

DISOLUCIONES

Se definen como una mezcla homogénea resultante de la interposición de átomos, moléculas o iones de dos o más sustancias, denominadas componentes, las cuales intervienen en proporciones variables.

Una disolución se denomina molecular si las partículas de soluto corresponden a moléculas, e iónicas si son iones.

Concentración de las disoluciones.

Expresa la cantidad de soluto existente en una determinada cantidad de disolvente o disolución.

- I) Unidades físicas.
- Gramos de soluto por cada 100 gramos de disolvente.
 - Gramos de soluto por cada 100 gramos de disolución, o concentración centesimal
- II) Unidades químicas
- Normalidad, definida como el número de equivalentes-gramo contenidos en un litro de disolución.

$$N = \frac{n^{\circ} \text{Eq-gr}}{V_{d+s}(\text{L})} = \frac{\frac{m_s}{\text{Eq-gr}}}{V_{d+s}(\text{L})}$$

- Molaridad, definida como el número de moles contenidos en un litro de disolución

$$M = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{V_{d+s}(\text{L})} = \frac{\frac{m_s}{\text{P.M.}}}{V_{d+s}(\text{L})}$$

- Molalidad, definida por el número de moles de soluto contenidos en 1 kg de disolvente

$$m = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{m_d(\text{kg})} = \frac{\frac{m_s}{\text{P.M.}}}{m_d(\text{kg})}$$

- Tanto por ciento en masa

$$R(\%) = \frac{m_s}{m_{d+s}} \cdot 100$$

La masa de soluto se puede calcular conociendo su densidad y su riqueza

$$m_s = m_{d+s} \cdot \frac{R}{100} = V \cdot d \cdot \frac{R}{100}$$

Propiedades coligativas de las disoluciones

Se definen como las propiedades del disolvente que se ven modificadas por la presencia de un soluto. Esta modificación no se debe a la naturaleza del soluto, sino a la mayor o menor concentración de este.

Entre las más importantes se destacan:

- Presión de vapor
- Punto de congelación (crioscopia)
- Punto de ebullición (ebulloscopia)
- Presión osmótica

Estas propiedades coligativas y sus posibles variaciones están regidas por leyes que únicamente se cumplen con exactitud en las denominadas disoluciones ideales, las cuales, deben estar compuestas por partículas de soluto perfectamente elásticas y muy separadas entre sí de forma que no existan fuerzas atractivas entre ellas, y el volumen del soluto sea totalmente despreciable frente al volumen del disolvente.

Disminución de la presión de vapor de las disoluciones. Ley de Raoult

Se define la presión de vapor como la presión ejercida por el vapor sobre el líquido cuando están en equilibrio, depende de la temperatura. De aquí se define como temperatura de ebullición de un líquido a aquella temperatura a la cual su presión de vapor iguala a la presión exterior (en atmósfera libre, 1 atm.)

Experimentalmente se comprobó que cuando a un disolvente líquido se le añade un soluto no volátil, la presión de vapor de la disolución **es menor** que la que poseía el disolvente puro.

Ley de Raoult. La disminución relativa de la presión de vapor de un disolvente puro, cuando se le agrega un soluto no iónico ni volátil coincide con el valor de la fracción molar del soluto.

$$\frac{P - P_0}{P_0} = X_{\text{Sol}}$$

P_0 = presión de vapor del disolvente puro

P = presión de vapor de la disolución

X_{sol} = fracción molar del soluto

Operando y teniendo en cuenta que la suma de las fracciones molares de disolvente y soluto es 1 se llega a otra expresión para la ley de Raoult

$$\frac{P}{P_0} = X_d : P = P_0 \cdot X_d$$

La presión de vapor de la disolución es igual a la presión de vapor del disolvente puro a esa temperatura, por la fracción molar del disolvente. Una aplicación típica de estos conceptos es el cálculo de masas moleculares

Ejemplo: Si se encierran 100 g de benceno (C_6H_6) en un recipiente con aire, se observa que al cabo de cierto tiempo se ha evaporado 1'73 g, lográndose así la saturación del aire con vapor de benceno. En cambio, si se disuelven 10 g de un soluto no volátil en 100 g de benceno y la mezcla se coloca en el recipiente anterior y a la misma temperatura se observa que se han evaporado 1'205 g de benceno. A partir de estos datos deducir la masa molecular de la sustancia disuelta.

