

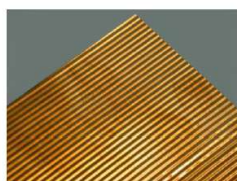
1. Definiciones
2. Expresiones de la concentración de una disolución
3. Disoluciones ideales: Ley de Raoult y Ley de Henry
4. Propiedades coligativas



Tema 6: Disoluciones



DEFINICIÓN: MEZCLA HOMOGÉNEA FORMADA POR MÁS DE UN COMPONENTE SEPARABLES MEDIANTE MÉTODOS FÍSICOS



- Dependiendo de la naturaleza de la fase:

Sólida

Líquida

Gaseosa

- Dependiendo del número de componentes:

- * Binaria
- * Ternaria
- * Cuaternaria

Disolvente: Componente que está presente en mayor cantidad o que determina el estado de la materia en la que existe una disolución.

Solutos: Los restantes componentes.



- Dependiendo del disolvente: { Acuosas
No acuosas

- Dependiendo del estado del soluto:

Soluto sólido



Soluto líquido



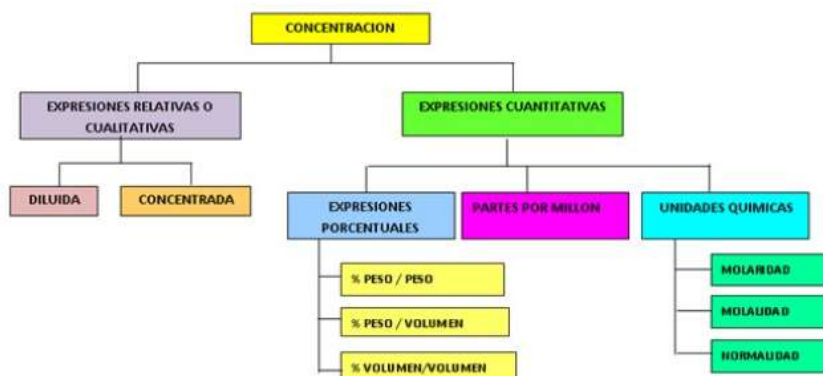
Soluto gaseoso

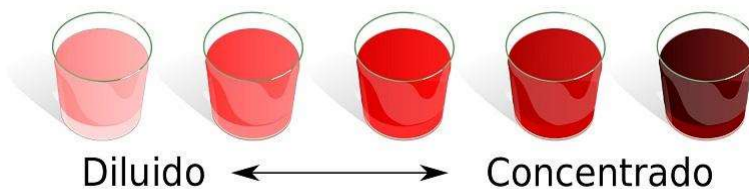


- Dependiendo de la naturaleza del soluto: { Electrolíticas: soluto se disocia en iones (ej. sal)
(conducen la corriente eléctrica)
No electrolíticas: soluto no se disocia en iones (ej. azúcar)
(no conducen la corriente eléctrica)



La descripción de una disolución implica conocer sus componentes y sus cantidades relativas → **concentración**.





Soluto sin disolver \rightleftharpoons Soluto disuelto



UNIDADES DE CONCENTRACIÓN

• Fracción molar (x)

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{Tot}}} \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Representa el tanto por uno en moles de } i \\ \bullet \text{ Adimensional} \\ \bullet 0 \leq x_i \leq 1 \quad ; \quad \sum_i x_i = 1 \end{array} \right.$$

• Molalidad (m)

$$m_i = \frac{n_i}{\text{kg disolvente}} \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Unidades: mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (molal, } m) \\ \bullet \text{ Ventaja: No varía con } T \end{array} \right.$$



• Molaridad (M)

$$M_i = \frac{n_i}{L \text{ disolución}}$$

- Unidades: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (molar, M)
- Desventaja: Varía con T
- Ventaja: Facilidad para medir V

• Normalidad (M)

$$N_i = \frac{\text{equivalentes (i)}}{L \text{ disolución}}$$

- Unidades: $\text{equiv} \cdot \text{L}^{-1}$ (normal, N)
- Desventaja: depende de la reacción
- Uso no recomendado

equivalentes (i) = $n_i \cdot \text{valencia}$
 ↗ Protones transferidos en rcc. ácido-base
 ↘ Electrones transferidos en rcc. redox

• Porcentaje en peso (% p/p)

$$\% \text{ peso} = \frac{\text{masa soluto}}{\text{masa disolución}} \cdot 100$$

Partes por millón (ppm)

$$\text{ppm} = \frac{\text{masa soluto}}{\text{masa disolución}} \cdot 10^6$$



DILUCIÓN

Proceso mediante el cual se añade agua a una disolución para que aumente su volumen y disminuya la concentración del soluto.

