TEMA 6

SOLUCIONES DE NO ELECTROLITOS

Soluciones Reales

En el tema 4 se abordó el tema de las soluciones ideales, particularmente para describir la solubilidad de gases en líquidos. En este tema se desarrollo la expresión general que permite identificar una solución ideal, la cual se conoce como *Ley de Raoult* :

$$P_1 = P°_1 X_1 \qquad (1)$$

la cual establece que la presión de vapor del disolvente puro ($P°_1$) multiplicada por su fracción molar (X_1) es igual a la presión de vapor del disolvente en la solución (P_1). Si la solución tiene presiones parciales que se correspondan con la ecuación (1) se dice que dicha solución sigue la ley de Raoult y que su comportamiento es ideal.

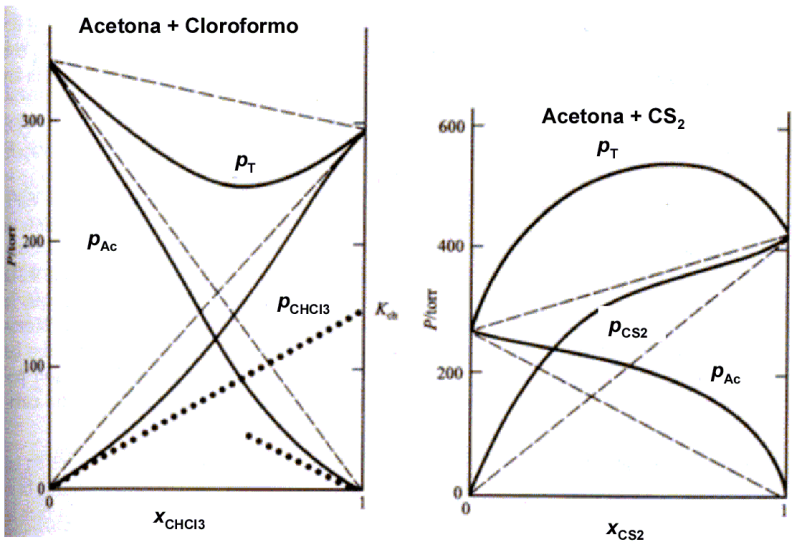


Figura 1. Presión de vapor del sistema binario acetona-cloroformo (izquierda) y del sistema acetona-disulfuro de carbono (derecha). p_T es la presión total del sistema, p_{Ac}, p_{CHCl3}, p_{CS2} es la presión de vapor de la acetona, el cloroformo y el disulfuro de carbono, respectivamente.

En la Figura 1 se muestran las presiones de vapor para los sistemas acetona-cloroformo y acetona-disulfuro de carbono. Las líneas punteadas del diagrama representan las presiones de vapor si las soluciones fuesen ideales y las líneas sólidas son las presiones experimentales. De este modo, se observa que estos sistemas presentan desviaciones del comportamiento que predice la ley de Raoult. Si consideramos a las soluciones como sistemas binarios formados por dos componentes (componente 1 y componente 2), estas desviaciones pueden explicarse considerando las interacciones que presentan ambos componentes del sistema. Si las fuerzas de interacción entre moléculas semejantes (1 con 1 o 2 con 2) son mayores que las fuerzas que existen entre moléculas diferentes (1 con 2), la tendencia será que ambos componentes pasen a la fase vapor. Esto produce un aumento en la presión por encima de lo que predice la ley de Raoult (ecuación 1) y se conoce como *desviación positiva*. La tendencia a escapar del líquido de las moléculas del disolvente es mayor que cuando está puro y por tanto la presión vapor de la disolución es mayor que la deducida por la ley. Este es el caso del sistema acetona-disulfuro de carbono. Por otra parte, si las fuerzas de atracción entre las moléculas de 1 y 2 son muy fuertes (mayores a 1 con1 o 2 con 2) se producen *desviaciones negativas*. El hecho de que las fuerzas entre 1 y 2 sean muy grandes produce una retención de las moléculas, que de otra forma pasarían a la fase vapor, provocando una disminución en la presión por debajo de lo que predice la ley de Raoult. Este es el caso del sistema acetona-cloroformo.

