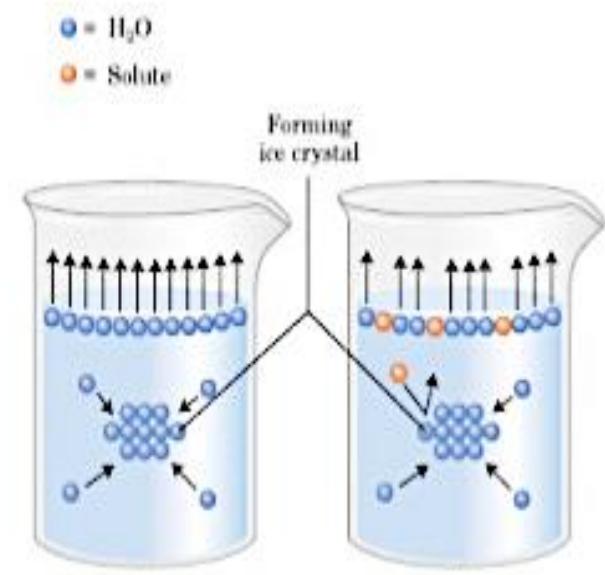


Contenidos de la clase

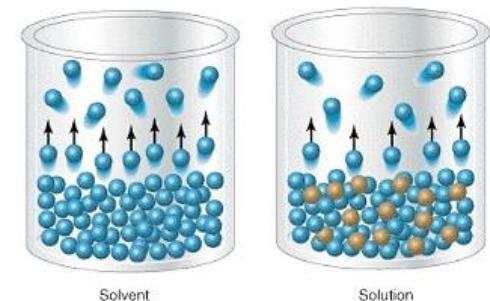
Unidad 1: Fuerzas intermoleculares en sólidos y líquidos

- Propiedades coligativas en no-electrolitos:
 - Disminución de la presión de vapor
 - Elevación del punto de ebullición
 - Descenso del punto de congelación
 - Presión osmótica
- Propiedades coligativas en electrolitos.
 - Factor de *Van't Hoff*



Propiedades coligativas de las disoluciones.

Disoluciones de no-electrolitos



Propiedades coligativas

Son propiedades que dependen sólo del *número de partículas* de soluto en la disolución y no de la naturaleza de las partículas del soluto.

Coligativo .. Que depende del efecto colectivo...



Las propiedades coligativas son independientes del tipo de soluto presente en la disolución, solo dependen de cuantas partículas de soluto estén disueltas en la disolución.

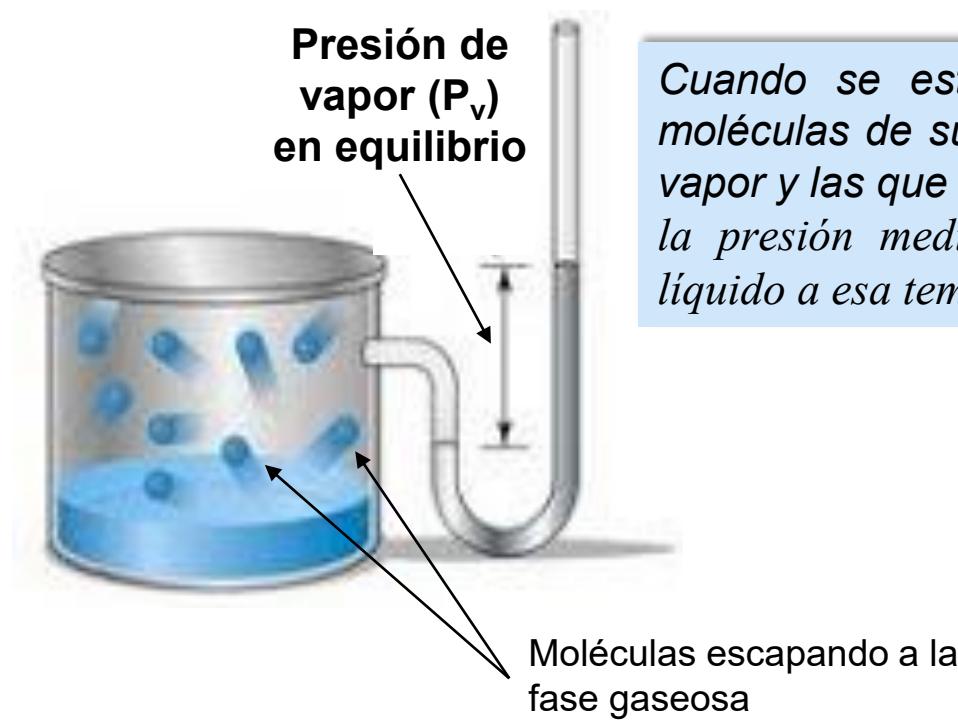
Propiedades coligativas

- Disminución de la presión de vapor
- Elevación del punto de ebullición
- Disminución del punto de congelación
- Presión osmótica