Solución: como la presión del vapor del benceno es debida a la cantidad de benceno evaporado, ha de ser proporcional a ella. De acuerdo con esto y con lo expresado por la ley de Raoult:

$$\frac{P}{P_0} = X_{\text{benceno}} ; P = k \cdot m ; P_0 = k \cdot m_0$$

$$\text{De donde: } \frac{P}{P_0} = \frac{m}{m_0} = X_{\text{benceno}}$$

$$\text{Sustituyendo datos: } X_{\text{benceno}} = \frac{1'205 \text{ g}}{1'273 \text{ g}} = 0'947$$

La fracción molar del soluto será: $X_{\text{sol}} = 1 - 0'947 = 0'053$.

A partir del concepto de fracción molar,

$$X_{\text{sol}} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de moles de soluto}}{\text{N}^\circ \text{ total de moles}} = 0'053 = \frac{10/M}{10/M + 100/78}$$

despejando: $M = 139'36 \cong 139$

Descenso crioscópico y aumento ebulloscópico. Leyes de Raoult

El punto de congelación de una disolución es inferior al del disolvente puro, del mismo modo, una disolución hierve a una temperatura superior a la que le correspondería al disolvente puro.

Estos fenómenos tienen una explicación similar: si para que un líquido hierva ha de cumplirse que su presión de vapor iguale la presión exterior. Si un disolvente líquido lleva alguna sustancia en disolución su presión de vapor disminuye y, en consecuencia, necesitará de una mayor temperatura para conseguir la presión de vapor exigible en la ebullición

Del mismo modo, puesto que la presión de vapor de una disolución siempre es menor que la del disolvente puro, el punto de congelación de la disolución deberá ser menor que la del disolvente puro. Raoult expresa la ley que cuantifica estos incrementos, el aumento del punto de ebullición (aumento ebulloscópico) y el

descenso en el punto de congelación (descenso crioscópico) del disolvente, son directamente proporcionales a la concentración molal del soluto y depende de la naturaleza del disolvente, pero no de la del soluto.

$$\Delta t = K \cdot m.$$

Donde m representa la molalidad y K una constante de proporcionalidad, característica de cada disolvente, y distinta según se trate de un aumento ebulloscópico (K_e) o de un descenso crioscópico (K_c). Estas constantes se expresan en $^{\circ}\text{C}\cdot\text{kg}/\text{mol}$.

Estos conceptos se pueden aplicar al cálculo de las masas moleculares de las sustancias. Cuando es conocido el aumento ebulloscópico o el descenso crioscópico, Δt , la constante correspondiente, K_e o K_c , y el número de gramos de soluto por kg de disolvente, la masa molecular del soluto viene dada por

$$M = K \cdot \frac{a}{\Delta t}$$

(a = g de soluto · kg de disolvente).

En el caso de que no se conozca directamente el número de g de soluto por kg de disolvente, sino los g de soluto (m) disueltos en m' g de disolvente, la expresión anterior se transforma en:

$$M = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta t}$$

Ejemplo: una disolución acuosa contiene 1'71 g de soluto en 150 g de agua. Si la disolución hierve a $100^{\circ}022^{\circ}\text{C}$, ¿Cuál es la masa molecular del soluto?. Dato $K_e(\text{H}_2\text{O}) = 0^{\circ}52^{\circ}\text{C kg}/\text{mol}$

Solución:

a) Se calcula la concentración molal del soluto en función de su masa molecular (M)

$$m = \frac{1'71 \text{ g} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{M \text{ g}}}{0'150 \text{ kg}} = \frac{11'4}{M} \text{ mol}/\text{kg}$$

Aplicando la ley de Raoult ($\Delta t = K_e \cdot m$)

$$0^{\circ}022^{\circ}\text{C} = 0^{\circ}52^{\circ}\text{C} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{11'4}{M} \text{ mol}/\text{kg} \quad ; \quad M = 270 \text{ g/mol}$$

b) Aplicando la expresión deducida anteriormente

$$M = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta t} = 0^{\circ}52^{\circ}\text{C} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{1'71 \text{ g} \cdot 1000 \text{ g}/\text{kg}}{150 \text{ g} \cdot 0^{\circ}022^{\circ}\text{C}} \approx 270 \text{ g/mol}$$

