

LAB T2. MISCIBILIDADE E SOLUBILIDADE

Objetivos:

1- Perceber os conceitos de **miscibilidade e solubilidade**

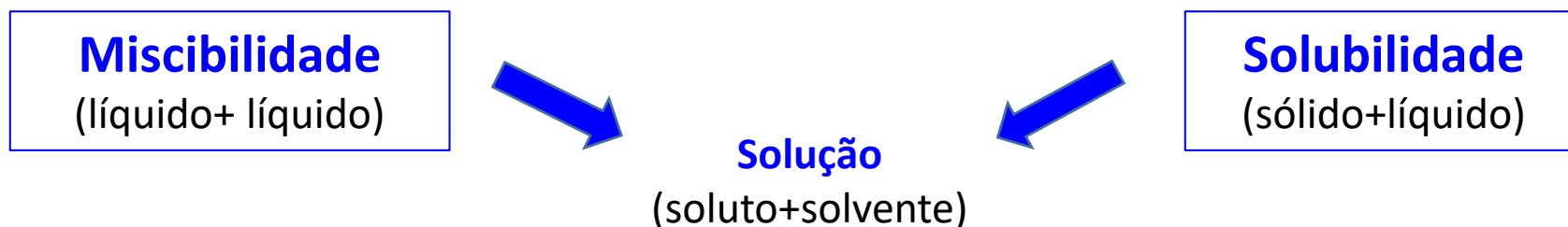
Relacionar as propriedades físicas com a estrutura eletrónica, geometria molecular e características dos grupos funcionais das moléculas

2- Fazer um estudo experimental das **forças intermoleculares (FIM)**

Identificar as diferentes forças intermoleculares (ligações de van der Waals, pontes de hidrogénio)

3- Analisar a **termodinâmica da dissolução** molecular

Prever a espontaneidade do processo de dissolução

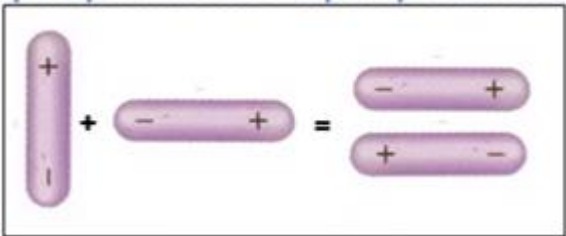


Forças intermoleculares

Forças van der Waals

Keesom

dipolo permanente - dipolo permanente

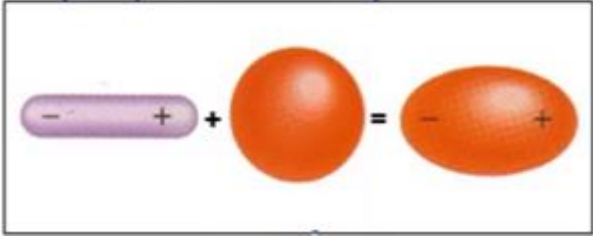


polar-polar

$$E_s = -\frac{2}{3} \frac{1}{r^3} \frac{\mu_1 \mu_2}{kT}$$

Debye

dipolo permanente - dipolo induzido

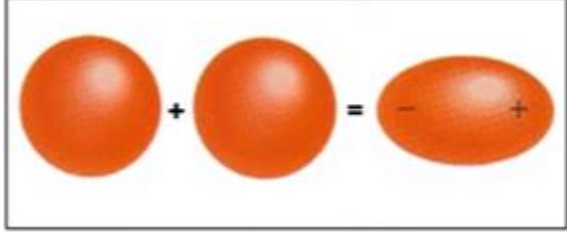


polar-apolar

$$E_p = -\frac{\alpha_2 \mu_1}{r^3}$$

London

dipolo instantâneo - dipolo induzido



todas moléculas

$$E_i = -\frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

r = distância intermolecular

μ = momento dipolar

Depende da diferença de electronegatividades entre átomos da molécula

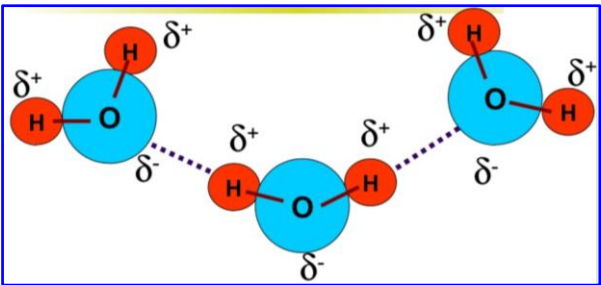
T = temperatura

α = polarizabilidade

Depende do tamanho da nuvem electrónica (n° electrões) da molécula

(capacidade de distorção da nuvem electrónica)

Pontes de Hidrogénio (PH):



N-H...X

O-H...X

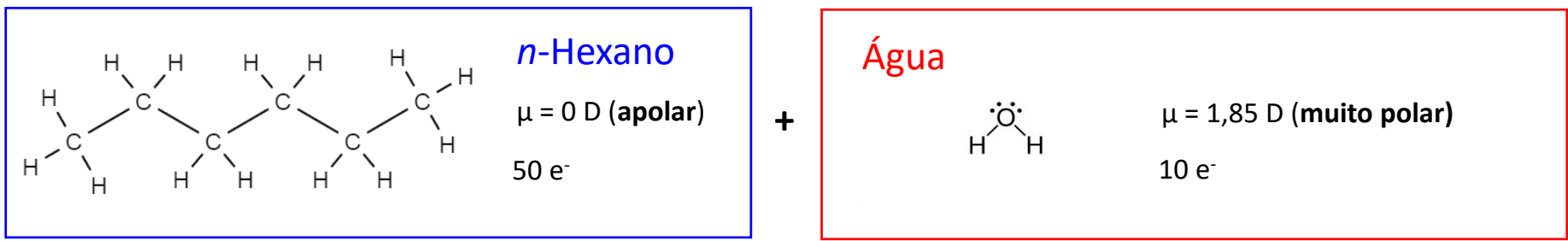
F-H...X

(X = N, O, F)