Disminución de la presión de vapor

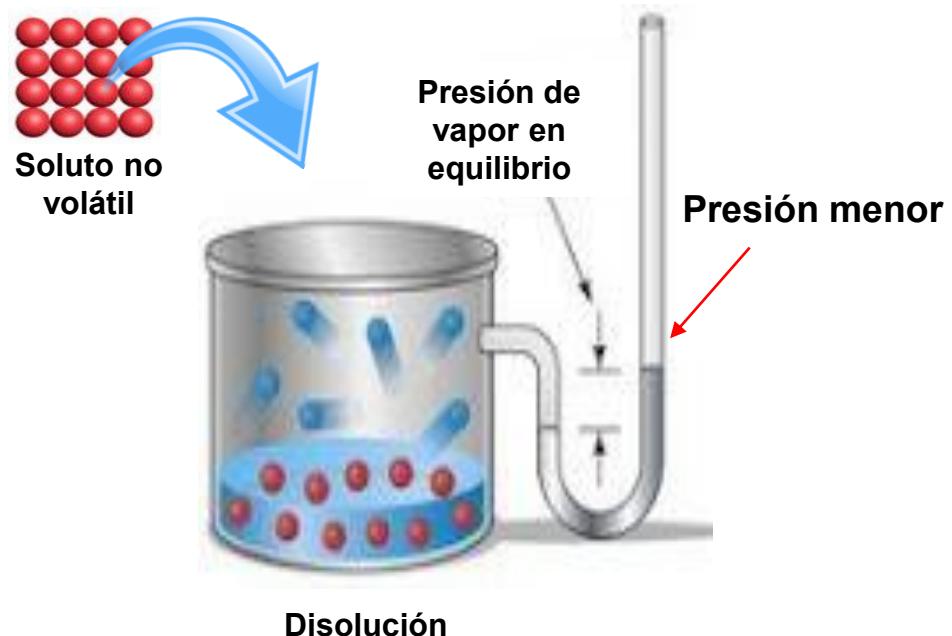
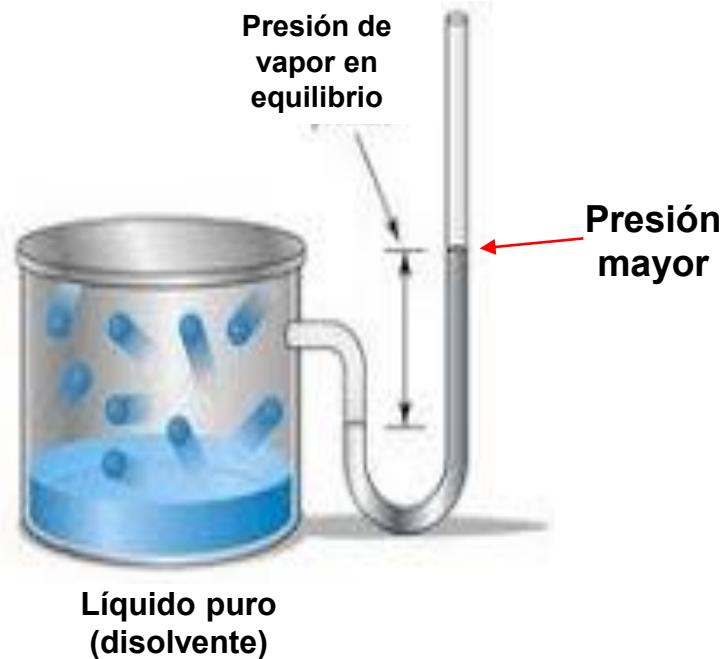
Presión de vapor en equilibrio...

Es la presión ejercida por las partículas de vapor en equilibrio con la fase líquida a una temperatura determinada.



Cuando se establece un equilibrio entre las moléculas de sustancias que escapan a la fase vapor y las que se encuentran en la fase líquida, la presión medida es la presión de vapor del líquido a esa temperatura.

Disminución de la presión de vapor



En general: $P_{v\text{disolución}} < P_{v^0}$

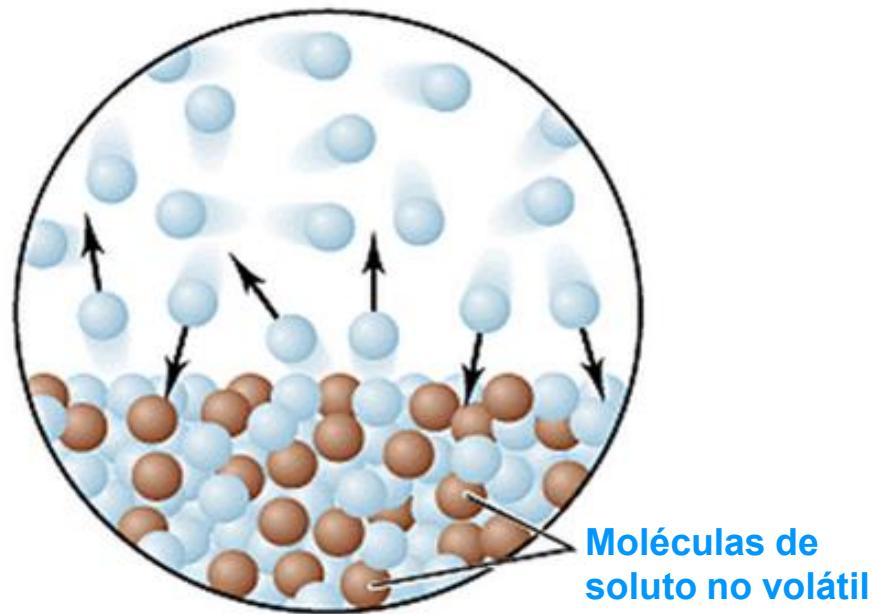
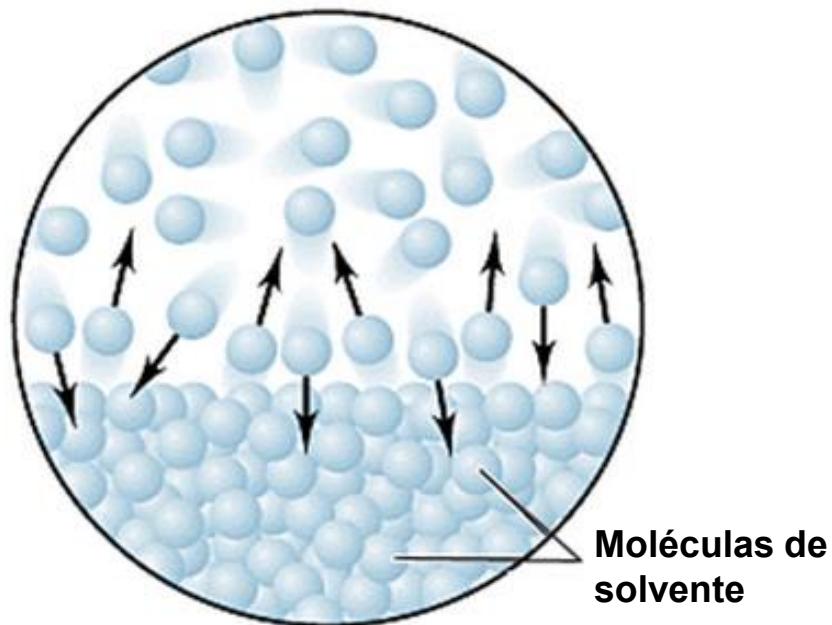
P_{v^0} : Presión de vapor del disolvente puro

$P_{v\text{dsln}}$: Presión de vapor de la disolución

Disminución de la presión de vapor

Disolvente Volátil en un recipiente cerrado alcanza un equilibrio y su presión de vapor

Agregamos un soluto no volátil.
La presión de vapor disminuye.