Una muestra de una solución de concentración conocida se puede diluir con agua para preparar una solución con una concentración menor que la concentración de la solución original.

Cuando la disolución se diluye:

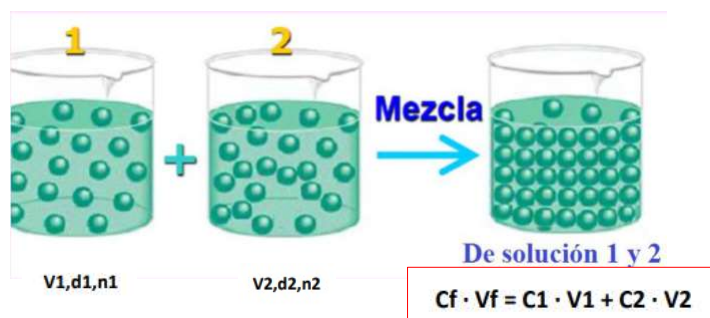
- 1) el volumen aumenta
- 2) la concentración disminuye
- 3) la cantidad de soluto permanece constante

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$





Mezcla de dos disoluciones que contienen el mismo soluto



| Aditivas | No aditivas |
|---|----------------------------------|
| Masa de cada componente y masa total, moles | Concentración, densidad, volumen |



DISOLUCIONES IDEALES

Estudio de los gases: Fácil gracias al **modelo del gas ideal**.

- Modelo sencillo para predecir su comportamiento.
- Referente para el estudio de gases reales.

1) Descripción fenomenológica: $PV = nRT$

2) Descripción molecular:

- Moléculas puntuales (V despreciable).
- No existen interacciones intermoleculares entre ellas.

¿No podríamos disponer de un modelo análogo para disoluciones?

¡ Sí !



1) Descripción molecular

Disolución en la cual las moléculas de las distintas especies son tan semejantes unas a otras que las moléculas de uno de los componentes pueden sustituir a las del otro sin que se produzca una variación de la estructura espacial de la disolución ni de la energía de las interacciones intermoleculares presentes en la misma.

2) Descripción fenomenológica

Ley de Raoult

$$P_i = x_i^L P_i^*$$

Presión de vapor
del líquido i puro

Presión parcial de i en el vapor
en equilibrio con la disolución

Fracción molar
de i en la
disolución líquida



François Marie Raoult
(1830-1901)



Muchas disoluciones se desvían bastante del modelo de disolución ideal.
Por ello resulta útil definir otro modelo:

Ley de Henry

1) Descripción molecular

Disolución en la cual las moléculas de soluto prácticamente sólo interaccionan con moléculas de disolvente.

Es el límite cuando $x^L(\text{disolvente}) \rightarrow 1$ y $x^L(\text{solutos}) \rightarrow 0$

(Sólo aplicable a disoluciones no electrolíticas)



2) Descripción fenomenológica

- El disolvente obedece la ley de Raoult: $P_i = x_i^L P_i^*$
- El soluto obedece la ley de Henry: $P_i = k_i x_i^L$

Constante de la ley de Henry
(unidades de P)



William Henry
(1775-1836)

En condiciones de dilución
suficientemente elevada,
todas las disoluciones no electrolíticas
pasan a ser
disoluciones diluidas ideales.

1803: Estudio de la solubilidad de gases en líquidos a distintas presiones: Ley de Henry.



La formación de una disolución tiene consecuencias sobre
una serie de propiedades: **propiedades coligativas.**



Propiedades que dependen únicamente de la cantidad
(concentración) de soluto añadida (moles o moléculas
de soluto), pero no de su naturaleza (de qué soluto sea).

1. Disminución de la presión de vapor
2. Aumento de la temperatura de ebullición
3. Descenso de la temperatura de fusión/congelación
4. Presión osmótica

Estudiaremos disoluciones diluidas ideales (no electrolíticas)
formadas por un disolvente volátil (1) y un soluto no volátil (2).



Como el soluto es no volátil, la presión del vapor de la disolución (P) corresponderá a la presión de vapor del disolvente (P_1).

$$P = P_1 = x_1^L \cdot P_1^*$$

(pues el disolvente obedece la ley de Raoult)

Como $x_1^L < 1 \rightarrow P < P_1^*$



La presión de vapor de la disolución es menor que la del disolvente puro.

