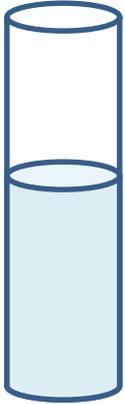




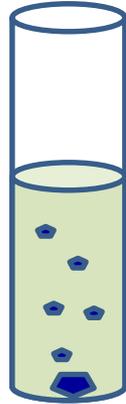
Regras gerais de solubilidade para sais

Tipo	Compostos solúveis	Exceção
<i>Solúvel</i>	Metais alcalinos (Grupo IA)	---
<i>Solúvel</i>	NH_4^+ , NO_3^- , ClO_4^- , ClO_3^- e CH_3COO^-	---
<i>Solúvel</i>	Cl^- , Br^- e I^-	Ag^+ , Pb^{2+} e Hg_2^{2+}
<i>Solúvel</i>	SO_4^{2-}	Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Hg_2^{2+} e Ba^{2+}
<i>Insolúvel</i>	OH^-	Metais alcalinos, Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}
<i>Insolúvel</i>	PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} e S^{2-}	Grupo IA NH_4^+

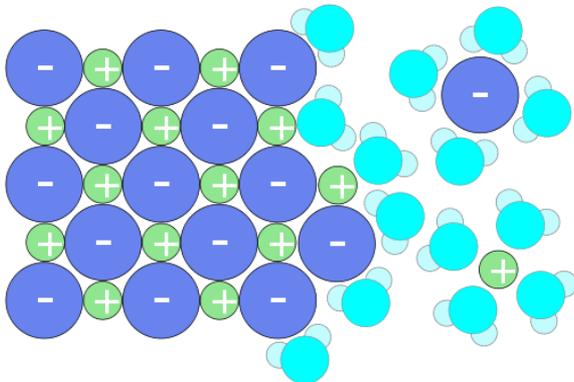
Solubilidade = quantidade limite de uma dada substância que consegue se dissolver num determinado volume de solvente, a uma dada T.



solução saturada de AgCl



continuou a adicionar AgCl até a formação de precipitado



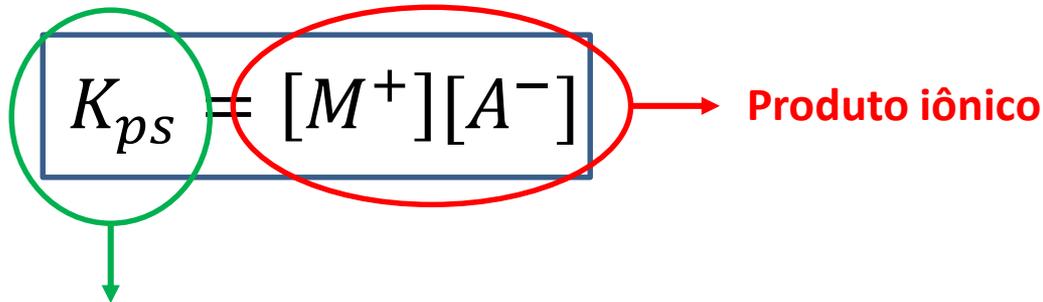
No equilíbrio:
velocidade de dissolução = velocidade de precipitação

Equilíbrio de sais pouco solúveis



$$K' = \frac{[M^+][A^-]}{[MA]}$$

$$K'[MA] = [M^+][A^-]$$



Produto de solubilidade ou
constante do produto de solubilidade

A relação entre a solubilidade e K_{ps} de um sal depende da estequiometria do mesmo.

Por exemplo, a solubilidade do $PbCl_2$ é $1,6 \times 10^{-2}$ M, a $25^\circ C$. Qual K_{ps} para $PbCl_2$ nesta temperatura?