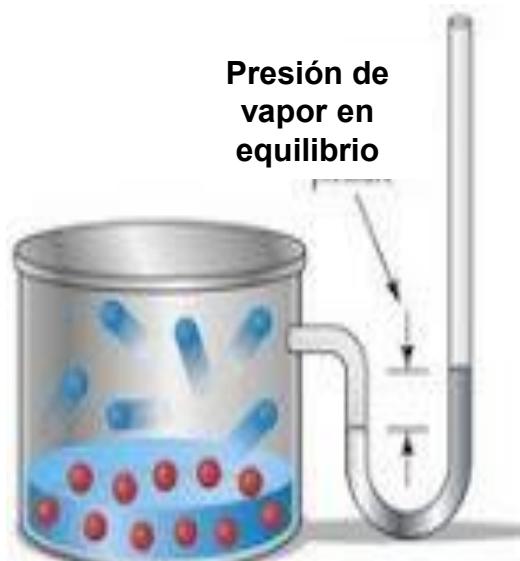
Cuanto cambia la presión de vapor....

Ley de Raoult

La **ley de Raoult** establece que la presión parcial de un disolvente en una disolución (P_1) está dada por *la presión de vapor del disolvente puro (P_1°) multiplicada por la fracción molar del disolvente en la disolución X_1* .

Ley de Raoult

$$P_1 = X_1 P_1^\circ$$



Disolución

X_1 : fracción molar disolvente puro

X_2 : fracción molar soluto

$$X_1 + X_2 = 1 \quad \rightarrow \quad X_1 = 1 - X_2$$

$$P_1 = (1 - X_2) P_1^\circ \quad \rightarrow \quad P_1 = P_1^\circ - X_2 P_1^\circ$$

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P$$

$$\Delta P = X_2 P_1^\circ$$

Disminución de la P de vapor del disolvente

Fracción molar de soluto

Ejercicio

Calcule la presión de vapor de una disolución preparada al disolver 218 g de glucosa ($M= 180.2 \text{ g/mol}$) en 460 mL de agua ($M= 18.02 \text{ g/mol}$) a 30°C. ¿Cuál es la disminución en la presión de vapor? *La presión de vapor del agua pura a 30 °C es de 31.82 mmHg.* Suponga que la densidad del agua es de 1.00 g/mL.

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \quad \Delta P = P_1^\circ - P_1$$

Datos

$$m_{\text{sto}}=218 \text{ g}$$

$$M_{\text{sto}}=180.2 \text{ g/mol}$$

$$V_{\text{ste}}=460 \text{ mL}$$

$$d_{\text{ste}}=1.00 \text{ g/mL}$$

$$T=30 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P_1^\circ=31.82 \text{ mmHg}$$

$$\text{R: } P_1 = 30.4 \text{ mmHg; } \Delta P = 1.4 \text{ mmHg}$$

Ejercicio

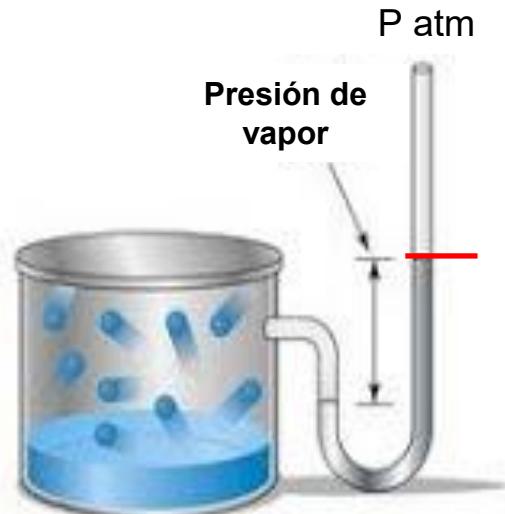
Calcule la presión de vapor de una disolución preparada al disolver 82.4 g de urea (masa molar = 60.06 g/mol) en 212 mL de agua a 35°C. ¿Cuál es la disminución de la presión de vapor? *La presión de vapor del agua pura a 35 °C es de 42.18 mmHg.* Suponga que la densidad del agua es de 1.00 g/mL.

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \quad \Delta P = P_1^\circ - P_1$$

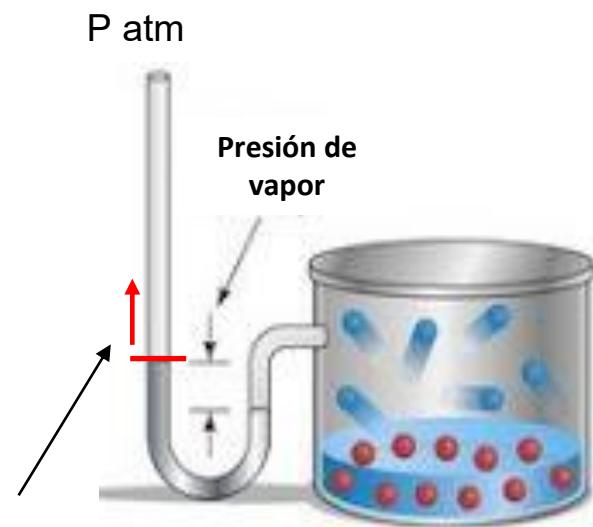
R: $P_1 = 37,8 \text{ mmHg}$; $\Delta P = 4,40 \text{ mmHg}$

Punto de ebullición

El punto de ebullición de una disolución, es la temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido se iguala a la presión atmosférica externa.