¿Cuánto disminuye la presión de vapor al formarse la disolución?

$$\Delta P = P_1^* - P_1 = P_1^* - x_1^L \cdot P_1^* = P_1^*(1 - x_1^L) = P_1^* \cdot x_2^L$$

Aplicación: determinación de pesos moleculares.



AUMENTO EBULLOSCÓPICO

Consecuencia de la disminución de la presión de vapor



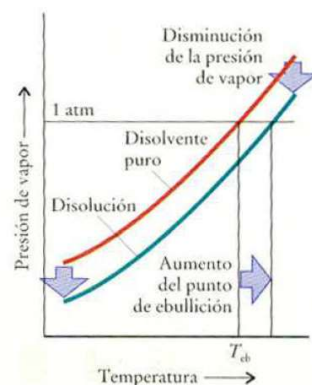
la temperatura de ebullición de la disolución es mayor que la del disolvente puro.

¿Cuánto? $\Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}^* = k_{eb} \cdot m$

Constante
ebulloscópica

- Propiedad del disolvente (no depende del soluto)
- Unidades: $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$

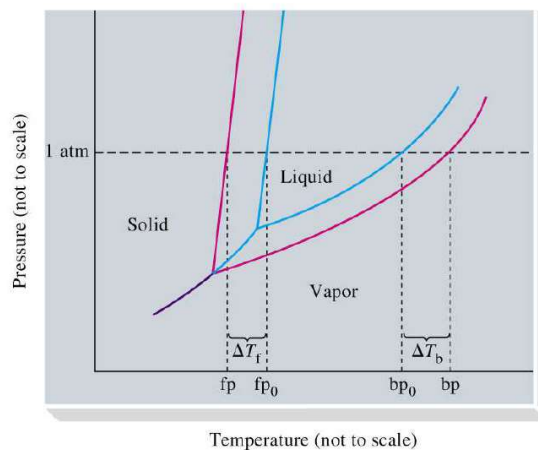
Aplicación: determinación de pesos moleculares \Rightarrow ebulloscopia.



DESCENSO CRIOSCÓPICO

La adición del soluto provoca un descenso del punto de fusión.

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = k_f \cdot m$$



Constante
crioscópica

- Propiedad del disolvente (no depende del soluto)
- Unidades: $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

TABLA 12.7 Constantes ebulloscópicas y crioscópicas

| Disolvente | Punto de congelación, °C | k_f , $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Punto de ebullición, °C | k_{eb} , $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|-------------------------|--------------------------|--|-------------------------|---|
| acetona | -95,35 | 2,40 | 56,2 | 1,71 |
| benceno | 5,5 | 5,12 | 80,1 | 2,53 |
| alcanfor | 179,8 | 39,7 | 204 | 5,61 |
| tetracloruro de carbono | -23 | 29,8 | 76,5 | 4,95 |
| ciclohexano | 6,5 | 20,1 | 80,7 | 2,79 |
| naftaleno | 80,5 | 6,94 | 217,7 | 5,80 |
| fenol | 43 | 7,27 | 182 | 3,04 |
| agua | 0 | 1,86 | 100,0 | 0,51 |

$$k_f > k_{eb}$$

El descenso crioscópico es más acusado que el aumento ebulloscópico

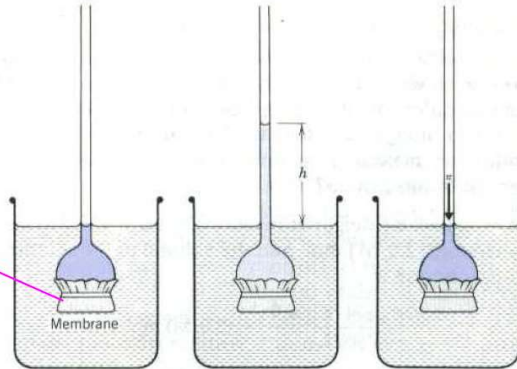
Aplicaciones

- Determinación de pesos moleculares \Rightarrow crioscopia
- Anticongelantes, añadir sal a las carreteras, ...



PRESIÓN OSMÓTICA

Membrana semipermeable:
Permite que pequeñas moléculas pasen a su través, pero las grandes no.



Ósmosis: Flujo de disolvente a través de una membrana semipermeable hacia el seno de una disolución más concentrada.