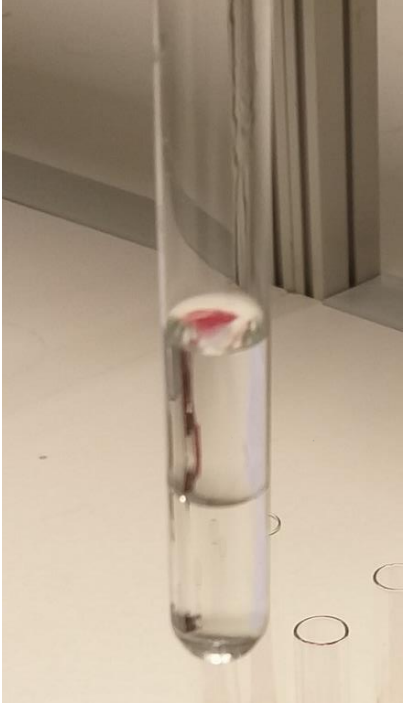
PH >> Forças van der Waals

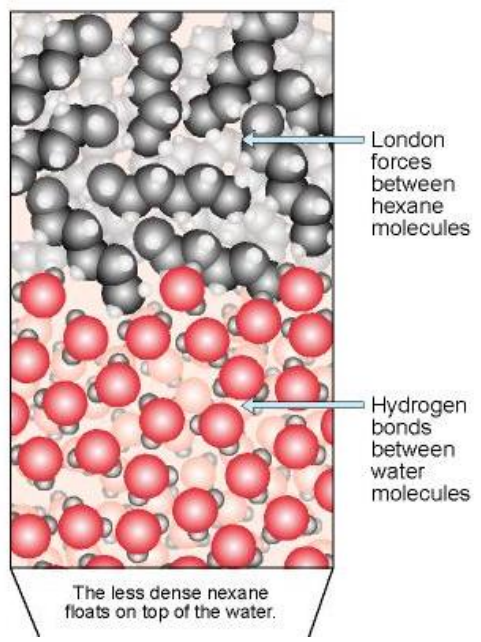
Previsão de Miscibilidade (análise de interações intermoleculares)

Exemplo:



Polaridade: depende da diferença de eletronegatividade entre os átomos e da geometria molecular





	K	D	L	PH
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ / <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	N	N	S+++	N
H ₂ O/ H ₂ O	S	S	S+	S
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ / H ₂ O	N	S	S++	N
	≠	≠	=	≠

Conclusão: forças diferentes → **imiscíveis**

Imiscível ≠ ≠ = ≠ (Forças ≠s)

Miscível = = = = (Forças =s)

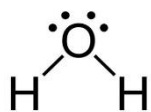
Parcialmente **M**iscível = = = ≠

Solventes

Apolares	μ pequeno/nulo	lig. entre átomos com mm eletronegatividade	Sem PH
Polares	μ elevado	lig. entre átomos com \neq s eletronegatividades	Com PH

Líquidos conhecidos

Água

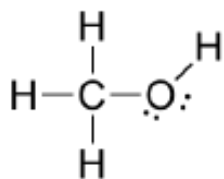


$\mu = 1,85$ D (muito polar)

$10e^-$

K D L PH
S S S S

Metanol

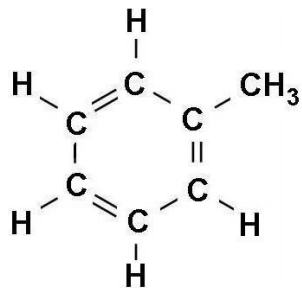


$\mu = 1,7$ D (polar)

$18e^-$

K D L PH
S S S S

Tolueno



$\mu = 0,36$ D (apolar)

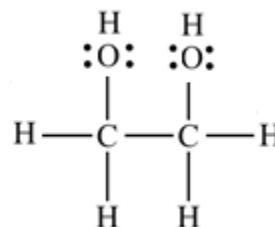
$50e^-$

K D L PH
N N S N

Aumento de polaridade

Líquidos “mistério” (X, Y, Z)

Etilenoglicol

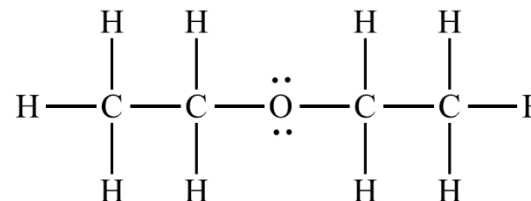


$\mu = 2,4$ D (polar)

$34e^-$

K D L PH
S S S S

Éter dietílico

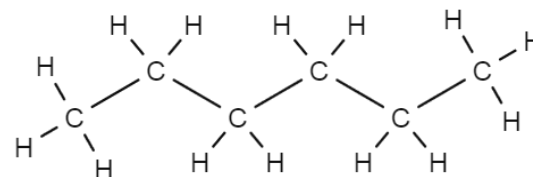


$\mu = 1,15$ D (apolar/polar)

$42e^-$

K D L PH
S S S N

n-Hexano



$\mu = 0$ D (apolar)

$50e^-$

K D L PH
N N S N

Quais os líquidos “mistério” (X, Y, Z)?

Registo das observações experimentais

	X	Y	Z
Água (H ₂ O)			
Metanol (MeOH)			
Tolueno (C ₆ H ₅ CH ₃)			