Ejemplo: Cuando se disuelven 1'43 g de azufre en 21'1 g de sulfuro de carbono se observa un aumento ebulloscópico de $0^{\circ}63^{\circ}\text{C}$. La constante ebulloscópica molal del sulfuro de carbono es $K_e = 2^{\circ}37^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg}/\text{mol}$. Deducir la masa molecular del azufre y la constitución de su molécula.

Solución: Aplicando la expresión ya conocida

$$M = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta t} = 2^{\circ}37^{\circ}\text{C} \cdot \frac{1'43 \text{ g} \cdot 1000 \text{ g}/\text{kg}}{21'1 \text{ g} \cdot 0^{\circ}63^{\circ}\text{C}} = 254'95 \text{ g/mol}$$

La masa molecular del azufre, aproximadamente, es 255. Como la masa atómica del azufre es 32, podemos deducir la constitución de una de sus moléculas.

$$\text{N}^{\circ} \text{ átomos} = \frac{\text{Masa molecular}}{\text{Masa atómica}} = \frac{255}{32} = 7'97 \approx 8$$

La molécula de azufre es octoatómica (S_8)

Ósmosis. Presión osmótica

Cuando las pequeñas partículas que constituyen una determinada sustancia se entremezclan espontáneamente con las de otra que esté en contacto con ella y en el mismo estado de agregación, se origina un fenómeno que recibe el nombre de **difusión**.

Un caso particular de difusión es el que tiene lugar a través de **membranas semipermeables**, que son aquellas que permiten el paso a su través de partículas de disolvente pero no de soluto.

En este caso concreto la difusión recibe el nombre de osmosis que podemos definir como: el paso de partículas de disolvente a través de una membrana semipermeable que separa dos disoluciones de diferente concentración.

Para que este fenómeno tenga lugar es preciso que:

- Los líquidos sean homogéneos, miscibles y de diferente densidad
- La membrana sea permeable, al menos para uno de ellos

Se define la presión osmótica como la presión que ejercen las moléculas de soluto contra las paredes del recipiente que contiene a la disolución. Cuando dos disoluciones tienen la misma presión osmótica se les denomina isotónicas, si es diferente. Se le llama hipertónica a la de mayor presión osmótica e hipotónica a la que tiene menor.

La presión osmótica es directamente proporcional a la concentración molar del soluto

$$\pi = k \cdot \frac{n}{V}$$

π = presión osmótica (en atmósfera).

n = nº de moles de soluto.

V = volumen en litros de la disolución

O también:

$$\pi \cdot V = k \cdot n = k'$$

La presión osmótica es directamente proporcional a la temperatura absoluta de la disolución.

$$\pi = k'' \cdot P$$

Basándose en esto y aplicándolo en el caso de la presión osmótica, se puede enunciar, “ La presión osmótica ejercida por n moles de sustancia disuelta es igual a la que ejercería esa sustancia, supuesta en estado gaseoso, a la temperatura considerada y si ocupara un volumen igual al de la disolución”

$$\pi \cdot V = nRT$$

Ecuación de Van't Hoff. Esta expresión se puede modificar atendiendo a definiciones sencillas de tal forma que en ella aparezca la masa molecular del soluto.

Ejemplo: Se prepara una disolución de una sustancia no iónica por una concentración de 77'4 g/litro y se observa que la temperatura de 25°C ejerce una presión osmótica de 10'5 atm. Deducir la masa molecular de esta sustancia

Solución:

A partir de la ecuación de Van't Hoff:

$$\pi \cdot V = \frac{a}{M} \cdot RT$$

Despejando y sustituyendo datos:

$$M = \frac{a \cdot R \cdot T}{\pi \cdot V} = \frac{77'4 \text{ g} \cdot 0'082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{10'5 \text{ atm} \cdot 1 \text{ litro}} = 180 \text{ g/mol}$$