Propiedade Coligativas

En el campo de la termodinámica las propiedades de los sistemas pueden ser clasificadas como extensivas, las cuales dependen de la cantidad de materia presente en el sistema (masa, volumen) e intensivas, las cuales son independientes de la cantidad de materia del sistema (presión, temperatura, densidad, tensión superficial y viscosidad de un líquido puro).

Por su parte, las propiedades físicas de las sustancias pueden ser clasificadas como *aditivas*, *constitutivas* y *coligativas*.

Las propiedades aditivas son derivadas de la suma de las propiedades de los átomos individuales o de los grupos funcionales que forman la molécula. Esta aditividad permite

calcular propiedades moleculares conociendo el valor de algunas constantes fundamentales. Un ejemplo de propiedad aditiva es el peso molecular de un compuesto.

Las propiedades constitutivas dependen de los arreglos estructurales de los átomos, y entre ellas pueden mencionarse: el carácter ácido, básico, oxidante, reductor, radiactivo, dulce, insípido, la refracción molar, el color y las propiedades ópticas en general. Algunas propiedades son aditivas y constitutivas. Veremos en detalle las propiedades coligativas.

Se llaman ***propiedades coligativas*** aquellas propiedades de una solución que *dependen únicamente de la cantidad de partículas* de soluto disueltas en el agua por cada kilogramo de solvente que se emplea. *No dependen de la naturaleza ni del tipo de soluto disuelto*.

Todas las propiedades coligativas se producen por la disminución del potencial químico del solvente líquido en presencia del soluto. En una solución diluida ideal, la disminución se produce desde μ_A° para el solvente puro hasta $\mu_A^\circ + RT \ln X_A$ en presencia del soluto. El soluto no influye en el potencial químico del solvente en estado gaseoso ni en estado sólido, pues no está presente en estos casos.

La disminución del potencial químico del solvente en estado gaseoso implica que el equilibrio líquido-vapor se produce a mayor temperatura (>Te) y el equilibrio sólido-vapor a menor T.

Las propiedades coligativas son la disminución de la presión de vapor, el descenso crioscópico o del punto de congelación, el ascenso ebulloscópico o del punto de ebullición y el desarrollo o la exhibición de presión osmótica.

Disminución de la Presión de Vapor

La presión de vapor es la presión, para una temperatura dada, en la que la fase líquida y el vapor se encuentran en equilibrio dinámico, esto implica que pasa el mismo número de moléculas desde la fase líquida a la fase gaseosa que el que se transfiere desde el estado gaseoso al líquido. Su valor es independiente de las cantidades de líquido y vapor presentes mientras existan ambas fases.

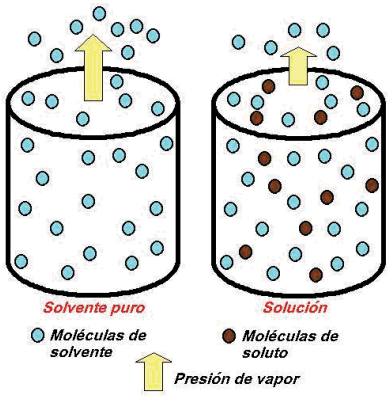


Figura 2. Presión de vapor de solvente y solución

La presión de vapor saturado depende de:

- Naturaleza del líquido;
- Temperatura;
- Concentración de soluto en el líquido.

Cuando un soluto no volátil se combina con un solvente volátil, la presión de vapor presente por encima de la solución es proporcionada solamente por el solvente. El soluto disminuye la tendencia a escapar del solvente, y sobre la base de la Ley de Raoult, la presión de vapor de la solución conteniendo el soluto no volátil disminuye proporcionalmente al número relativo de moléculas de soluto presentes.