Líquido puro
(disolvente)

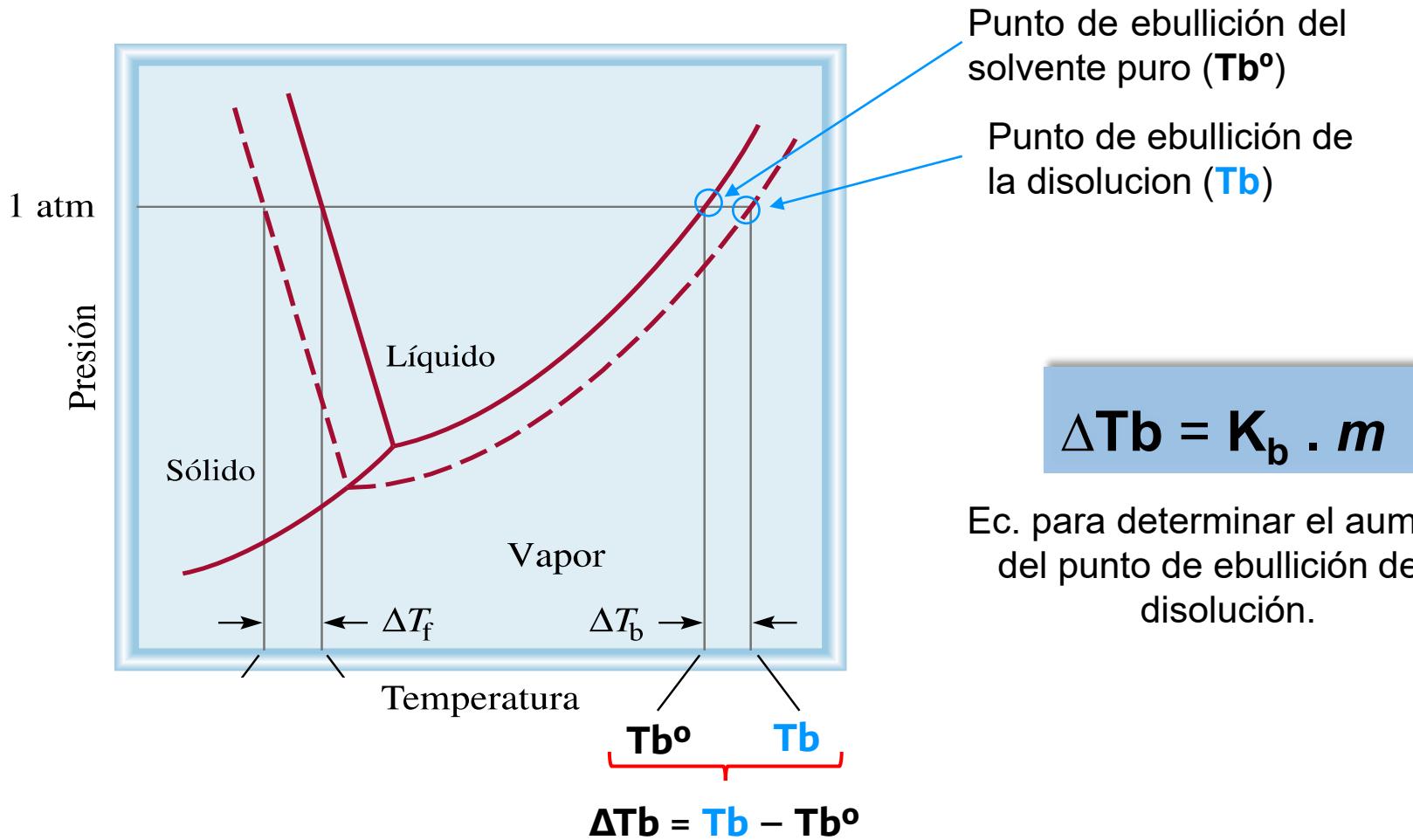


Mas energía (más temperatura) para alcanzar la P atm

Si la presión de vapor de una disolución es menor respecto a la del disolvente puro, será necesaria una mayor cantidad de calor (mayor temperatura) para que esta presión alcance la presión atmosférica externa.

Aumento del punto de ebullición

Diagrama de fase para un solvente puro y para una disolución



Aumento del punto de ebullición

molalidad del soluto = mol soluto/Kg disolvente

$$\Delta T_b = K_b m$$

Constante molal de la elevación del punto de ebullición (constante ebulloscópica, K_b = boilling constant)

La **elevación del punto de ebullición** (ΔT_b) se define como el punto de ebullición de la disolución (T_b) menos el punto de ebullición del disolvente puro (T_b°):

