

Propiedades Coligativas de las Soluciones

Química I - ITBA

Una solución líquida es un sistema homogéneo formado por dos o más componentes.

Si el soluto es **electrolito**, en solución se disocia en iones. Si es **no electrolito**, no se disocia.

Un soluto polar o iónico se va a disolver en un solvente polar, como agua. Uno no polar en un solvente no polar, como CCl_4 . Se disuelven porque las fuerzas intermoleculares son parecidas.

Disgresión Solubilidad gas/líquido

- La solubilidad de un gas en un líquido disminuye al aumentar la temperatura
- La solubilidad de un gas en un líquido aumenta al aumentar la presión
- Ley de Henry $C_{\text{gas}} = k_H \times P_{\text{gas}}$

Las propiedades coligativas dependen del número de partículas disueltas. No dependen de su naturaleza.

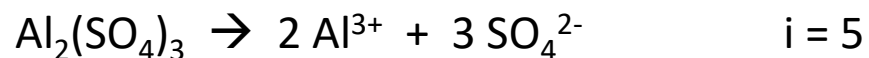
Por ejemplo, 1 L de solución 1 M de sacarosa tiene 1 mol de partículas porque es no electrolito y 1 L de solución 1 M de NaCl tiene 2 moles de partículas porque es electrolito. Las propiedades coligativas de estas dos soluciones serán diferentes, aunque tengan la misma cantidad de solución y su concentración molar sea la misma. Pero, por ejemplo, las propiedades coligativas de 1 L de solución 0,5 M de NaCl serán iguales a las de 1 L de solución 1 M de sacarosa.

Factor de van't Hoff (i): es la suma de los coeficientes estequiométricos que resultan de la disociación del electrolito, siempre y cuando la solución se comporte idealmente.

Por ejemplo:

La sacarosa no es electrolito, no se disocia en agua, como ocurre generalmente con las sustancias orgánicas, así $i = 1$.

En cambio las sustancias iónicas, en agua se disocian:



En este tema vamos a trabajar con **solvente volátil** y **solute no volátil**. Sólo el solvente podrá pasar a la fase vapor.

Las propiedades coligativas son:

- Descenso de la presión de vapor.
- Ascenso ebulloscópico.
- Descenso crioscópico.
- Presión osmótica.

Descenso de la presión de vapor

La presión de vapor de una solución es menor que la del solvente puro.

Si se tiene un solvente puro, las moléculas líquidas pasan a la fase vapor hasta llegar al equilibrio. Si se agrega un soluto no volátil, sucederá lo mismo, pero ahora hay menos moléculas de solvente en la superficie, ya que también hay moléculas de soluto, entonces la velocidad de evaporación será menor, con la consiguiente menor presión de vapor.

Cuantas más partículas de soluto haya, la disminución de la presión de vapor será mayor.

Recordemos que la presión de vapor total es la suma de las presiones de vapor parciales:

$$p_{\text{v solución}} = p_{\text{v solvente}} + p_{\text{v soluto}} = p_{\text{v solvente}} \quad \text{porque el soluto es no volátil}$$

Como la presión de vapor es menor que la del solvente puro, será sólo una fracción de ésta.

$$p = x_{\text{sv}} \cdot p^0 \quad \text{Ley de Raoult}$$

p : presión de vapor de la solución.

p^0 : presión de vapor del solvente puro.

x_{sv} : fracción molar del solvente.