De acuerdo a la ley de Raoult, la presión de vapor de un solvente sobre una solución diluida, P_1, es igual a P_1° (presión de vapor del solvente puro) multiplicada por la fracción molar del solvente en la solución, X_1, de acuerdo con la ecuación (1). El soluto es considerado no volátil, por lo tanto se entiende que la presión de vapor del solvente P_1 es idéntica a la presión de vapor total de la solución:

Es más conveniente expresar la presión de vapor de la solución en términos de concentración del soluto, por lo tanto, teniendo en cuenta que $X_1 + X_2 = 1$, la expresión anterior queda expresada de la siguiente manera:

$$P_1^\circ - P_1 = P_1^\circ X_2 \qquad (2)$$

o bien,

$$\Delta P = P_1^\circ X_2 \qquad (3)$$

donde:

ΔP = variación de la presión de vapor de la solución; X_1; n_1 = fracción molar y número de moles del solvente; X_2; n_2 = fracción molar y número de moles del soluto que se definen como:

$$\frac{\Delta P}{P^\circ_1} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \qquad (4)$$

y,

$$n = \frac{W}{PM} \qquad (5)$$

W es la masa y *PM* es el peso molecular de soluto o solvente, según corresponda.

La disminución relativa de la presión de vapor puede ser también expresada en términos de concentración molal del soluto (número de gramo-moles de soluto por 1000g de solvente). Para una solución acuosa:

$$\frac{\Delta P}{P^\circ_1} \cong 0{,}018\, m \qquad (6)$$

Elevación del punto de ebullición

Como consecuencia de que la presión de vapor de cualquier solución de un soluto no volátil es menor que la del solvente, el punto de ebullición de la solución debe ser mayor que el del solvente (Figura 2).

La relación entre la elevación del punto de ebullición y la concentración del soluto no electrolito no volátil puede deducirse de la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_{vap}}{RT^2} \qquad (7)$$

Reemplazando la expresión diferencial dP/dT por $\Delta P/\Delta T_e$ e introduciendo P_1° se obtiene:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T_e} = \frac{P_1^{\circ} \Delta H_{vap}}{R T_e^2} \qquad (8)$$

en la expresión anterior:

ΔT_e= aumento de la temperatura de ebullición o aumento ebulloscópico; T_e= Temperatura de ebullición; ΔH_{vap}= entalpía molar de vaporización.

Luego, reemplazando ΔP por su expresión según la ecuación (3) y despejando, se obtiene la expresión para el aumento del punto de ebullición:

$$\Delta T_e = \frac{R T_e^2}{\Delta H_{vap}} X_2 \qquad (9)$$

La ecuación anterior puede utilizarse para calcular la elevación del punto de ebullición si la concentración de soluto se expresa como fracción molar, pero lo más habitual es expresarla en términos de la molalidad (*m*). La relación expresada en la ecuación (6), también puede ser escrita de una manera más general:

$$X_2 = \frac{m\, PM_1}{1000} \qquad (10)$$

Cuando las soluciones son diluidas, *m* puede ser despreciada en el denominador, tal como se hizo en la expresión (10).

Reemplazando (10) en (9) se obtiene:

$$\Delta T_e = \frac{R T_e^2 PM}{\Delta H_{vap} 1000}\, m \qquad (11)$$

Si agrupamos todas las constantes:

$$\Delta T_e = K_e\, m \qquad (12)$$

Se observa que la variación del punto de ebullición depende solamente de la molalidad del soluto.

La expresión para K_e, constante ebulloscópica molal, o constante molal de elevación del punto de ebullición, que para el agua tiene un valor de 0,513° (ó °/molal), es:

$$K_e = \frac{RT_e^2 PM}{\Delta H_{vap} 1000} \qquad (13)$$

ΔH_{vap} para el agua, que hierve a 373,1 K (a 1 atm) es 539,7 cal/g.

Descenso Crioscópico

El punto de congelación de un solvente es la temperatura a la cual las formas sólida y líquida del solvente coexisten a una presión externa fija, comúnmente de 1 atmosfera. A esa temperatura, estas dos formas deben tener la misma presión de vapor, porque de lo contrario, la forma con mayor presión de vapor se transformaría en aquella con menor presión de vapor. Como la presión de vapor de una solución es menor que la de su solvente, es evidente que el solvente sólido y su solución no pueden coexistir a la misma temperatura que solvente sólido y solvente líquido; el equilibrio se establece a una temperatura inferior donde el solvente sólido y la solución tienen la misma presión de vapor.