I Imiscível

M Miscível

PM Parcialmente
Miscível

Previsões teóricas

Grupo 1: X/água, X/metanol, X/tolueno

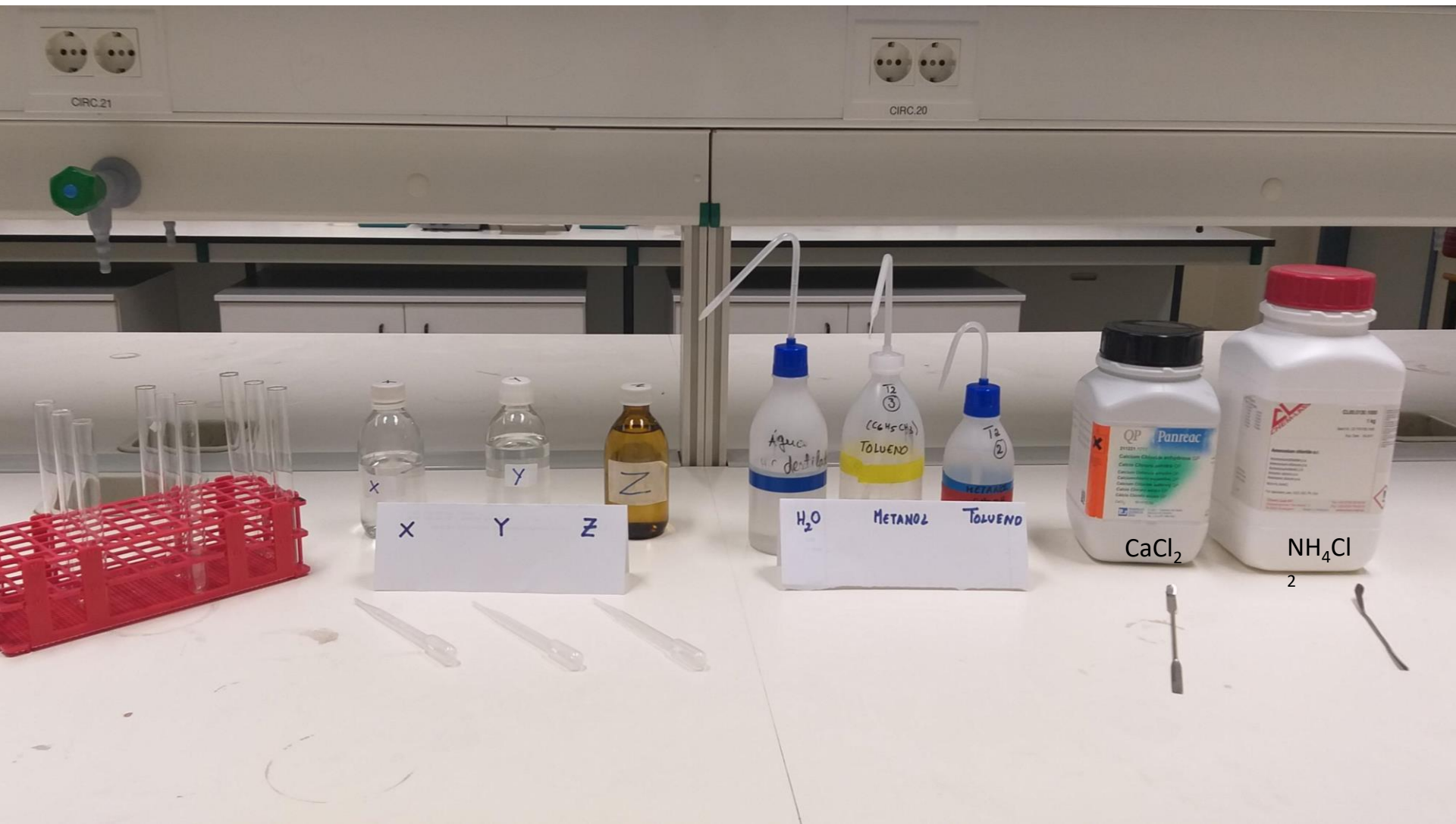
Grupo 2: Y/água, Y/metanol, Y/tolueno

Grupos 3 e 4: Z/água, Z/metanol, Z/tolueno

Tabela de Miscibilidade

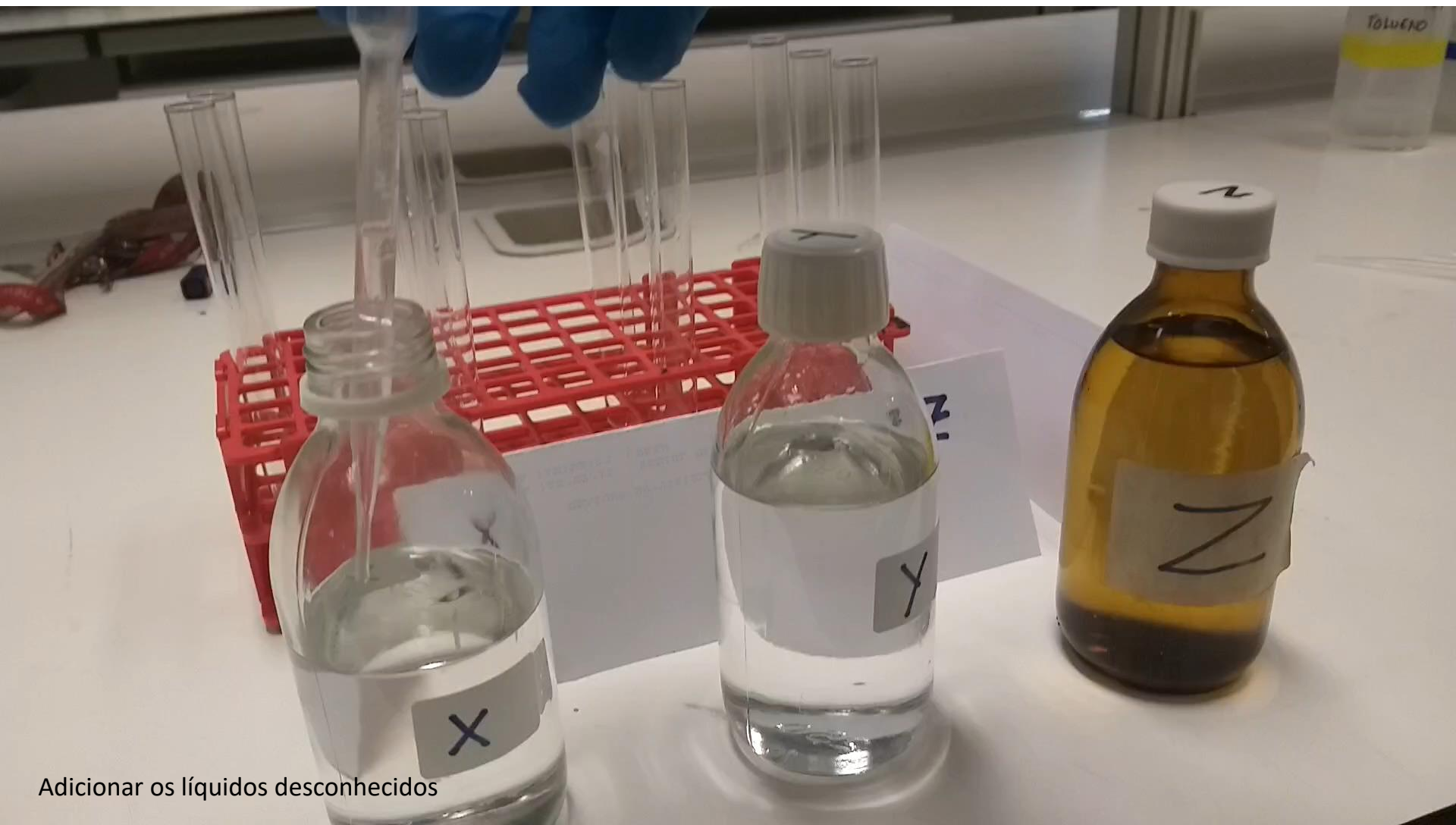
	K	D	L	PH
X/X				
água/água				
X/água				
Conclusão:				