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\circ$$

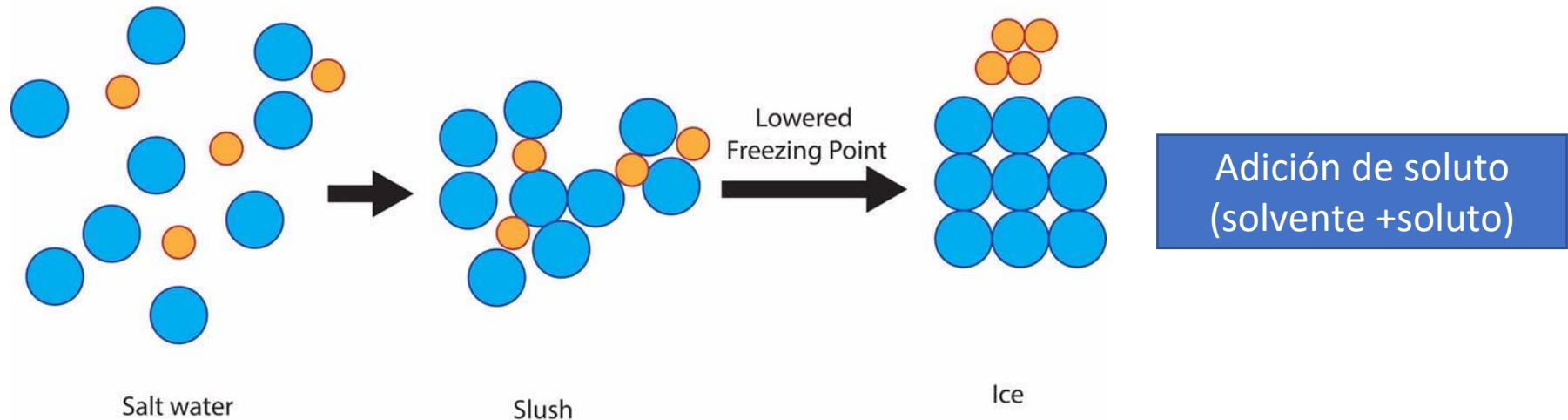
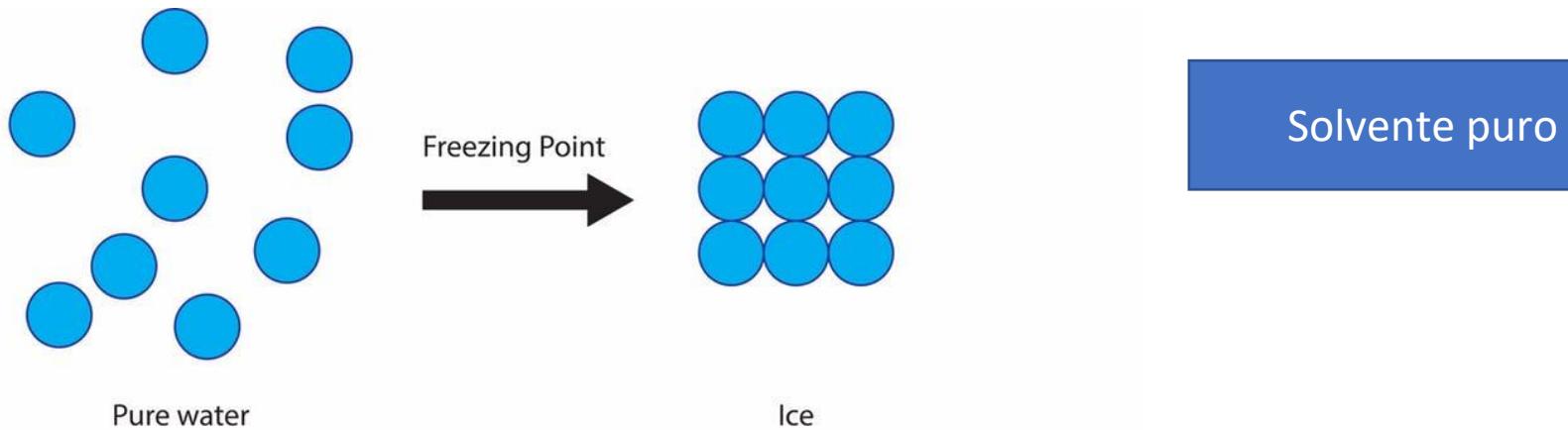
Es una cantidad positiva

Punto de congelación

Temperatura a la cual coexisten en equilibrio las fases sólida y líquida de una sustancia.

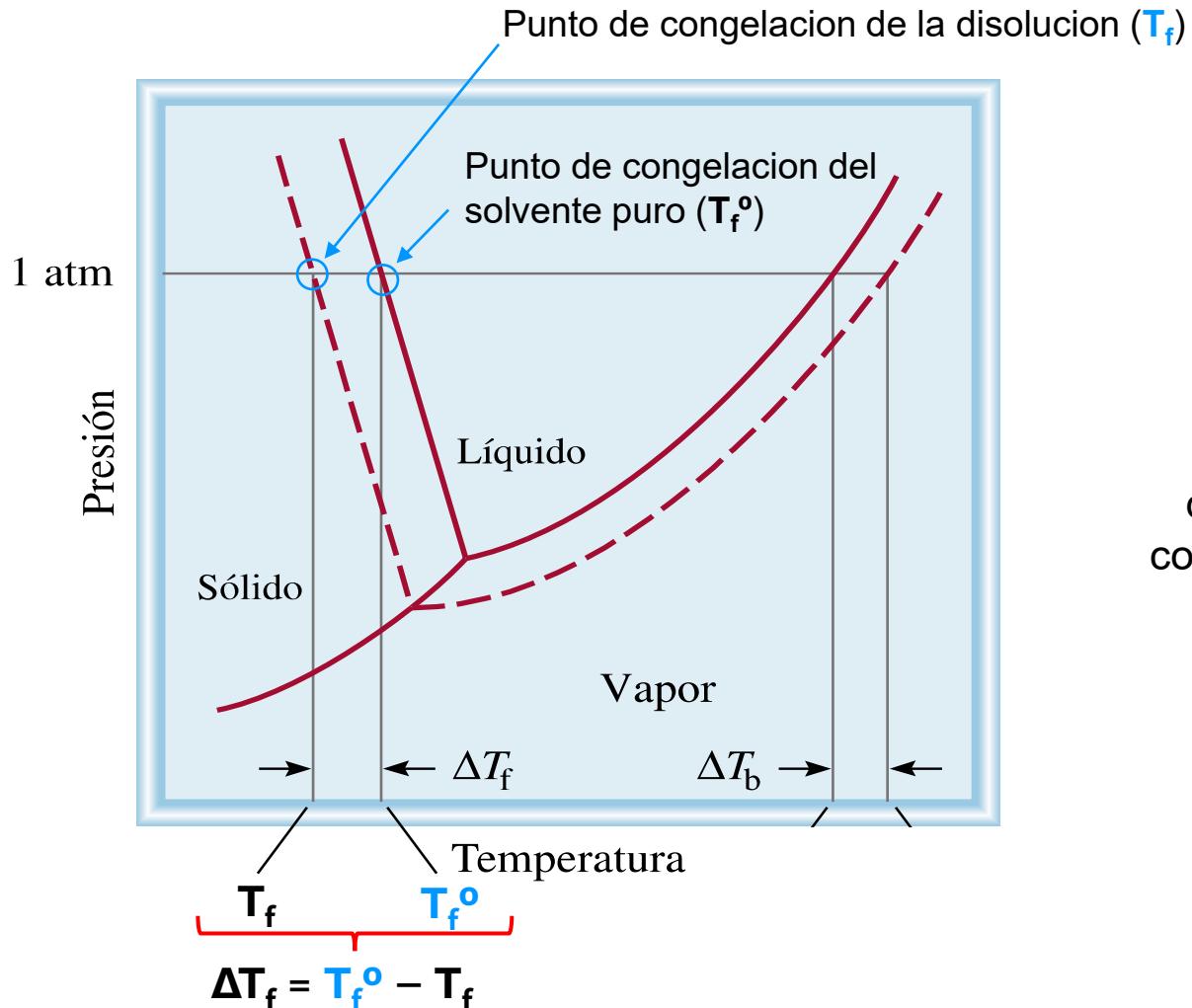


Punto de congelación



Disminución del punto de congelación

Diagrama de fase para un solvente puro y para una disolución



Ec. para determinar la
disminución del punto de
congelación de la disolución.

