

4. Suspeita-se que um composto em fusão a 134 °C seja aspirina (ponto de fusão de 135 °C) ou ureia (ponto de fusão de 133 °C). Explique como é possível determinar se um desses dois compostos suspeitos é idêntico ao composto desconhecido, sem utilizar nenhuma forma de espectroscopia.
5. Um composto desconhecido apresentou um ponto de fusão de 230 °C. Quando o líquido fundido se solidifica, o ponto de fusão é redeterminado e registrado como 131 °C. Dê uma possível explicação para essa discrepância.

T é c n i c a

10

Solubilidade

A solubilidade de um **soluto** (uma substância dissolvida) em um **solvente** (o meio de dissolução) é o princípio químico subjacente mais importante de três técnicas básicas que você estudará no laboratório de química orgânica: cristalização, extração e cromatografia. Nesta discussão sobre solubilidade, você obterá uma compreensão das características estruturais de uma substância que determinam sua solubilidade em vários solventes. O entendimento ajudará a prever o comportamento de solubilidade e a compreender as técnicas baseadas nessa propriedade. Conhecer o comportamento da solubilidade também auxiliará no entendimento do que está acontecendo durante uma reação, especialmente quando há mais de uma fase líquida presente ou quando se forma um precipitado.

10.1 Definição de solubilidade

Apesar de frequentemente descrevermos o comportamento de solubilidade em termos de uma substância ser **solúvel** (dissolvida) ou **insolúvel** (não dissolvida) em um solvente, a solubilidade pode ser descrita mais precisamente em termos de *até que ponto* uma substância é solúvel. A solubilidade pode ser expressa em termos de gramas de soluto por litro (g/L) ou miligramas de soluto por mililitro (mg/mL) de solvente. Considere as solubilidades em água à temperatura ambiente para as três seguintes substâncias:

Colesterol	0,002 mg/mL
Cafeína	22 mg/mL
Ácido cítrico	620 mg/mL

Em um típico teste de solubilidade, 40 mg de soluto são adicionadas a 1 mL de solvente. Portanto, se estiver testando a solubilidade dessas três substâncias, perceberá que o colesterol será insolúvel, a cafeína será parcialmente solúvel e o ácido cítrico será solúvel. Note que uma pequena quantidade (0,002 mg) de colesterol se dissolverá. Contudo, é muito improvável que existam condições de observar essa pequena quantidade se dissolvendo, e você relatará que o colesterol é insolúvel. Por outro lado, 22 mg (55%) da cafeína vai se dissolver. Provavelmente, será possível observar isso, e você afirmará que a cafeína é parcialmente solúvel.

Quando se descreve a solubilidade de um soluto líquido em um solvente, às vezes é útil empregar os termos *miscível* e *imiscível*. Dois líquidos miscíveis vão se misturar homogeneamente (uma fase) em todas as proporções. Por exemplo, água e álcool etílico são miscíveis. Quando misturados em qualquer proporção, somente uma fase será observada. Quando dois líquidos são miscíveis, também é verdade que um deles será completamente solúvel no outro. Dois líquidos imiscíveis não se misturam homogeneamente em todas as proporções; e em determinadas condições, formarão duas camadas ou fases. A água e o éter dietílico são imiscíveis. Ao se misturarem em quantidades aproximadamente iguais, eles formam duas fases. No entanto, cada líquido é levemente solúvel no outro. Mesmo quando duas fases estão presentes, uma pequena quantidade de água será solúvel no éter dietílico e uma pequena quantidade de éter dietílico será solúvel em água. Além disso, se somente uma pequena quantidade de um dos dois for adicionada ao outro, ela pode se dissolver completamente e apenas uma fase será observada. Por exemplo, se uma pequena quantidade de água (menos de 1,2%, a 20 °C) for adicionada ao éter dietílico, a água se dissolverá completamente no éter dietílico e somente uma camada será observada. Quando mais água for adicionada (mais de 1,2%), parte dela não se dissolverá e duas fases estarão presentes.

Embora os termos *solubilidade* e *miscibilidade* sejam relacionados em seu significado, é importante entender que existe uma diferença essencial. Podem ocorrer três diferentes graus de solubilidade, isto é, levemente, parcialmente, muito e assim por diante. Diferentemente da solubilidade, a miscibilidade não tem nenhum grau — um par de líquidos é miscível ou não.

10.2 Prevendo o comportamento de solubilidade

Um objetivo importante desta seção é explicar como prever se uma substância será solúvel em determinado solvente. Isso nem sempre é fácil, até mesmo para um químico experiente. Entretanto, algumas diretrizes vão ajudá-lo a dar um bom palpite sobre a solubilidade de um composto em um solvente específico. Ao discutirmos essas diretrizes, é útil separar em duas categorias os tipos de soluções que analisaremos: soluções nas quais o solvente e o soluto são covalentes (moleculares) e soluções iônicas, nas quais o soluto se ioniza e se dissocia.