La presión necesaria para detener el flujo: **Presión osmótica (π)**



$$\pi = c R T \quad \text{Ecuación de van't Hoff}$$

Molaridad

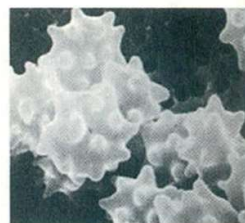
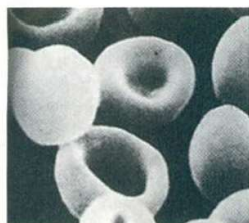
Aplicaciones

- Determinación de pesos moleculares \Rightarrow osmometría. (especialmente para moléculas con altos pesos moleculares como, p.ej., macromoléculas biológicas).
- Ósmosis inversa \Rightarrow desalinización (aplicar a la disolución una presión mayor que la π , provocando un flujo de salida del disolvente).

Importancia en los seres vivos:

- Paredes celulares actúan como membranas semipermeables: permiten el paso de moléculas pequeñas (agua, moléculas de nutrientes) pero no de grandes (enzimas, proteínas, ...).

- Glóbulos rojos de la sangre



Disolución isotónica
 (misma π que los
 fluidos intracelulares
 de los glóbulos)

Disolución hipotónica
 (menor π)
 (entra agua y puede causar
 la ruptura: hemólisis)

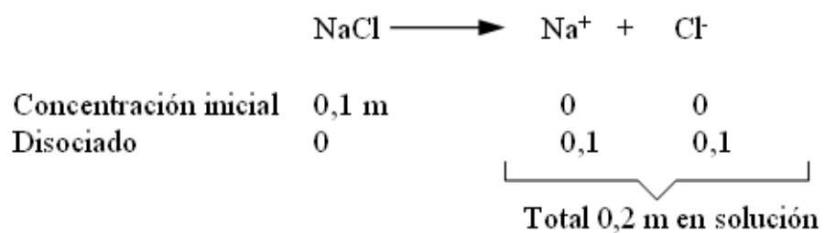
Disoluc. hipertónica
 (mayor π)
 (sale agua: crenación)



Suero fisiológico

PROPIEDADES COLIGATIVAS DE SOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Así podemos esperar que una solución 0,1 m de NaCl tenga un total de partículas en solución igual a 0,2 m ya que como esta sal es un electrolito fuerte, disocia completamente en solución.

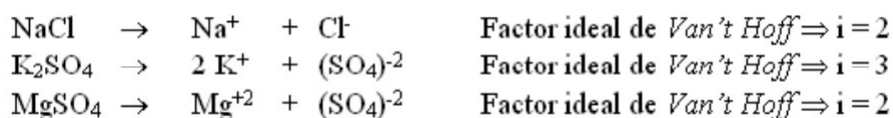




Para electrolitos fuertes y débiles la concentración de partículas en solución es mayor que la concentración inicial del compuesto en cuestión, por lo tanto, al determinar experimentalmente las propiedades coligativas de estos compuestos se observan desviaciones de las teóricas esperadas.

Una medida del grado en que los electrolitos se disocian es el **factor de Van't Hoff**. Este factor es la relación entre el valor real de una propiedad coligativa y el valor calculado (considerando que la sustancia es un no electrolito)

$$i = \frac{\text{Punto de congelación (o ebullición) experimental}}{\text{Punto de congelación (o ebullición) para un no electrolito}}$$



Factores de Van't Hoff para diversas sustancias a 25 °C.

| Compuesto | Concentración | | | valor limitante ($\sqrt{}$) |
|--------------------------------|---------------|--------|---------|-------------------------------|
| | 0,1 m | 0,01 m | 0,001 m | |
| Sacarosa | 1,00 | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| NaCl | 1,87 | 1,94 | 1,97 | 2,00 |
| K ₂ SO ₄ | 2,32 | 2,70 | 2,84 | 3,00 |
| MgSO ₄ | 1,21 | 1,53 | 1,82 | 2,00 |



Para solutos que se disocian
parcialmente

$$i = 1 + \alpha(q - 1)$$



Finalmente aplicando el coeficiente de *Van't Hoff (i)* a las expresiones algebraicas de las propiedades coligativas de soluciones no electrolitos antes mencionadas, podemos calcular las propiedades coligativas de soluciones electrolitos.

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m \cdot i$$

$$\Delta T_c = K_d \cdot m \cdot i$$

$$\pi = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \cdot i$$