$$K_{ps} = [Pb^{2+}] \times [Cl^{-}]^2$$

$$K_{ps} = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

$$K_{ps} = 1,64 \times 10^{-5}$$



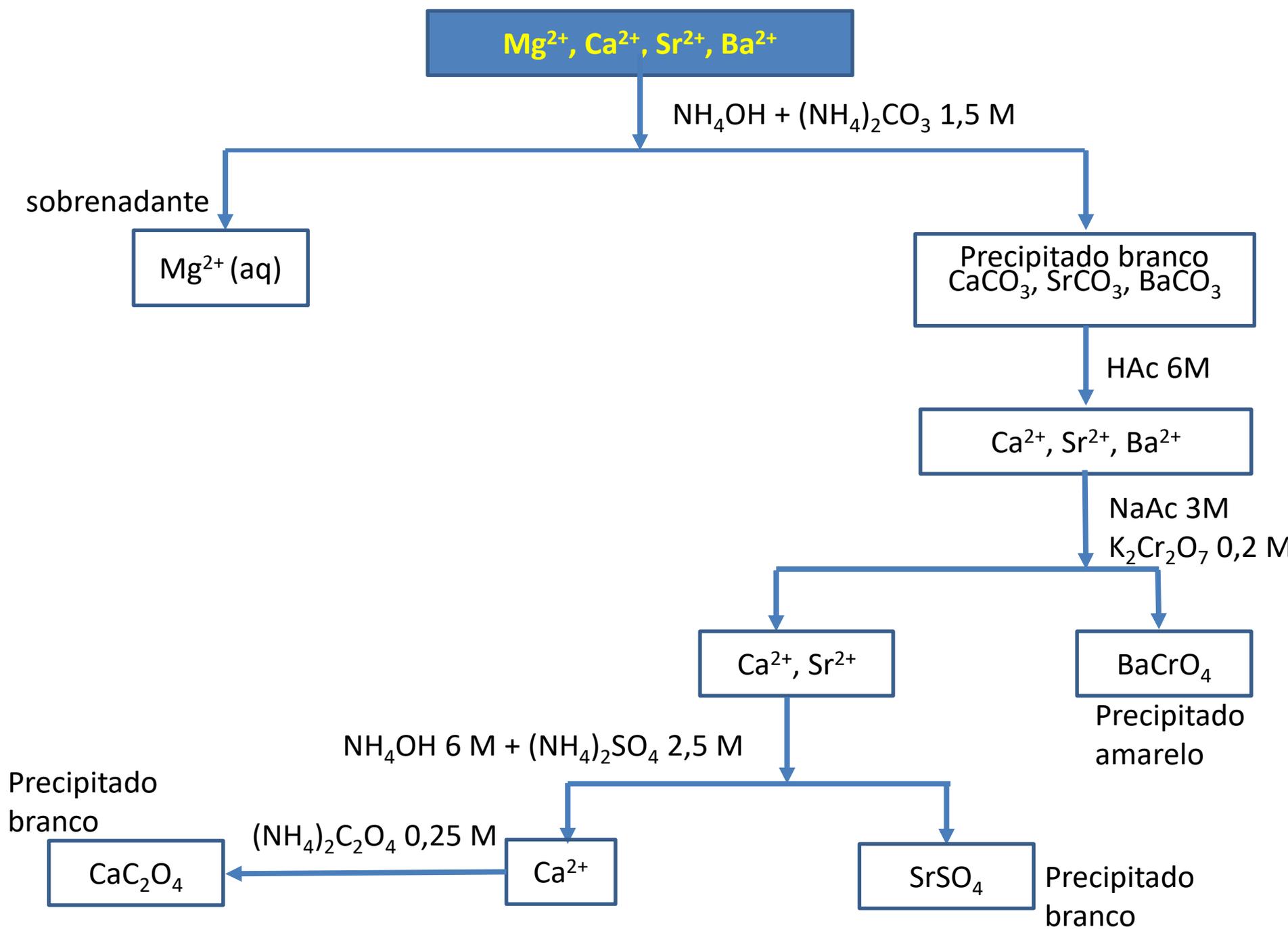
$$K_{ps} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Sabendo que a solubilidade de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ é 1×10^{-6} mol/L, calcule o K_{ps} nessa temperatura.

Situação	Tipo de solução	O que pode ocorrer?
$Q < K_{ps}$	Insaturada	Consegue-se dissolver mais soluto
$Q = K_{ps}$	Saturada	Equilíbrio de solubilidade
$Q > K_{ps}$	supersaturada	O sal precipitará até que se atinja o valor de K_{ps}

Produtos de solubilidade em água de alguns compostos de magnésio, cálcio, estrôncio e bário, a 25 °C.