A. Soluções nas quais o solvente e o soluto são moleculares

Uma generalização útil na previsão da solubilidade é a regra amplamente utilizada, que afirma "igual dissolve igual". Essa regra é mais comumente aplicada a compostos polares e apolares. De acordo com ela, um solvente polar dissolverá compostos polares (ou iônicos) e um solvente apolar dissolverá compostos apolares.

A razão para esse comportamento envolve a natureza das forças de atração intermoleculares. Embora não estejamos tratando da natureza dessas forças, é importante saber como são chamadas. A força de atração entre moléculas polares é chamada *interação dipolo-dipolo*; entre moléculas apolares, as forças de atração são chamadas *forças de London* ou de *dispersão*. Em ambos os casos, as forças atrativas podem ocorrer entre moléculas do mesmo composto ou de diferentes compostos. Consulte um livro-texto para obter mais informações sobre essas forças.

Para aplicar a regra "igual dissolve igual", primeiro, é necessário determinar se uma substância é polar ou apolar. A polaridade de um composto depende de ambas as polaridades das ligações individuais e do formato da molécula. Para a maioria dos compostos orgânicos, avaliar esses fatores pode se tornar muito complicado em virtude da complexidade das moléculas. Porém, é possível fazer algumas previsões razoáveis apenas observando os tipos de átomos que um composto possui. À medida que você lê as seguintes diretrizes, é importante compreender que, apesar de frequentemente descrevermos compostos como polares ou apolares, a polaridade é uma questão de grau, variando de apolar para altamente polar.

Diretrizes para a previsão de polaridade e solubilidade

1. Todos os hidrocarbonetos são apolares.

Exemplos:



Hexano

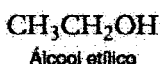


Benzeno

Hidrocarbonetos como o benzeno são ligeiramente mais polares que o hexano por causa de suas ligações pi (π), que permitem a existência de forças de London mais atrativas.

2. Compostos que têm os elementos oxigênio ou nitrogênio eletronegativos são polares.

Exemplos:



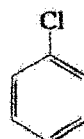
A polaridade desses compostos depende da presença de ligações polares C—O, C=O, OH, NH e CN. Os compostos mais polares são capazes de formar ligações de hidrogênio (veja a Diretriz 6) e de ter ligações NH ou OH. Embora todos esses compostos sejam polares, o grau de polaridade varia de levemente polar até altamente polar. Isso se deve ao efeito do formato da molécula sobre a polaridade e do tamanho da cadeia carbônica, e também de o composto ser capaz de formar ligações de hidrogênio.

3. A presença de átomos de halogênio, mesmo com suas eletronegatividades relativamente altas, não altera a polaridade de um composto orgânico de maneira significativa. Portanto, esses compostos são apenas levemente polares. As polaridades desses compostos são mais similares às dos hidrocarbonetos, que são apolares, do que às da água, que é altamente polar.

Exemplos:



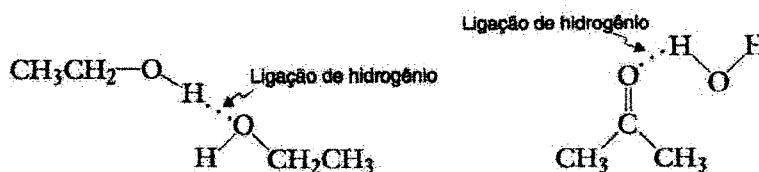
Cloreto de metileno (diclorometano)



Clorobenzeno

4. Ao comparar compostos orgânicos dentro da mesma família, observe que adicionar átomos de carbono à cadeia diminui a polaridade. Por exemplo, o álcool metílico (CH_3OH) é mais polar que o álcool propílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). A razão para isso é que hidrocarbonetos são apolares, e aumentar o comprimento da cadeia carbônica torna o composto mais semelhante ao hidrocarboneto.
5. Compostos que contêm quatro carbonos ou menos e que também contêm oxigênio ou nitrogênio são frequentemente solúveis em água. Praticamente qualquer grupo funcional contendo esses elementos levará à solubilidade em água para compostos com baixo peso molecular (até C_4). Compostos tendo cinco ou seis carbonos e contendo um desses elementos geralmente são insolúveis em água ou têm solubilidade limitada.

6. Como mencionamos anteriormente, a força de atração entre moléculas polares é a interação dipolo-dipolo. Um caso especial de interação dipolo-dipolo é a ligação de hidrogênio, que é possível quando um composto tem um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de nitrogênio, oxigênio ou flúor. A ligação é formada pela atração entre esse átomo de hidrogênio e um átomo de nitrogênio, oxigênio ou flúor em outra molécula. A ligação de hidrogênio pode ocorrer entre duas moléculas do mesmo composto ou entre moléculas de diferentes compostos:



A ligação de hidrogênio é o tipo mais forte de interação dipolo-dipolo. Quando é possível a ligação de hidrogênio entre soluto e solvente, a solubilidade é maior do que se poderia esperar para compostos de polaridade similar, que não sejam capazes de formar ligações de hidrogênio. A ligação de hidrogênio é muito importante no laboratório de química orgânica, e você deverá ficar alerta quanto a situações nas quais ela pode ocorrer.