Material e reagentes

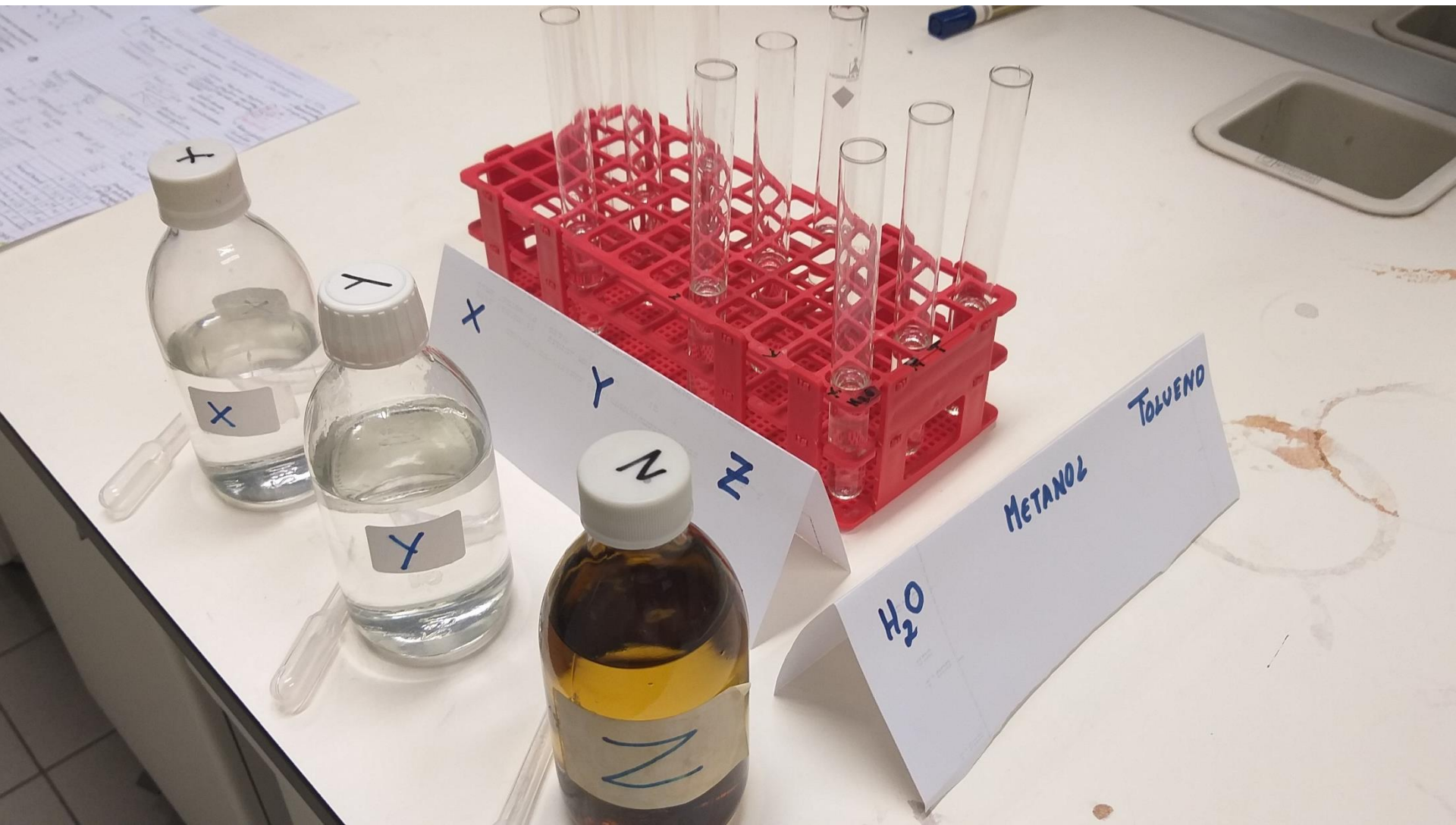




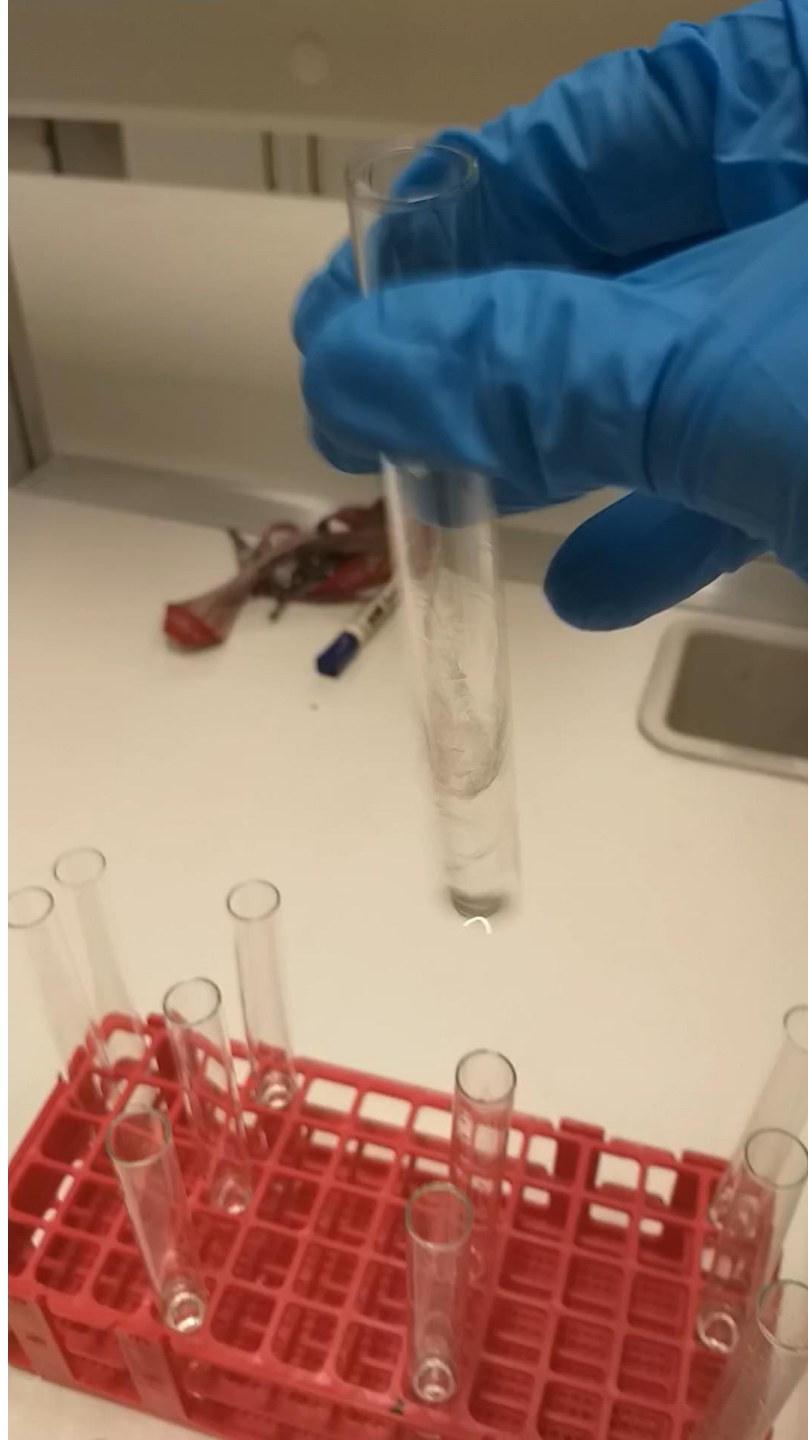
Colocar nos tubos os líquidos conhecidos