Una solución es **ideal** si cumple la Ley de Raoult.

$$p = x_{sv} \cdot p^0 = (1 - x_{sto}) p^0$$

x_{sto} : fracción molar del soluto.

$$p^0 - p = \Delta p = x_{sto} \cdot p^0$$

Hay que tener cuidado en cómo se calcula la fracción molar si es electrolito (los moles del soluto se disocian en iones) o no electrolito:

$$X_{sv} = \frac{n_{sv}}{n_{sv} + n_{sto}}$$

$$X_{sto} = \frac{n_{sto}}{n_{sv} + n_{sto}}$$

soluto no electrolito

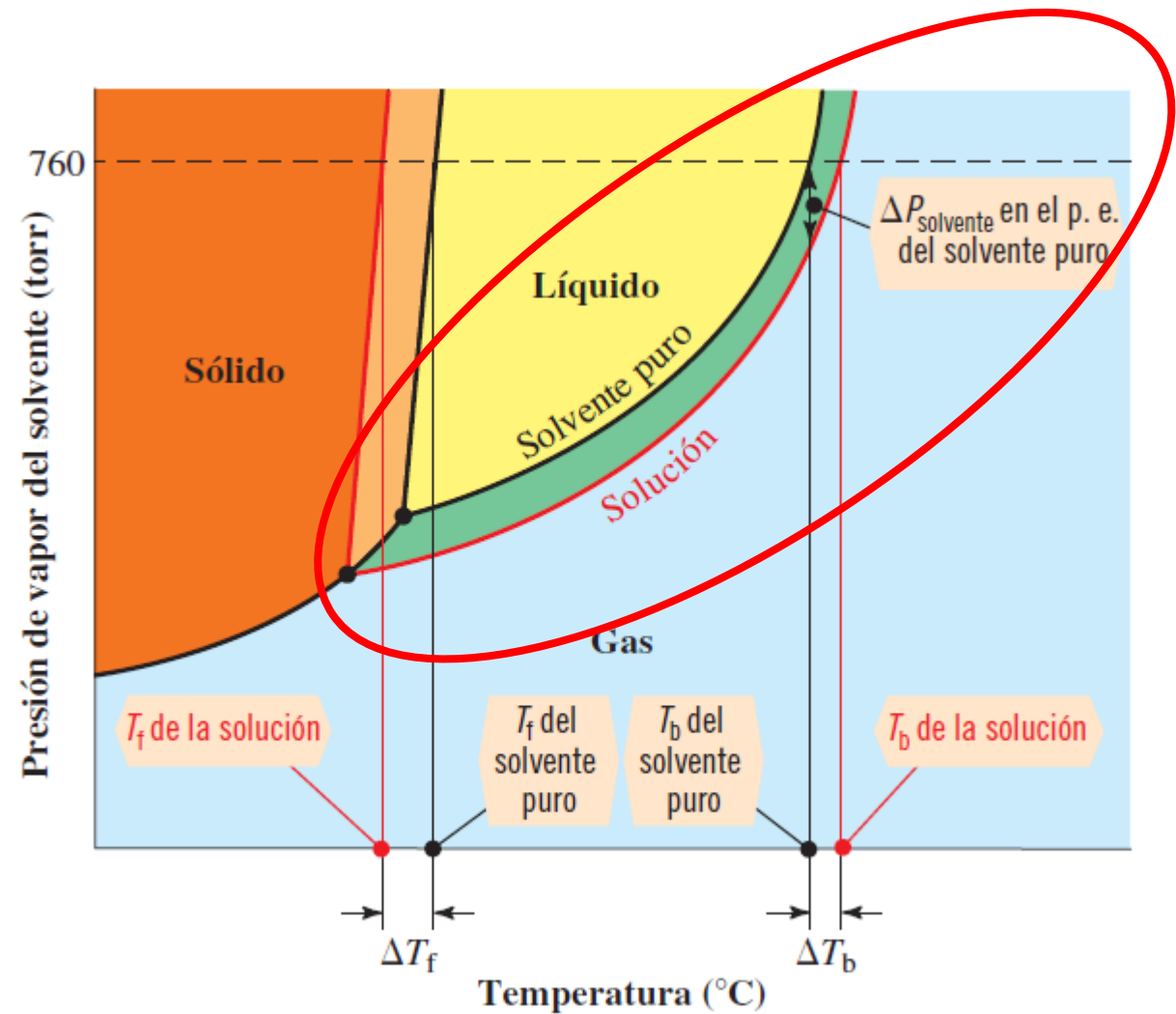
$$X_{sv} = \frac{n_{sv}}{n_{sv} + i n_{sto}}$$