Ânion	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
OH ⁻	5,9 x 10 ⁻⁹	-	-	-
CO ₃ ²⁻	1,0 x 10 ⁻⁵	4,8 x 10 ⁻⁹	7,0 x 10 ⁻¹⁰	4,9 x 10 ⁻⁹
C ₂ O ₄ ²⁻	8,6 x 10 ⁻⁵	2,3 x 10 ⁻⁹	5,6 x 10 ⁻⁸	2,3 x 10 ⁻⁸
SO ₄ ²⁻	-	6,1 x 10 ⁻⁵	2,8 x 10 ⁻⁷	1,0 x 10 ⁻¹⁰
CrO ₄ ²⁻	-	7,1 x 10 ⁻⁴	3,6 x 10 ⁻⁶	1,2 x 10 ⁻¹⁰



Fatores que podem afetar a solubilidade de uma dada substância num solvente:

Temperatura

Íon comum

pH da solução

Equilíbrios de complexação

Fatores que podem afetar a solubilidade de uma dada substância num solvente: **Temperatura**

– ***Se a reação for endotérmica:***

O K_{ps} aumenta com o aumento da temperatura. Ocorre também um aumento da solubilidade.

– ***Se a reação for exotérmica:***

O K_{ps} diminui com o aumento da temperatura, diminuindo, também, a solubilidade.

Fatores que podem afetar a solubilidade de uma dada substância num solvente: **Íon comum**



Se adicionarmos M^+ ou A^- a solubilidade diminuirá (Le Châtelier)



$$K_{ps} = 8,5 \times 10^{-17}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Qual a solubilidade do AgI nesta temperatura?

$$[Ag^+] = [I^-] = x$$

$$K_{ps} = [Ag^+][I^-] = x^2$$

$$x = 9,2 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Resposta: solubilidade do AgI em água é $9,2 \times 10^{-9} \text{ M}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Efeito do Íon comum na solubilidade

Qual a solubilidade do AgI em um solução contendo NaI 0,10 M a 25 °C?

$$K_{ps} = 8,5 \times 10^{-17}, 25 \text{ °C}$$



$$[\text{Ag}^+] = x$$

$$[\text{I}^-] = 0,10 + x$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = x(0,10 + x)$$

$$\text{como } x \ll 0,10, (0,10 + x) \approx 0,10$$

$$8,5 \times 10^{-17} \approx 0,10 x$$

$$x = 8,5 \times 10^{-16} \text{ M}$$

Resposta: solubilidade do AgI em NaI 0,10 M é $8,5 \times 10^{-16} \text{ M}$ a 25 °C

Resposta: solubilidade do AgI em água é $9,2 \times 10^{-9} \text{ M}$ a 25 °C

Efeito do pH na solubilidade

Num equilíbrio de dissolução em que entrem íons OH⁻, tal como o equilíbrio de dissolução do hidróxido de magnésio, por exemplo, o pH da solução afetará a solubilidade do sólido.



Ao aumentar a concentração de íons OH⁻ (aumentando o pH) na solução, o equilíbrio desloca-se no sentido da formação de Mg(OH)₂ sólido, reduzindo a sua solubilidade.

Ao aumentar a concentração de íons H⁺ (diminuindo o pH) vamos reduzir a concentração, a solubilidade aumentará.

Efeito do pH na solubilidade



Qual a solubilidade do Mg(OH)_2 em (a) água e (b) em solução de pH 12, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$?



Se x = número de moles de Mg(OH)_2 que dissolvem por litro, então em água:

$$[\text{Mg}^{2+}] = x$$

$$[\text{OH}^-] = 2x$$

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 4x^3$$

$$\underline{x = 1,3 \times 10^{-4} \text{ M}}$$

em pH 12 $\rightarrow [\text{OH}^-] = 0,010 \text{ M}$:

$$[\text{Mg}^{2+}] = x$$

$$[\text{OH}^-] = 0,010 + 2x$$

como $2x \ll 0,010$, $(0,010 + 2x) \approx 0,010$

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = x (0,010 + 2x)^2$$

$$8,9 \times 10^{-12} \approx x (0,010)^2$$

$$\underline{x = 8,9 \times 10^{-8} \text{ M}}$$

Equilíbrios envolvendo íons complexos

íons complexos = partículas carregadas compostas de um íon central cercado por moléculas ou íons denominados **ligantes**.

Número de coordenação = número de ligações entre o íon central e os ligantes.