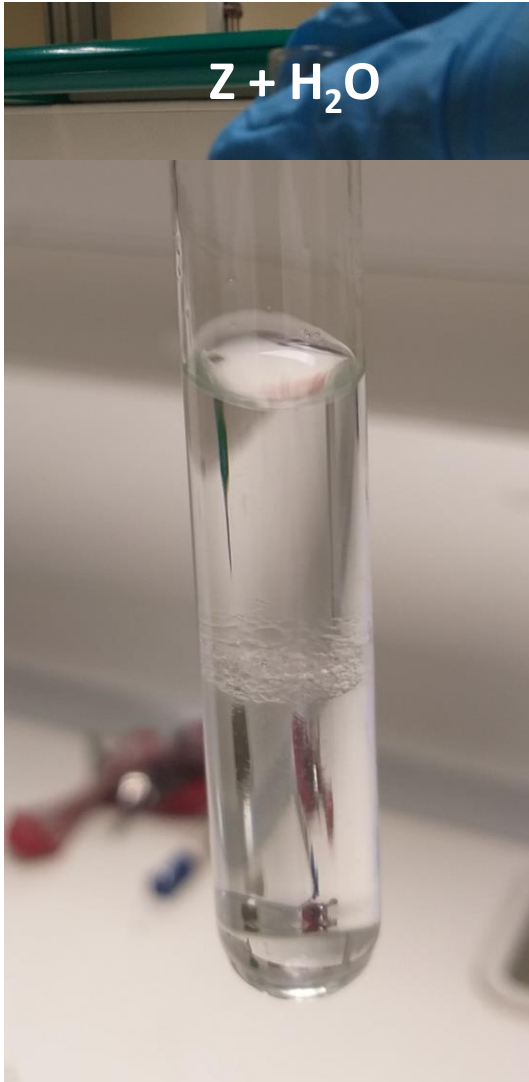
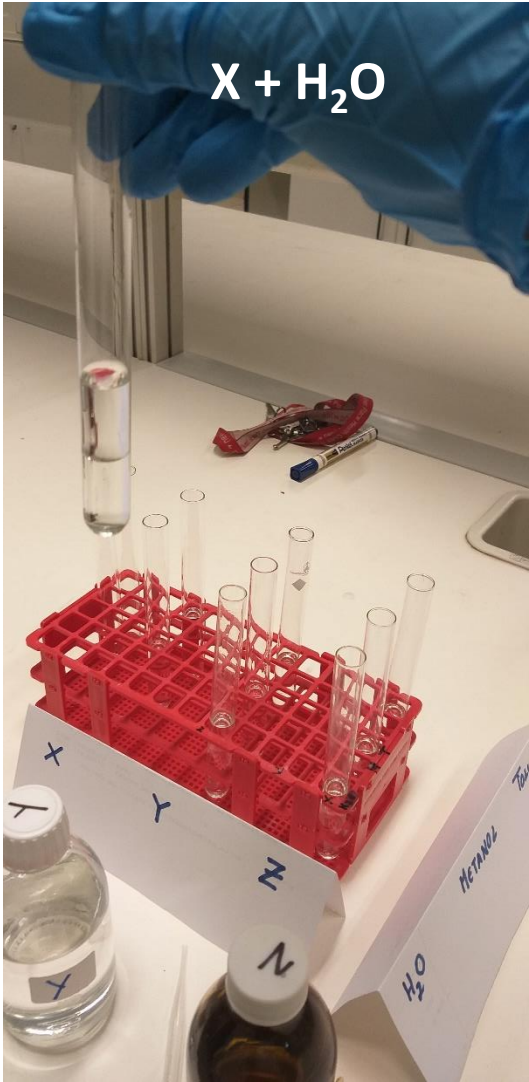
Adicionar os líquidos desconhecidos