$$X_{sto} = \frac{i n_{sto}}{n_{sv} + i n_{sto}}$$

soluto electrolito

Para cada composición de la solución, habrá una presión de vapor, que siempre será menor que la del solvente puro. Por lo tanto, en un diagrama de fases, realizado para una solución de una determinada composición, la curva de equilibrio líquido - vapor, estará corrida hacia una menor presión para cada temperatura. Si la solución es más concentrada, la diferencia entre ambas curvas será más grande.

Por ejemplo, para una solución de una determinada concentración vamos a tener el diagrama que se muestra a la derecha (mirar lo que está encerrado en rojo).



Ascenso ebulloscópico

La temperatura de ebullición de la solución es mayor que la del solvente puro.

Si se tiene un solvente puro, se alcanza la temperatura de ebullición cuando su presión de vapor iguala a la exterior. Si hay un soluto no volátil disuelto, la presión de vapor de la solución será menor. Por consiguiente, será necesario calentar más la solución para que alcance su punto de ebullición. Así, la temperatura de ebullición de la solución será mayor que la del solvente puro.

$$T_{\text{eb}} - T_{\text{eb}}^0 = \Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \cdot m$$

soluto no electrolito

$$T_{\text{eb}} - T_{\text{eb}}^0 = \Delta T_{\text{eb}} = K_{\text{eb}} \cdot i \cdot m$$

soluto electrolito

m : molalidad (moles de soluto disueltos en 1 kg de solvente). Se usa porque no varía con la temperatura. No podemos emplear molaridad, puesto que varía con la temperatura, porque el volumen es función de la temperatura.

K_{eb} : **constante ebullioscópica**. Se define como el ascenso ebullioscópico de una solución 1 molal. Sus unidades son $^{\circ}\text{C/molal}$. Depende solamente del solvente. Está tabulada. La encuentran en el cap. 14 del libro de Whitten.