7. Outro fator que pode afetar a solubilidade é o grau de ramificação da cadeia alquílica de um composto. A ramificação da cadeia alquílica de um composto diminui as forças intermoleculares entre as moléculas. Em geral, isso se reflete em uma solubilidade maior em água para o composto ramificado do que para o composto correspondente de cadeia linear. Isso ocorre simplesmente porque as moléculas dos compostos ramificados são separadas mais facilmente umas das outras.
8. A regra de solubilidade (“igual dissolve igual”) pode ser aplicada a compostos orgânicos que pertencem à mesma família. Por exemplo, 1-octanol (um álcool) é solúvel no solvente álcool etílico. A maioria dos compostos dentro da mesma família tem polaridade similar. Todavia, essa generalização pode não se aplicar se houver uma diferença significativa de tamanho entre os dois compostos. Por exemplo, o colesterol, um álcool com massa molecular (MM) 386,64, é apenas ligeiramente solúvel em metanol (MM 32,04). A grande porção hidrocarboneto do colesterol anula o fato de que eles pertencem à mesma família.
9. Quase todos os compostos orgânicos que estão na forma iônica são solúveis em água (veja a seção B, a seguir – Soluções nas quais o soluto se ioniza e se dissocia).
10. A estabilidade do retículo cristalino também afeta a solubilidade. Se os outros fatores forem iguais, quanto mais elevado é o ponto de fusão (mais estável o cristal), menos solúvel é o composto. Por exemplo, o ácido *p*-nitrobenzoico (pf 242 °C) é menos solúvel em uma quantidade fixa de etanol do que os isômeros *orto* (pf 147 °C) e *meta* (pf 141 °C) por um fator de 10.

Você pode verificar sua compreensão de algumas dessas diretrizes estudando a lista apresentada na Tabela 10.1, que é mostrada em ordem de polaridade crescente. As estruturas desses compostos foram dadas anteriormente.

Essa lista pode ser utilizada para fazer algumas previsões sobre solubilidade, com base na regra “igual dissolve igual”. As substâncias que estão próximas umas das outras nessa lista terão polaridades similares. Assim, pode-se esperar que o hexano seja solúvel em cloro de metileno, mas não em água. A acetona deve ser solúvel em álcool etílico. Por outro lado, você poderia prever que o álcool etílico será insolúvel em hexano. Todavia, o álcool etílico é solúvel em hexano porque ele é um pouco menos polar que o álcool metílico ou a água. Esse último exemplo mostra que é preciso ter cuidado ao utilizar as diretrizes sobre polaridade para prever solubilidades. Por fim, testes de solubilidade devem ser realizados para confirmar as previsões, até que se ganhe mais experiência.

TABELA 10.1 ■ Compostos em ordem crescente de polaridade

Polaridade crescente	
4	Hidrocarbonetos alifáticos Hexano (apolar)
4	Hidrocarbonetos aromáticos (ligações π) Benzeno (apolar)
4	Halocarbonos Cloro de metileno (ligeiramente polar)
4	Compostos com ligações polares Éter dietílico (ligeiramente polar) Acetato de etila (polaridade intermediária) Acetona (polaridade intermediária)
4	Compostos com ligações polares e ligações de hidrogênio Álcool etílico (polaridade intermediária) Álcool metílico (polaridade intermediária) Água (altamente polar)

A tendência em polaridades, mostrada na Tabela 10.1, pode ser expandida incluindo-se mais famílias orgânicas. A lista na Tabela 10.2 fornece uma ordem crescente aproximada para a polaridade de grupos funcionais orgânicos. Pode parecer que existem algumas discrepâncias entre as informações nessas duas tabelas. O motivo é que a Tabela 10.1 apresenta informações sobre compostos específicos, ao passo que a tendência mostrada na Tabela 10.2 está relacionada a importantes famílias orgânicas, e é aproximada.

TABELA 10.2 ■ Solventes em ordem crescente de polaridade

Polaridade crescente (aproximada)	
	RH Alcanos (hexano, éter de petróleo)
	ArH Aromáticos (benzeno, tolueno)
	ROR Éteres (éter dietílico)
	RX Haletos ($\text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{CCl}_4$)
	RCOOR Ésteres (acetato de etila)
	RCOR Aldeídos, cetonas (acetona)
	RNH_2 Aminas (trietilamina, piridina)
	ROH Álcoois (metanol, etanol)
	RCONH_2 Amidos (N,N-dimetilformamida)
	RCOOH Ácidos orgânicos (ácido acético)
	H_2O Água