Sulfato cúprico (CuSO_4) em água (*aquo-complexo*):



Cu^{2+} = íon central

H_2O = ligante

Número de coordenação = 4

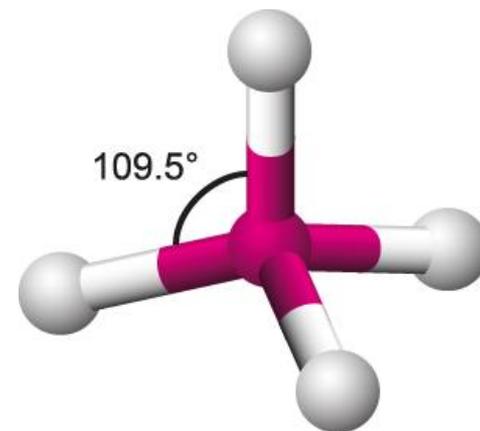
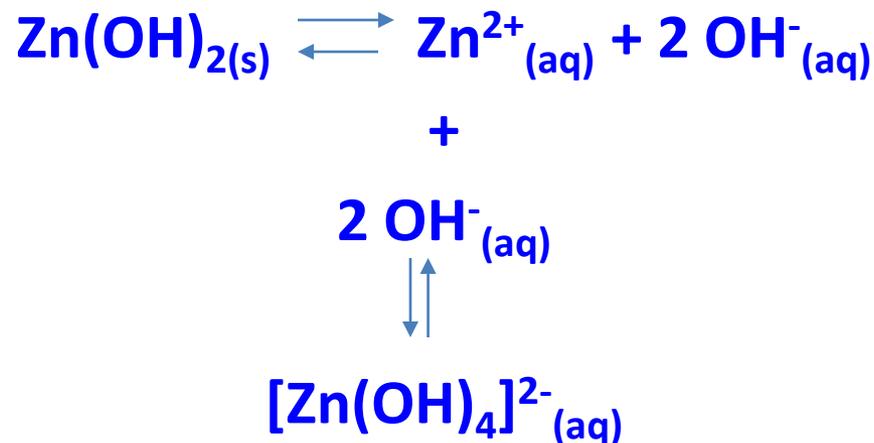


Equilíbrios envolvendo íons complexos

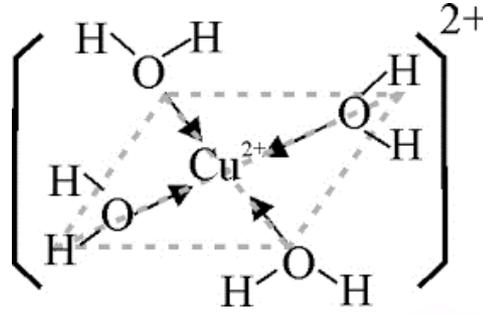
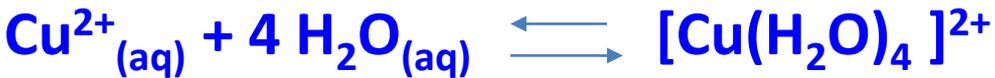
A solubilidade de um determinado composto depende, também, da sua capacidade para formar íons complexos.

Por exemplo, Zn(OH)_2 este, em água pura, $K_{ps} = 1,9 \times 10^{-17}$, a 25°C .

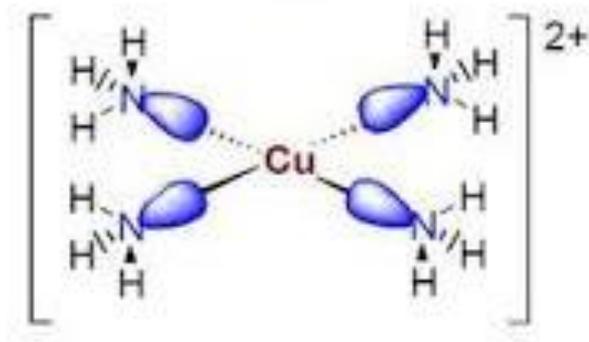
No entanto, se houver um excesso de OH^- no meio a solubilidade aumenta porque há a formação do íon complexo $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$.