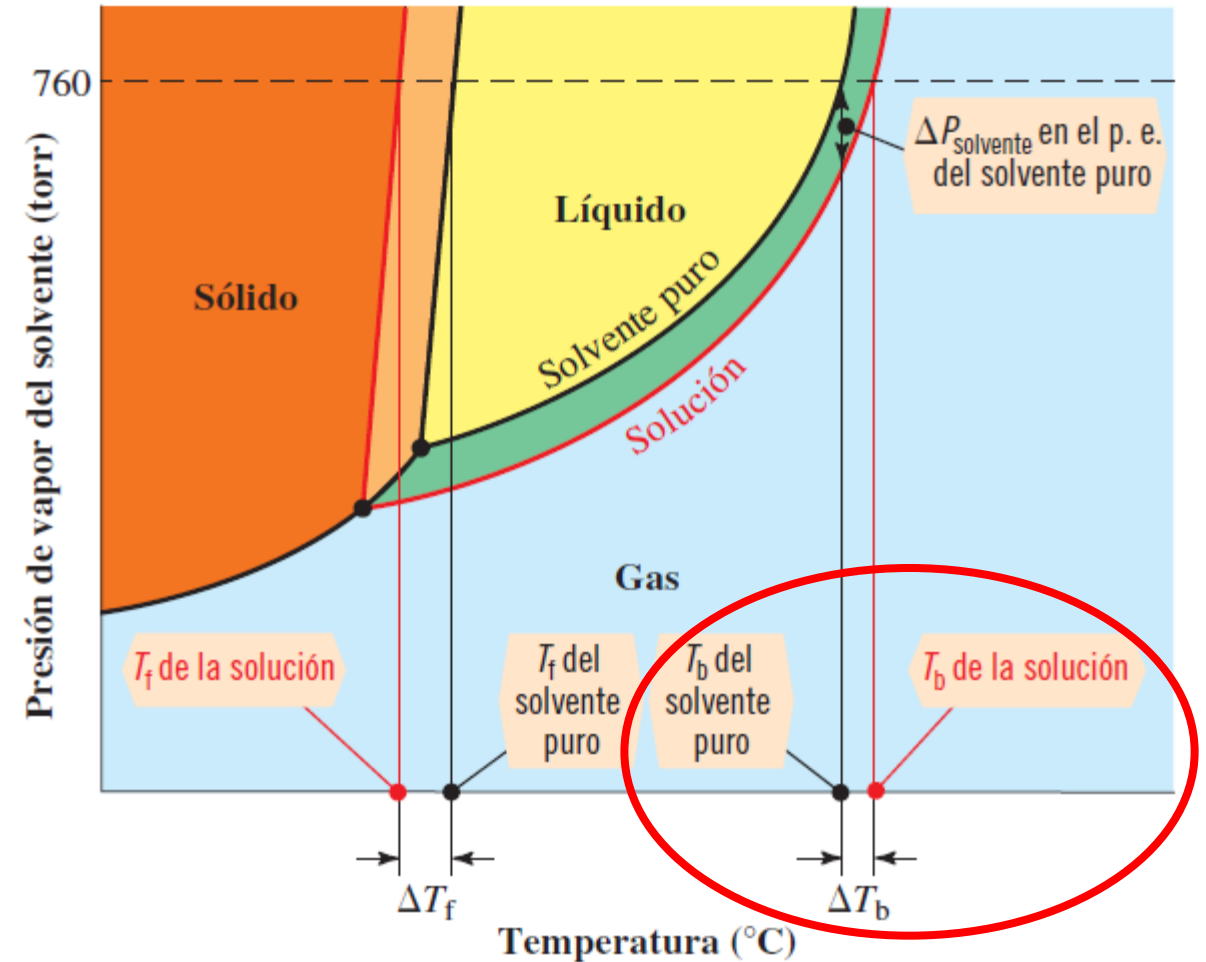
T_{eb} : temperatura de ebullición de la solución.

T_{eb}^0 : temperatura de ebullición del solvente puro.

ΔT_{eb} : ascenso ebullioscópico.

$\Delta T_{\text{eb}} > 0$ por cómo se definió ΔT_{eb}

Por ejemplo, para una solución de una determinada concentración vamos a tener el diagrama que se muestra a la derecha (mirar lo que está encerrado en rojo).



Un ejemplo de la vida cotidiana donde se aplica esta propiedad coligativa:

Cuando ponemos a hervir agua para hacer fideos, luego de un rato, alcanza su temperatura de ebullición. Si en ese momento o luego, agregamos sal, vemos que se detiene la ebullición. Ahora tenemos una solución y para alcanzar la nueva temperatura de ebullición, que es más elevada, tendremos que seguir calentando por un tiempo.

Descenso crioscópico

La temperatura de congelación de una solución es menor que la del solvente puro.

Si se tiene un solvente puro, al disminuir la temperatura, las partículas disminuyen su energía cinética y las fuerzas de atracción entre ellas se sentirán con más intensidad, así congelará a una determinada temperatura. Si hay partículas de soluto disueltas, las partículas de solvente se encuentran más alejadas entre sí, lo que provoca fuerzas intermoleculares más débiles, dando lugar a una menor temperatura de congelación.

$$T_c^0 - T_c = \Delta T_c = K_c \cdot m$$

soluto no electrolito

$$T_c^0 - T_c = \Delta T_c = K_c \cdot i \cdot m$$

soluto electrolito

m : molalidad (moles de soluto disueltos en 1 kg de solvente). Se usa porque no varía con la temperatura. No podemos emplear molaridad, puesto que varía con la temperatura, porque el volumen es función de la temperatura.

K_c : **constante crioscópica**. Se define como el descenso crioscópico de una solución 1 molal. Sus unidades son $^{\circ}\text{C}/\text{molal}$. Depende solamente del solvente. Está tabulada. La encuentran en el cap. 14 del libro de Whitten.