Disminución del punto de congelación

La *disminución del punto de congelación* (ΔT_f) se define como *el punto de congelación del disolvente puro* (T_f°) menos *el punto de congelación de la disolución* (T_f).

molalidad del soluto = mol soluto/Kg disolvente

$$\Delta T_f = K_f m$$

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$$

Es una cantidad positiva

Constante molal de disminución del punto de congelación (constante crioscópica, K_f).

Tabla 12.2

Constantes molales de elevación del punto de ebullición y de disminución del punto de congelación de varios líquidos comunes

Disolvente	Punto de congelación normal (°C)*	K_f (°C/m)	Punto de ebullición normal (°C)*	K_b (°C/m)
Agua	0	1.86	100	0.52
Benceno	5.5	5.12	80.1	2.53
Etanol	-117.3	1.99	78.4	1.22
Ácido acético	16.6	3.90	117.9	2.93
Ciclohexano	6.6	20.0	80.7	2.79

Ejercicio

El etilenglicol, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, es un anticongelante comúnmente utilizado en automóviles. Es soluble en agua y no volátil (p. eb. 197 °C). Calcule el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución que contenga 478 g de etilenglicol en 3202 g de agua.

Datos

$$m_{\text{so}}=478 \text{ g}$$

$$M (\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})) = 62.07 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{te}}=3202 \text{ g} = 3.202 \text{ kg}$$

$$K_b (\text{H}_2\text{O}) = 0.52 \text{ }^{\circ}\text{C/m}$$

$$K_f (\text{H}_2\text{O}) = 1.86 \text{ }^{\circ}\text{C/m}$$

$$T_b{}^{\circ}=100 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_f{}^{\circ}=0 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T_b = K_b m \quad \Delta T_b = T_b - T_b{}^{\circ}$$

$$\Delta T_f = K_f m \quad \Delta T_f = T_f{}^{\circ} - T_f$$

R: $T_b = 101.25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_f = -4.46 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Ejercicio

El etilenglicol, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$, es un anticongelante comúnmente utilizado en automóviles. Es soluble en agua y no volátil (p. eb. 197 °C). Calcule el punto de congelación de una disolución que contenga 651 g de esta sustancia en 2 505 g de agua.

Datos

$$m_{\text{sto}}=478 \text{ g}$$

$$M (\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})) = 62.07 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{ste}}=3202 \text{ g} = 3.202 \text{ kg}$$

$$K_b (\text{H}_2\text{O}) = 0.52 \text{ }^{\circ}\text{C/m}$$

$$K_f (\text{H}_2\text{O}) = 1.86 \text{ }^{\circ}\text{C/m}$$

$$T_b{}^{\circ}=100 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$T_f{}^{\circ}=0 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta T_b = K_b m \quad \Delta T_b = T_b - T_b{}^{\circ}$$

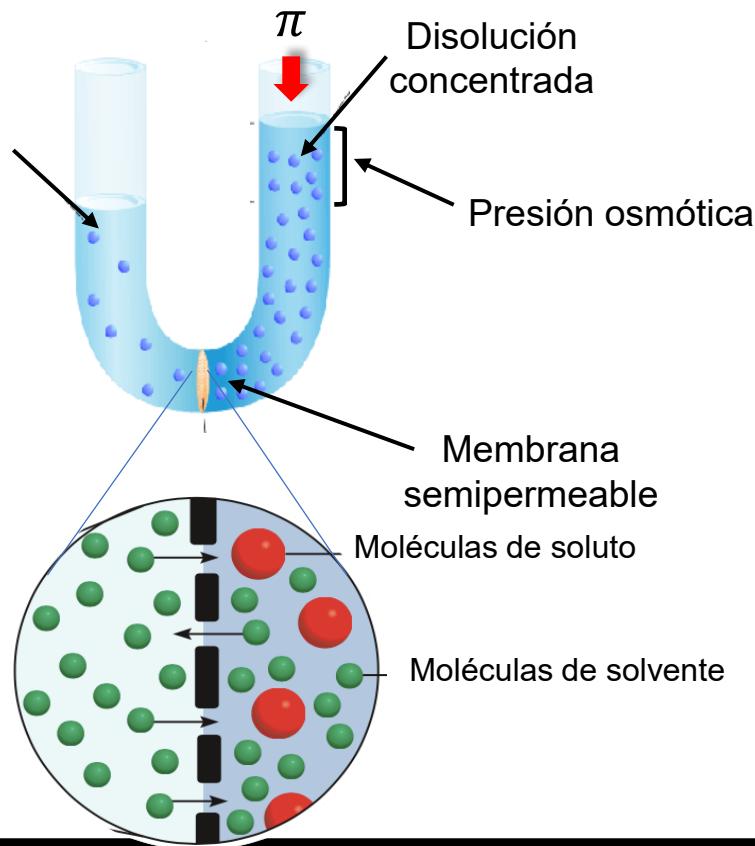
$$\Delta T_f = K_f m \quad \Delta T_f = T_f{}^{\circ} - T_f$$

R: $T_b = 102.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_f = -7.79 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Presión osmótica

Ósmosis

Movimiento neto de las moléculas del disolvente desde una zona de menor concentración a una de mayor concentración a través de una membrana semipermeable.



Presión osmótica (π)

Es la presión que se requiere para detener la ósmosis.