Equilíbrios envolvendo íons complexos



Adicionamos NH₃



tetraamin cobre (II)

Troca de ligante



Cada uma das moléculas de amônia doa 1 par de elétrons para formar uma ligação covalente coordenada com íon Cu²⁺. **NH₃ = base de Lewis e Cu²⁺ = ácido de Lewis**

Íons complexos tem a tendência de trocar ligantes com o solvente através de equilíbrios em etapas:



$$K^1 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$



$$K^2 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]^{2+}}$$

⋮



$$K^4 = \frac{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)]^{2+}}$$

Cada uma das reações de troca pode ser chamada de dissociação, porque se as moléculas de água forem omitidas, cada equação representará a perda de uma molécula de NH₃ pelo complexo.



$$K^1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$



$$K^2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}$$



$$K^4 = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}$$

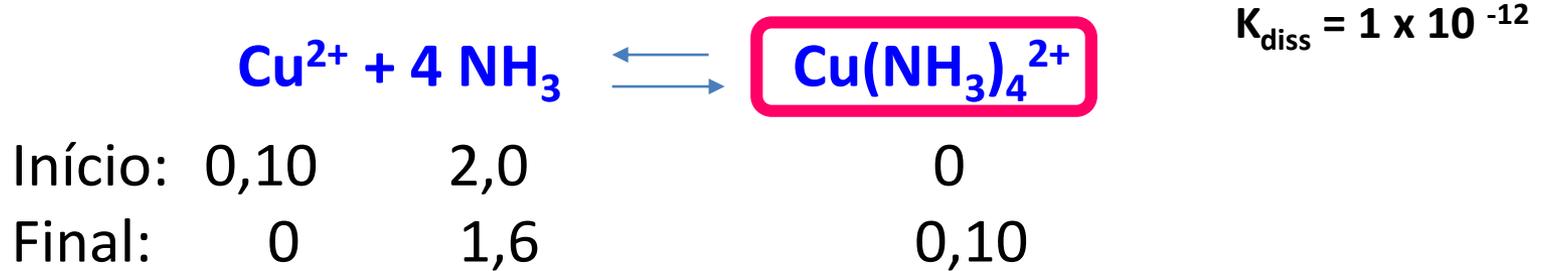
Multiplicando entre si as condições de equilíbrio das etapas de dissociação:

$$K^1 K^2 K^3 K^4 = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

Constante de dissociação (K_{diss}) global do íon complexo

Constante de dissociação (K_{diss}) também chamada de constante de instabilidade, quanto maior for (K_{diss}), mais instável é o complexo

Problema: 0,10 moles de CuSO_4 são adicionados a 1,0 L de NH_3 2,0 M. Qual é a concentração de Cu^{2+} na solução resultante?



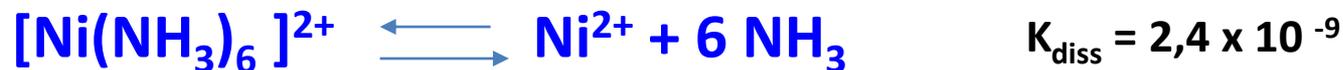
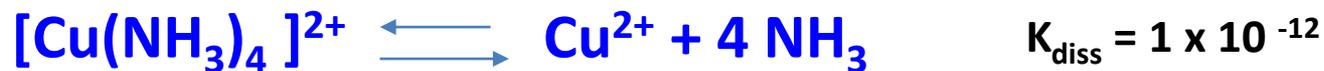
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ pode dissociar $\rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0,10 \text{ M}$, $[\text{NH}_3] = 1,6$ e $[\text{Cu}^{2+}] = x$

No equilíbrio

$$K_{\text{diss}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = 1 \times 10^{-12}$$

$$\frac{x (1,6)^4}{0,10} = 1 \times 10^{-12}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = x = 1,5 \times 10^{-14} \text{ M}$$



Poderia utilizar uma solução de NH_3 para solubilizar precipitado de AgCl ?

Sim. À medida que a $[\text{NH}_3]$ aumenta, a concentração de $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ aumenta e $[\text{Ag}^+]$ diminui. Quando $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ for menor que o K_{ps} , haverá dissolução total do precipitado.

Hidróxidos anfóteros: podem reagir tanto com ácidos como com bases.

Ex.: Al(OH)_3 , Pb(OH)_2 , Cr(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Cd(OH)_2



Base de Lewis

Ácido de Lewis



Ácido de Lewis

Base de Lewis