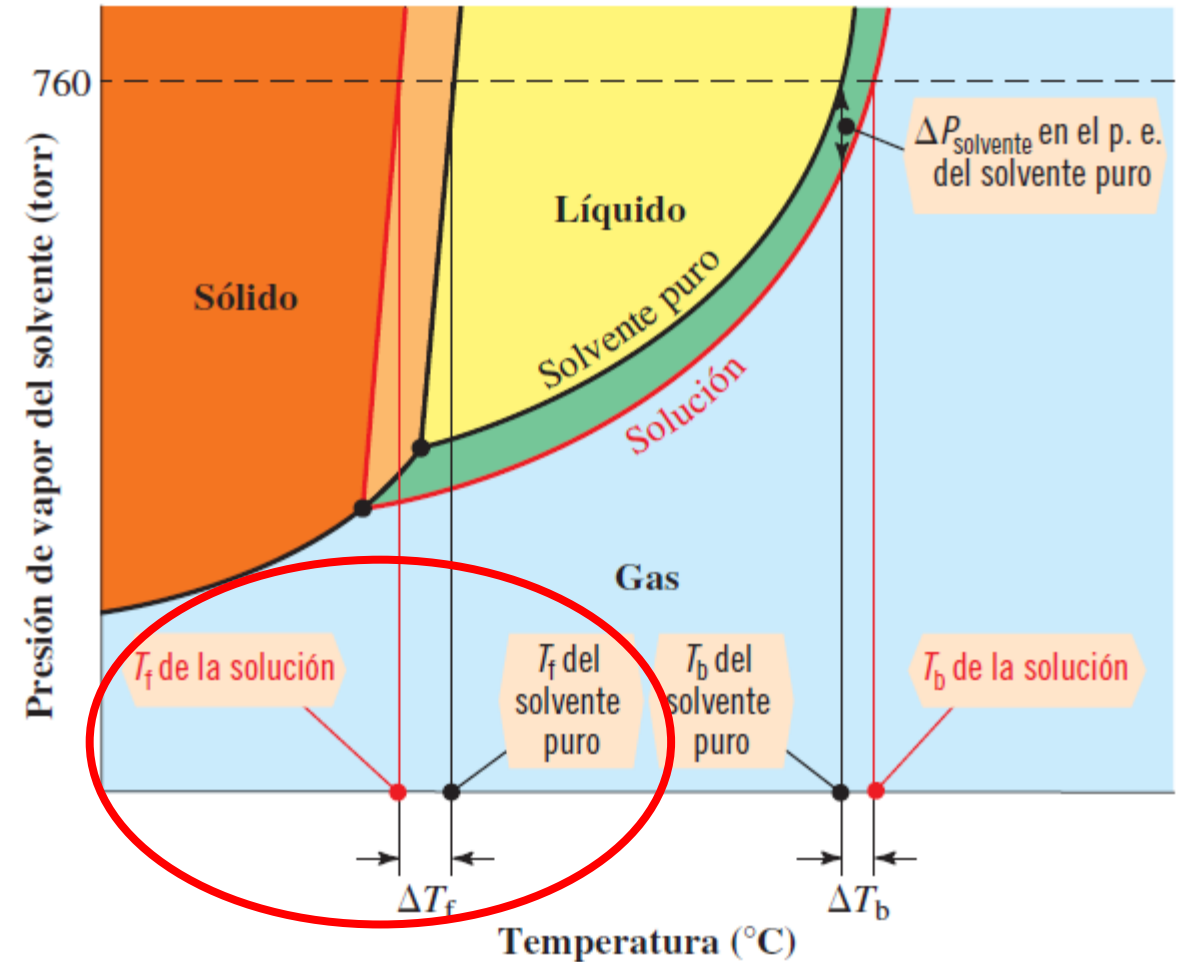
T_c : temperatura de congelamiento de la solución.