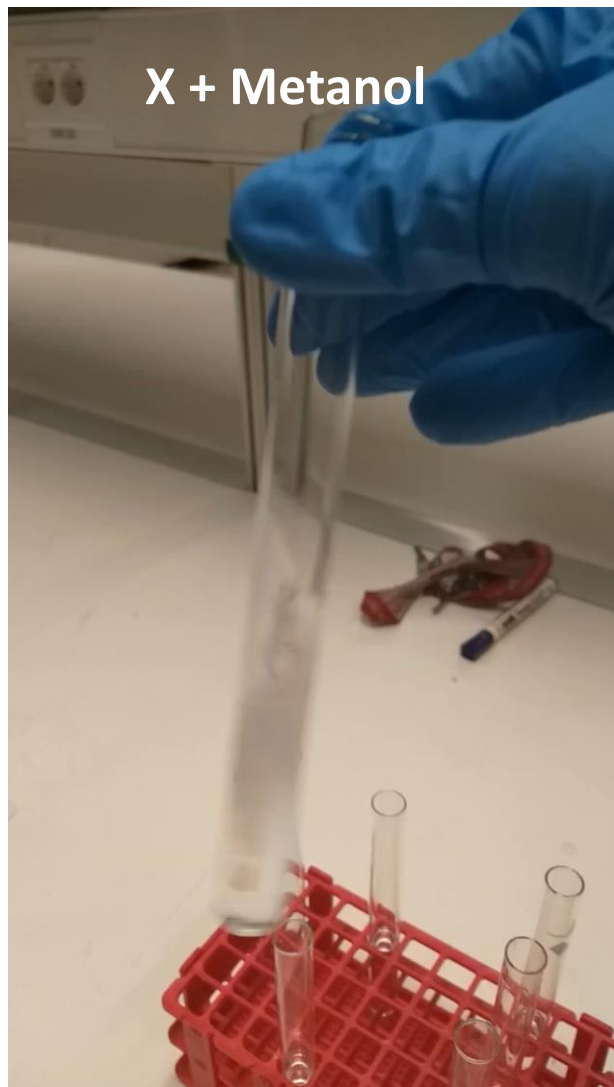
Agitar vigorosamente cada um dos tubos



Registrar
observações



X + Metanol



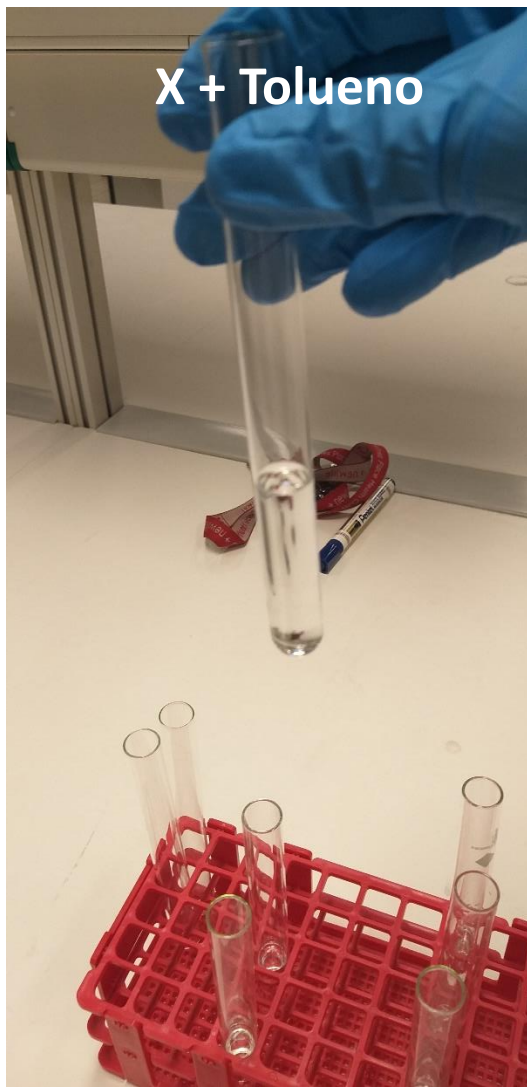
Y + Metanol



Z + Metanol



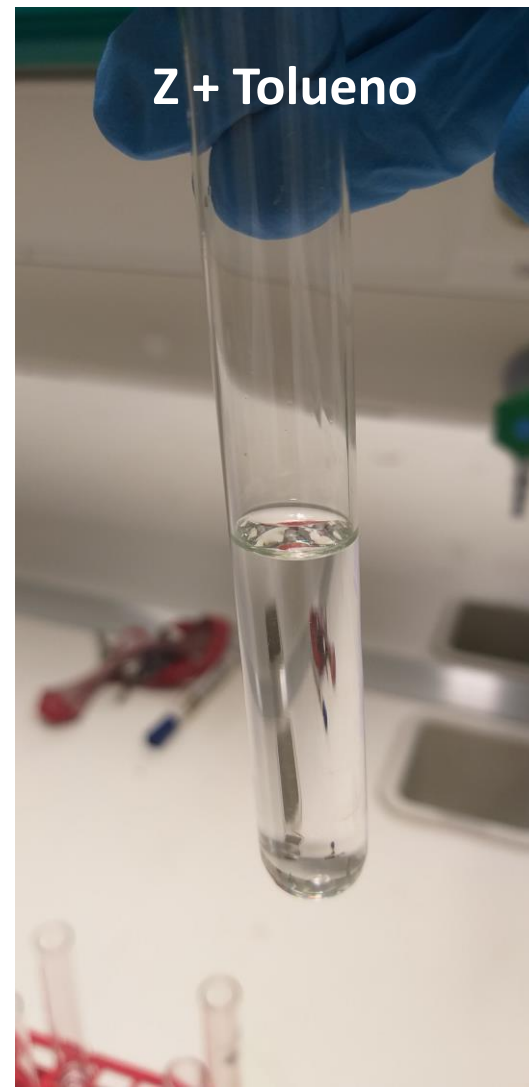
X + Tolueno



Y + Tolueno



Z + Tolueno



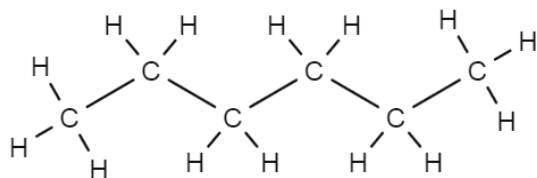
Quais os líquidos “mistério” (X, Y, Z)?