La disminución del punto de congelación puede predecirse cuantitativamente para soluciones ideales o soluciones diluidas que obedecen a la ley de Raoult mediante operaciones similares que las utilizadas para deducir la constante de elevación del punto de ebullición. La ecuación que se utiliza para calcular la disminución del punto de congelación, ΔT_f, es:

$$\Delta T_f = \frac{RT_f^2 PM}{\Delta H_{fus} 1000}\, m \qquad (14)$$

o, agrupando todas las constantes:

$$\Delta T_f = K_f\, m \qquad (15)$$

En la cual la constante de depresión o de disminución molal del punto de congelación, o constante crioscópica molal es:

$$K_f = \frac{RT_f^2 PM}{\Delta H_{fus} 1000} \qquad (16)$$

y para el agua, que posee una entalpia de fusión de 79,7cal/g, tiene un valor de 1,86° (ó °/molal).

El descenso crioscópico es la disminución de la temperatura de congelación del agua (0°C a presión atmosférica normal) por la presencia de sales disueltas o electrolitos, que comprometan las moléculas de agua por uniones puente de hidrógeno. Un ejemplo es el mayor enfriamiento que experimentan las bebidas cuando se agrega sal común de cocina en el recipiente con hielo en el que se las coloca y también la utilización de hielo con sal en algunas máquinas fabricadoras de helados.

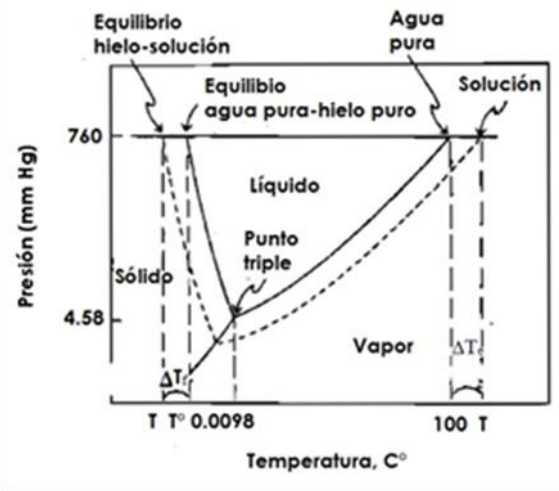


Figura.2. Descenso crioscópico y aumento ebulloscópico del agua

Presión osmótica

La reducción de la presión de vapor y el desarrollo de presión osmótica en una solución son manifestaciones de la condición básica según la cual, la energía libre de las

moléculas de solvente en el solvente puro es mayor que la energía libre del solvente en la solución. Por consiguiente, las moléculas de solvente se transfieren espontáneamente, si se da la ocasión de hacerlo, del solvente a la solución hasta que se establecen condiciones de equilibrio. La transferencia puede hacerse a través de una membrana permeable solo a las moléculas del solvente, este tipo de membranas se conocen como semipermeables. Se puede definir entonces la presión osmótica como la tendencia a diluirse de una disolución separada del disolvente puro por una membrana semipermeable. Un soluto ejerce presión osmótica al enfrentarse con el disolvente sólo cuando no es capaz de atravesar la membrana que los separa. La presión osmótica de una disolución equivale a la presión mecánica necesaria para evitar la entrada de agua cuando está separada del disolvente por una membrana semipermeable.

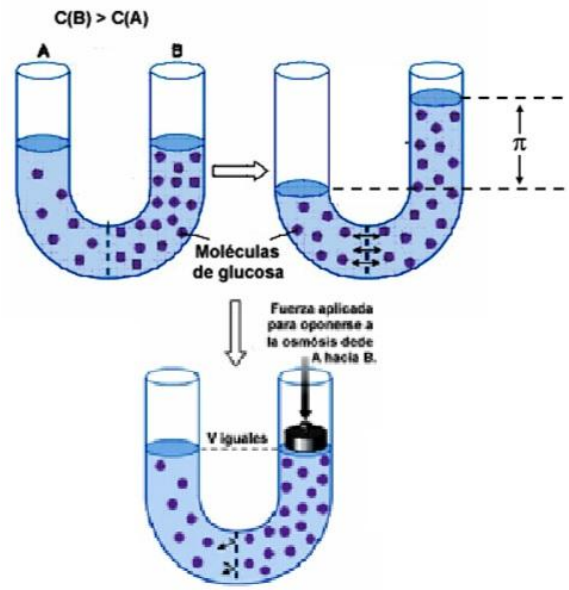


Figura 3. Presión Osmótica

Si comparamos la presión osmótica de dos disoluciones podemos clasificarlas en tres tipos:

1) **Soluciones isotónicas**: manifiestan la misma presión osmótica que una solución de referencia;
2) **Soluciones hipotónicas**: manifiestan presión osmótica menor que una solución de referencia;

3) **Soluciones hipertónicas**: manifiestan presión osmótica mayor que una solución de referencia.

van´t Hoff encontró que existe una proporcionalidad entre la presión osmótica, la concentración y la temperatura, y sugirió una relación que se corresponde con la ecuación de un gas ideal. van´t Hoff concluyó que hay una analogía aparente entre soluciones y gases y que la presión osmótica en una solución diluida es igual a la presión que ejercería un soluto si fuera un gas ocupando el mismo volumen. La ecuación es:

$$\pi V = nRT \tag{17}$$

en la cual π es la presión osmótica (atm), V el volumen de la solución (L), *R* la constante de los gases en 0,082 L atm/K mol y T es la temperatura absoluta (K). Esta ecuación también puede ser expresada como:

$$\pi = cRT \tag{18}$$

En la cual *c* es la concentración de la solución en moles/L. Cuando la concentración se expresa como molalidad, los resultados obtenidos en el cálculo son más cercanos a los experimentales, entonces:

$$\pi = mRT \tag{19}$$

Es importante no tomar la analogía de van't Hoff muy literalmente, porque conduce a la creencia de que las moléculas de soluto "producen" la presión osmótica por ejercer presión sobre la membrana, tal como las moléculas de un gas crean una presión golpeando las paredes de un recipiente. Es más correcto, sin embargo, considerar la presión osmótica como resultado de la tendencia relativa a escapar de las moléculas de disolvente en los dos lados de la membrana.

Sin embargo, la ecuación anterior está limitada solamente a soluciones diluidas, una expresión más exacta se obtiene a partir de la expresión termodinámica, la cual se deduce

relacionando la disminución de la presión de vapor y la presión osmótica. Para este fin es necesario considerar los cambios de energía libre involucrados en: la transferencia de un mol de solvente desde el solvente a la solución por un proceso de destilación a través de la fase vapor (20) y la transferencia de un mol de solvente desde el solvente a la solución por ósmosis (21):

$$\Delta G = RTln\frac{p}{p^{\circ}} \tag{20}$$

donde ΔG es el incremento de energía libre a una temperatura definida por el pasaje de un mol de agua de la solución a la fase vapor, y

$$\Delta G = -V_1(P - P^{\circ}) = -V_1\pi \tag{21}$$

En la última expresión ΔG es el incremento de energía libre a una temperatura definida para el pasaje de un mol de agua por ósmosis. En esta expresión V_1 es el volumen molar parcial, es decir, el cambio en el volumen de la solución por la adición de un mol de solvente a una cantidad importante de solución.

Igualando (20) y (21), y espejando la presión osmótica se obtiene:

$$\pi = \frac{TR}{V_1} ln\frac{p^{\circ}}{p} \tag{22}$$

La expresión (22) es una expresión más exacta que (18) y (19) para calcular la presión osmótica, y puede ser aplicada tanto a soluciones diluidas como concentradas.

Las cuatro propiedades coligativas se pueden utilizar para calcular el peso molecular de no electrolitos presentes como solutos. Para este fin, cada una de las propiedades coligativas presenta ciertas ventajas y desventajas respecto de las demás. Por ejemplo, el método del punto de ebullición puede ser utilizado únicamente cuando el soluto es no volátil y no se descompone a altas temperaturas. El método del punto de fusión funciona bien para soluciones que contienen solutos volátiles, ya que el punto de fusión depende

solamente del solvente. Es útil para calcular el peso molecular de solutos que poseen moléculas de pequeño tamaño. Sin embargo, estos dos métodos deben ser llevados a cabo a temperaturas definidas. Las mediciones de presión osmótica no presentan estas desventajas, sin embargo, las dificultades inherentes a este método no permiten un amplio uso del mismo. En resumen, se puede decir que los métodos del descenso crioscópico y últimamente el de la presión de vapor son los métodos más utilizados para realizar determinaciones de peso molecular de solutos, excepto para polímeros, en cuyo caso se utiliza el método de la presión osmótica.