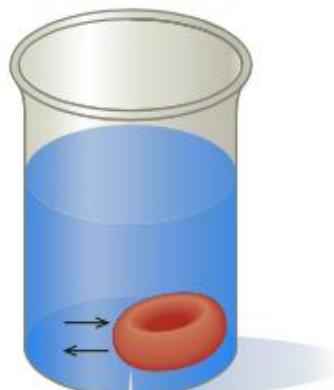
$$\pi = M \cdot R \cdot T$$

$$M = \frac{mol \cdot L}{mol \cdot K}$$

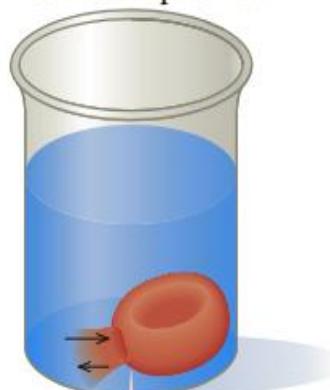
T (K)

Presión osmótica

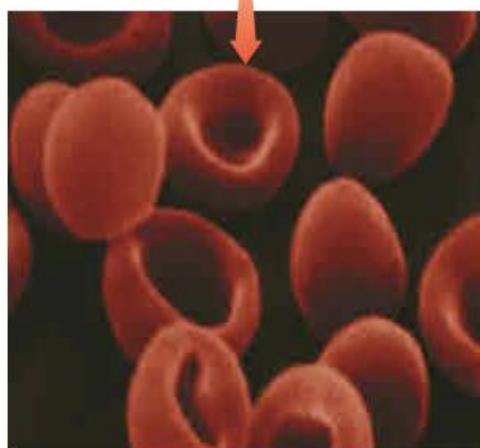
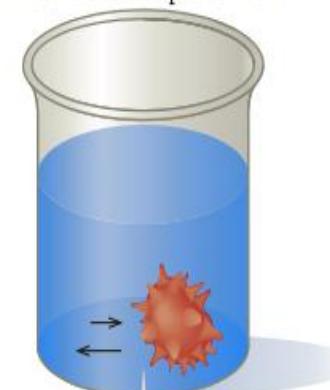
Disolución isotónica



Disolución hipotónica



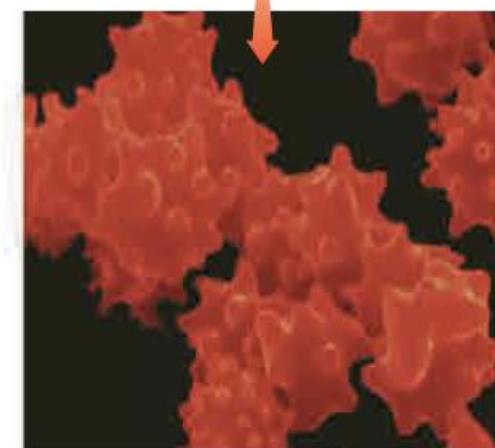
Disolución hipertónica



(a) Normal



(b) Hemólisis



(c) Crenación

Fórmulas de las propiedades coligativas

- Disminución de la Presión de vapor

$$P_A = P_A^\circ X_A$$

- Aumento de la temperatura de ebullición

$$\Delta T_e = m k_e$$

- Disminución de la temperatura de congelación

$$\Delta T_c = m k_c i$$

- Presión osmótica

$$\pi = MRTi$$

Ejemplo

Calcule la presión osmótica (en atm) de una disolución de urea 0.884 mol/L a 16°C.

$$\pi = MRT$$

R: 21.0 atm

Ejercicio

202 mL de una disolución que contiene 2.47 g de un polímero orgánico disuelto en benceno tiene una presión osmótica de 8.63 mmHg a 21°C. Calcule la masa molar del polímero.

R: 2.59×10^4 g/mol

Ejercicio

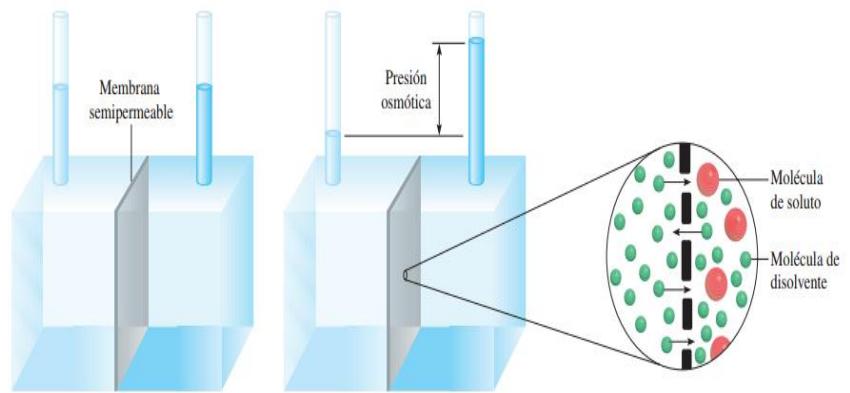
El alcanfor ($C_{10}H_{16}O$) funde a 179.80 °C, y tiene una constante crioscópica excepcionalmente grande, $K_f = 40.0 \text{ } ^\circ\text{C}/m$. Si 0.186 g de una sustancia orgánica desconocida se disuelve en 22.01 g de alcanfor líquido, se observa que el punto de congelación de la mezcla es de 176.70 °C. ¿Cuál es la masa molar de la sustancia orgánica desconocida?

$$\Delta T_f = K_f \cdot m$$

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$$

R: 109 g/mol

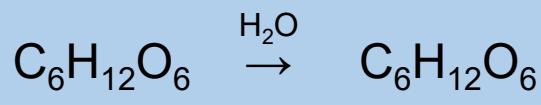
Disoluciones de electrolitos



Propiedades coligativas de disoluciones de electrolitos

Las propiedades coligativas dependen del *número de partículas* en la disolución. En las disoluciones de electrolitos esta propiedad dependerá de la *cantidad de iones* que cada soluto genere en la disolución.