T_c^0 : temperatura de congelamiento del solvente puro.

ΔT_c : descenso crioscópico.

$\Delta T_c > 0$ por cómo se definió ΔT_c

Por ejemplo, para una solución de una determinada concentración vamos a tener el diagrama que se muestra a la derecha (mirar lo que está encerrado en rojo).



Algunos ejemplos de la vida cotidiana donde se aplica esta propiedad coligativa:

Cuando hay nieve en la calle, se arroja sal, porque baja la temperatura de congelación del agua, así se evita tener hielo y los autos no resbalan.

Si queremos enfriar botellas muy rápidamente, las ponemos dentro de una balde que tiene agua, hielo y sal. De este modo baja la temperatura de congelamiento de la solución refrigerante y las botellas se enfrían más rápidamente.

Y un ejemplo importante en el laboratorio (ver TP 2):
Se puede usar para averiguar el **Mr** de una sustancia.

$$T_c^0 - T_c = K_c \cdot m$$

$$T_c^0 - T_c = K_c \cdot n_{sto} / m_{sv}$$

$$T_c^0 - T_c = K_c \cdot m_{sto} / (Mr_{sto} \cdot m_{sv})$$

$$Mr_{sto} = K_c \cdot m_{sto} / [(T_c^0 - T_c) \cdot m_{sv}]$$

K_c : en tabla o se determina experimentalmente, m_{sto} : se pesa en el laboratorio y se expresa en g, m_{sv} : se pesa en el laboratorio y se expresa en kg, T_c^0 y T_c : se miden en el laboratorio.

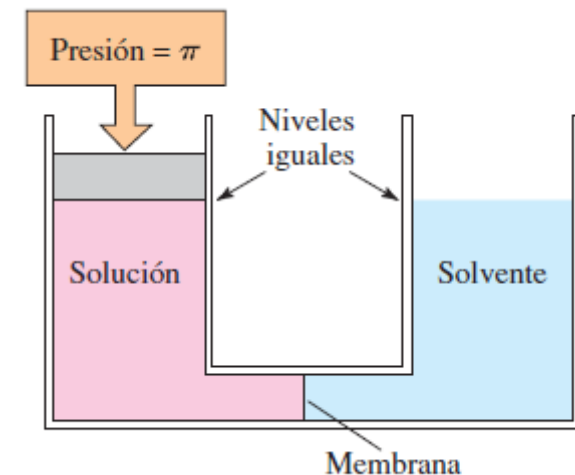
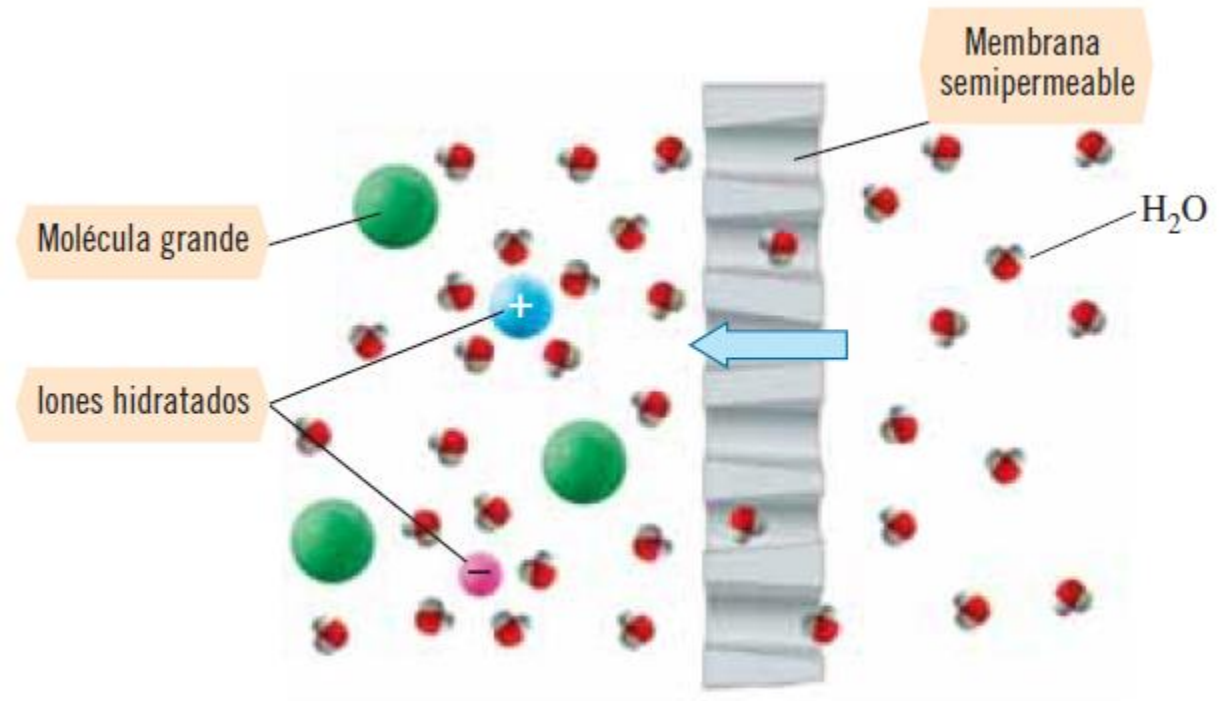
También se podría calcular por ascenso ebulloscópico, pero el error sería mayor porque $K_{eb} < K_c$ (corrobórenlo, mirando la tabla del Whitten), lo que dará $\Delta T_{eb} < \Delta T_c$, o sea que el error tendría una mayor relevancia ya que la magnitud es más pequeña; y además puede ser peligroso inhalar vapores del solvente, dependiendo de cuál sea.