Registo das observações experimentais

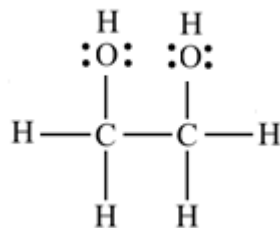
	X	Y	Z
Água (H ₂ O)	I	M	PM
Metanol (MeOH)	PM/I	M	M
Tolueno (C ₆ H ₅ CH ₃)	M	PM/I	M



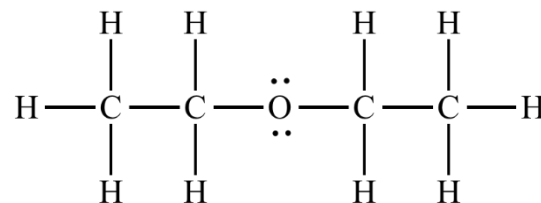
n-Hexano



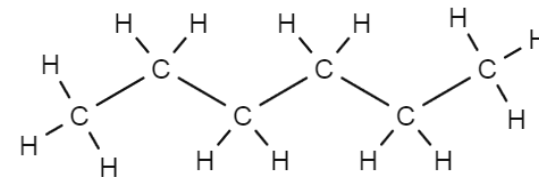
Etilenoglicol



Éter dietílico



Miscibilidade para X: *n*-hexano (grupo 1)



	K	D	L	PH
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	N	N	S+++	N
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	S	S	S+	S
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{H}_2\text{O}$	N	S	S++	N

Conclusão: forças semelhantes/diferentes? $\neq \neq \neq$
 líquidos miscíveis/imiscíveis/parcialmente miscíveis? I

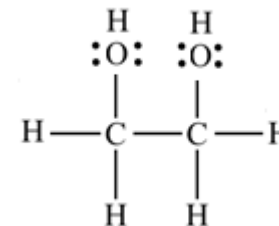
	K	D	L	PH
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	N	N	S+++	N
MeOH/MeOH	S	S	S+	S
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{MeOH}$	N	S	S++	N

Conclusão: forças semelhantes/diferentes? $\neq \neq \neq$
 líquidos miscíveis/imiscíveis/parcialmente miscíveis? I

	K	D	L	PH
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	N	N	S+++	N
Tolueno/Tolueno	N	N	S+++	N
$n\text{-C}_6\text{H}_{14}/\text{Tolueno}$	N	N	S+++	N

Conclusão: forças semelhantes/diferentes? $====$
 líquidos miscíveis/imiscíveis/parcialmente miscíveis? M

Miscibilidade para Y: *etilenoglicol* (grupo 2)



	K	D	L	PH
Et.glicol/Et.glicol	S	S	S+++	S
H ₂ O/H ₂ O	S	S	S+	S
Et.glicol/H ₂ O	S	S	S++	S

Conclusão: forças semelhantes/diferentes? ====

líquidos miscíveis/imiscíveis/parcialmente miscíveis? M

	K	D	L	PH
Et.glicol/Et.glicol	S	S	S+++	S
MeOH/MeOH	S	S	S+	S
Et.glicol/MeOH	S	S	S++	S

Conclusão: forças semelhantes/diferentes? ====

líquidos miscíveis/imiscíveis/parcialmente miscíveis? M

	K	D	L	PH
Et.glicol/Et.glicol	S	S	S+	S
Tolueno/Tolueno	N	N	S+++	N
Et.glicol/Tolueno	N	S	S++	N

Conclusão: forças semelhantes/diferentes? ~~===~~

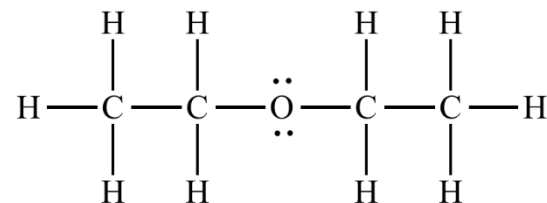
líquidos miscíveis/imiscíveis/parcialmente miscíveis? I

Miscibilidade para Z: éter dietílico (grupos 3, 4)

	K	D	L	PH
Et ₂ O/Et ₂ O	S	S	S+++	N
H ₂ O/H ₂ O	S	S	S+	S
Et ₂ O/H ₂ O	S	S	S++	S

Conclusão: forças semelhantes/diferentes? ===≠

líquidos miscíveis/imiscíveis/parcialmente miscíveis? PM



Zona apolar volumosa

Polaridade intermédia

M: Polaridades intermédias

	K	D	L	PH
Et ₂ O/Et ₂ O	S	S	S+++	N
MeOH/MeOH	S	S	S+	S
Et ₂ O/MeOH	S	S	S++	S

Conclusão: forças semelhantes/diferentes? ===≠

líquidos miscíveis/imiscíveis/parcialmente miscíveis? PM

	K	D	L	PH
Et ₂ O/Et ₂ O	S	S	S+	N
Tolueno/Tolueno	N	N	S+++	N
Et ₂ O/Tolueno	N	S	S++	N

Conclusão: forças semelhantes/diferentes? ≠==

líquidos miscíveis/imiscíveis/parcialmente miscíveis? PM

M: Zona apolar volumosa

Solubilidade

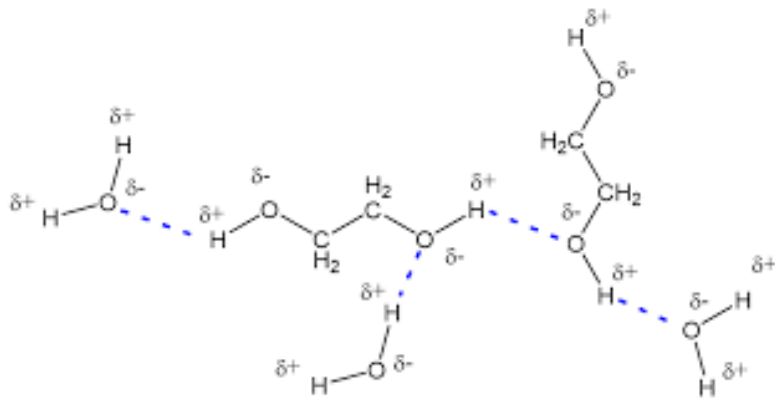
(sólido+líquido)

Solutos

Compostos Moleculares

As moléculas mantêm a sua individualidade (identidade) química

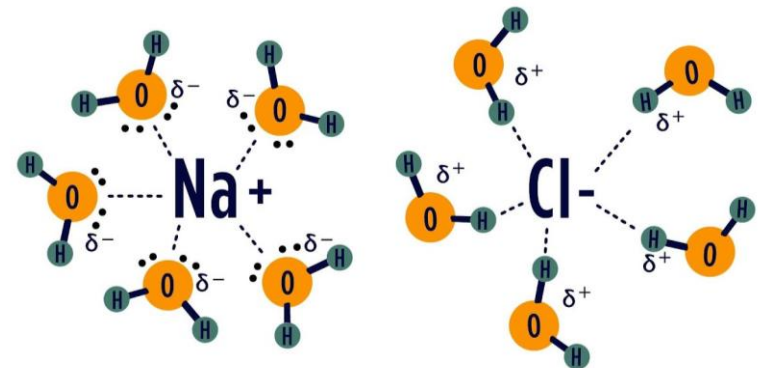
Ex. *sacarose*, etilenoglicol



Compostos Iônicos

Dissociam-se nos seus iões em solventes polares (H_2O); solvatação dos iões pelos dipolos elétricos do solvente