No electrolito



1

Una especie
en disolución

Electrolito



1 1

Dos (2) especies
en disolución



1 2

Tres (3) especies
en disolución

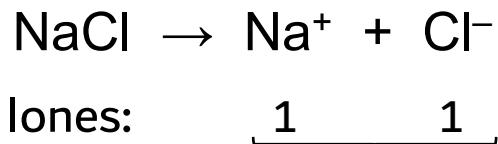
Una medida del grado en que los electrolitos se disocian es el *factor de van't Hoff* (*i*)

Propiedades coligativas de disoluciones de electrolitos

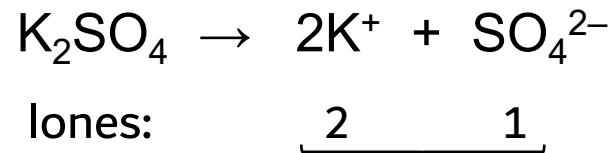
El valor ideal del *factor de van't Hoff* (i) para una sal se estima a partir del número de iones que esta genera en la disolución por unidad formular.

$$i = \frac{\text{número real de partículas en disolución después de la disociación}}{\text{número de unidades de formulares inicialmente disueltas en la disolución}}$$

Por ejemplo, para el NaCl, el *factor de van't Hoff* ideal es **2** porque el cloruro de sodio consiste en un Na^+ y un Cl^- por unidad formular; para el K_2SO_4 es **3**, pues la sal se disocia en dos K^+ y un SO_4^{2-} .



$$i = 2$$

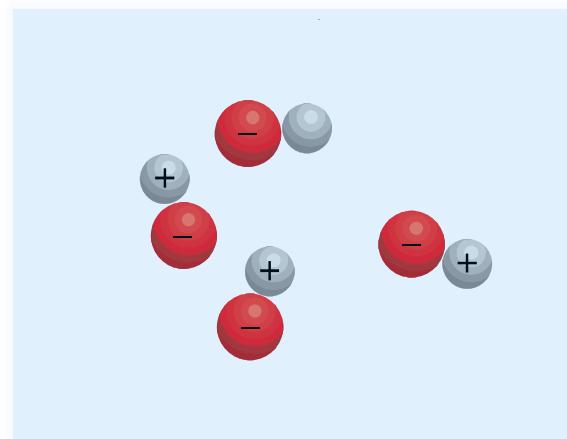
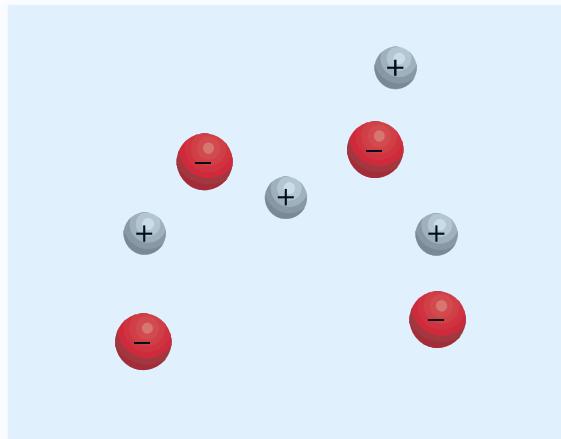


$$i = 3$$

Propiedades coligativas de disoluciones de electrolitos

Sin embargo, las propiedades coligativas de las disoluciones de electrolitos son más pequeñas de lo que se esperaría, porque a concentraciones elevadas intervienen las fuerzas electrostáticas y se pueden formar pares iónicos.

La presencia de un par iónico reduce el número de partículas en disolución, lo que conduce a la disminución de las propiedades coligativas.



Los electrolitos que contienen múltiples cargas como Mg^{+2} , Al^{+3} , SO_4^{-2} y PO_4^{-3} tienen mayor tendencia a formar pares iónicos que los electrolitos como $NaCl$ y KNO_3 , que constan de iones con una sola carga.

Propiedades coligativas de disoluciones de electrolitos

Tabla 12.3

Factor de Van't Hoff de disoluciones de electrolitos 0.0500 M a 25°C

Electrólito	<i>i</i> (medido)	<i>i</i> (calculado)
Sacarosa*	1.0	1.0
HCl	1.9	2.0
NaCl	1.9	2.0
MgSO ₄	1.3	2.0
MgCl ₂	2.7	3.0
FeCl ₃	3.4	4.0

Como se observa, los valores de *i* son muy parecidos pero no idénticos, lo que indica que es apreciable la formación de pares iónicos en disoluciones de esa concentración.

Propiedades coligativas de disoluciones de electrolitos

En *disoluciones de electrolitos* las ecuaciones de las propiedades coligativas deben modificarse agregando el factor de *factor de van't Hoff (i)*:

$$\Delta T_b = i K_b m$$

$$\Delta T_f = i K_f m$$

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

Ejemplo

La presión osmótica de una disolución de yoduro de potasio (KI) 0.010 M a 25°C es de 0.465 atm. Calcule el factor de Van't Hoff para el KI a esta concentración.

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

R: $i=1.90$

Ejercicio

Calcule los puntos de congelación y de ebullición de las siguientes disoluciones:

a) 21.2 g de NaCl en 135 mL de agua, $d_{H_2O} = 1.00 \text{ g/mL}$

$$K_b (H_2O) = 0.52 \text{ } ^\circ C/m$$

b) 15.4 g de urea $(CH_2)_2CO$ en 66.7 mL de agua.

$$K_f (H_2O) = 1.86 \text{ } ^\circ C/m$$

* Utilice el factor de *factor de van't Hoff* (*i*) ideal donde corresponda

R: a) $T_b = 102.80 \text{ } ^\circ C$; $T_f = -10.0 \text{ } ^\circ C$

b) $T_b = 102.0 \text{ } ^\circ C$; $T_f = -7.14 \text{ } ^\circ C$

En resumen

Propiedad Coligativa: propiedad que depende sólo del número de partículas de soluto disueltas y no de su naturaleza.

Propiedades coligativas en disoluciones de no electrolitos

1. Disminución de la Presión de vapor

$$P_1 = X_1 P_1^\circ$$

2. Aumento del Punto de Ebullición

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\circ = K_b m$$

3. Disminución del Punto de Congelación

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f = K_f m$$

4. Presión Osmótica

$$\pi = M R T$$

En resumen

Propiedades coligativas en disoluciones de electrolitos

$$\Delta T_b = i K_b m$$

$$\Delta T_f = i K_f m$$

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

FIN DE LA CLASE ☺

Prof. Myleidi Vera
mylevera@udec.cl