Presión osmótica

Se llama **ósmosis** cuando un solvente atraviesa una membrana semipermeable que lo separa de una solución donde se encuentra disolviendo a un soluto.

Este proceso ocurre cuando se tiene un solvente puro y una solución o bien dos soluciones de diferente concentración.

Si se tiene un solvente separado de una solución por una membrana semipermeable, que sólo permite el paso de solvente, pero no de soluto, entonces, el solvente empieza a fluir a través de la membrana. Así, la columna de líquido del lado donde está la solución más concentrada empezará a subir. Cuando la presión que ejerce esta columna es lo suficientemente grande como para impedir el paso de solvente, el flujo del mismo cesará. La presión que ahora ejerce la columna se llama **presión osmótica**. O bien, se puede decir que es la presión que hay que aplicar para que no haya paso de solvente.



$$\pi = M \cdot R \cdot T$$

soluto no electrolito

$$\pi = i \cdot M \cdot R \cdot T$$

soluto electrolito

π : presión osmótica (atm).

M: molaridad. Se puede usar porque no varía la temperatura.

R: constante de los gases (0,082 L.atm.K⁻¹.mol⁻¹).

Un par de ejemplos donde se emplea esta propiedad coligativa:

La presión osmótica se puede usar para averiguar el **Mr** de una sustancia, en particular de moléculas biológicas, que son grandes y por lo tanto tienen molalidades bajas.

En la generación eléctrica por medio de un proceso llamado pressure retarded osmosis (PRO). Pueden buscar información, ¡porque es muy interesante!

Dos preguntas:

¿Por qué no hay que beber agua destilada?

¿Por qué no hay que beber agua de mar?

Si se tiene una célula en agua destilada, ésta atravesará la membrana celular y la célula se hinchará.

Si, por el contrario, se encuentra en una solución salina muy concentrada, el agua será expulsada de la célula.

En ambos casos, la célula colapsará, explotando en el primer caso y secándose en el segundo.

Ahora...

¡A estudiar!

¡A hacer los ejercicios del libro de Whitten!

¡A realizar el cuestionario del TP 2 de laboratorio!