Ex. NaCl , NH_4Cl , CaCl_2



Termodinâmica da dissolução (A+B)

No processo de dissolução:

- | | | |
|----------------|--|---|
| $\Delta H > 0$ | | 1. Quebra de ligações A-A: consome E |
| $\Delta H < 0$ | | 2. Quebra de ligações B-B: consome E |
| | | 3. Formação de ligações A-B: liberta E |

Critério energético (entálpico)

FIM A-A, B-B < A-B

Libertação de energia em termos globais

$\Delta H_{\text{dissol.}} < 0$, exotérmico → **Favorece dissolução**

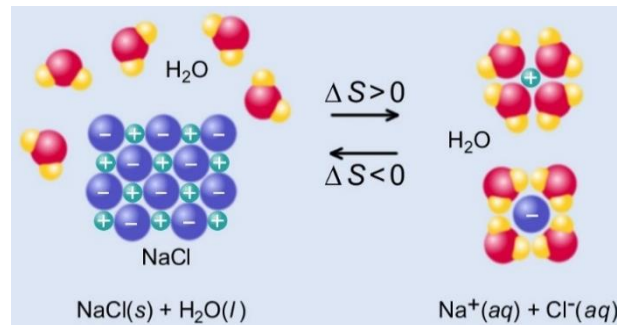
FIM A-A, B-B > A-B

Consumo de energia em termos globais

$\Delta H_{\text{dissol.}} > 0$, endotérmico → **Não é favorável à dissolução**

Critério entrópico

Entropia: grau de desordem



A entropia de dissolução é tipicamente positiva → **Favorece dissolução**

Critério absoluto (entálpico + entrópico)

$$\Delta G_{\text{dissol.}} = \Delta H_{\text{dissol.}} - T\Delta S_{\text{dissol.}}$$

-/+ +

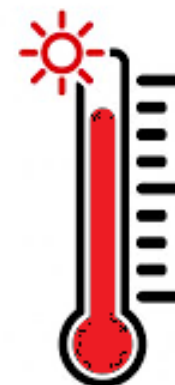
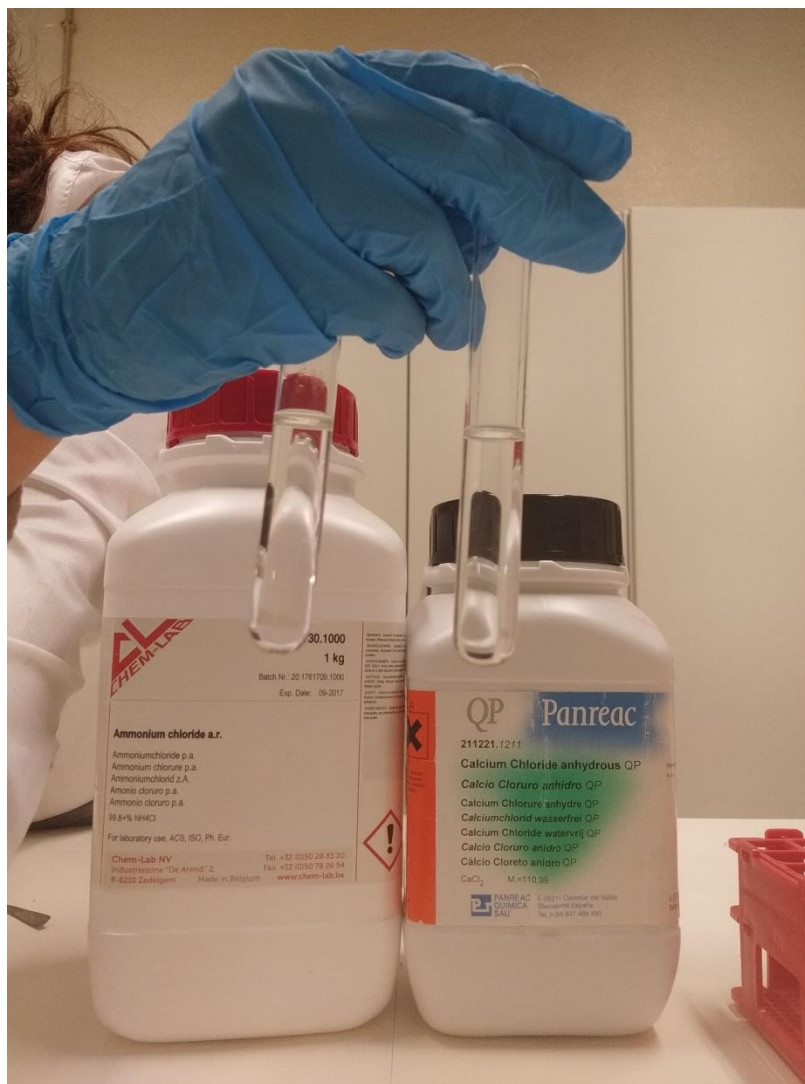
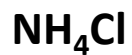
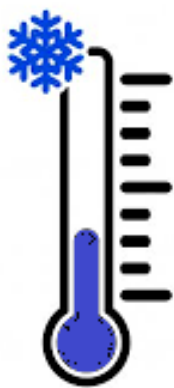
Energia de Gibbs ($\Delta G < 0$ → **Espontâneo**)

$T\Delta S_{\text{dissol.}} > \Delta H_{\text{dissol.}}$ → **espontâneo**

$T\Delta S_{\text{dissol.}} < \Delta H_{\text{dissol.}}$ → **não-espontâneo**

Testes de solubilidade





$$\Delta G_{\text{dissol.}} = \Delta H_{\text{dissol.}} - T\Delta S_{\text{dissol.}}$$

+

+

- espontâneo

$$(T\Delta S_{\text{dissol.}} > \Delta H_{\text{dissol.}})$$

$$\Delta G_{\text{dissol.}} = \Delta H_{\text{dissol.}} - T\Delta S_{\text{dissol.}}$$

-

+

- espontâneo