

TEMA 3. DISOLUCIONES

Disoluciones: Características generales. Tipos de disoluciones. Formas de expresar la concentración. Factores que influyen en la solubilidad. Propiedades coligativas.

3.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

Se denomina disolución a la mezcla homogénea de dos o más sustancias. En sentido estricto, se habla de disolución cuando el diámetro de las partículas dispersas es inferior a 10^2 Å, pudiendo ser éstas moléculas o iones. Un ejemplo podría ser un sólido disuelto en un líquido, como el azúcar o la sal disueltos en agua.

Se distingue de una suspensión en que ésta es una mezcla en la que el soluto no está totalmente disgregado en el disolvente, sino dispersado en pequeñas partículas. Mientras una disolución es siempre transparente, una suspensión presentará turbidez, será traslúcida u opaca. Una emulsión será intermedia entre disolución y suspensión.

Normalmente en una disolución el disolvente se encuentra en mayor proporción que el soluto, aunque no siempre es así. La proporción en que tengamos el soluto en el seno del disolvente depende del tipo de interacción que se produzca entre ellos. Esta interacción está relacionada con la solubilidad del soluto en el disolvente.

Desde el punto de vista energético el proceso de disolución implica un cambio entálpico (positivo o negativo) ya que es necesario romper las

uniones soluto-soluto y disolvente-disolvente para formar unas nuevas soluto-disolvente. Depende de:

- Fuerzas de interacción entre las partículas del soluto. Para separar estas partículas es necesario un aporte de energía.
- Fuerzas de interacción entre las partículas del disolvente. Para separar estas partículas también será necesario un aporte de energía.
- Fuerzas de interacción generadas entre las partículas del soluto y del disolvente. En este caso se libera energía.

Si el valor de ΔH de la tercera etapa es mayor que la suma de las ΔH de las otras dos el proceso es exotérmico y cuando ocurre lo contrario, endotérmico. En ambos casos estaremos hablando de disoluciones no ideales. En el caso hipotético de que ΔH sea igual a cero tendremos una disolución ideal. Es lógico pensar que mezclas entre compuestos de gran similitud química se acercarán a la idealidad.

Las propiedades físicas de la disolución son diferentes a las del disolvente puro:

- Al disolver una sustancia, el volumen final es diferente a la suma de los volúmenes del disolvente y el soluto.
- La adición de un soluto a un disolvente aumenta su punto de ebullición y disminuye su punto de congelación; la adición de un soluto a un solvente disminuye la presión de vapor de éste.
- Sus propiedades físicas dependen de su concentración:
 - Disolución HCl 12 mol/L Densidad = 1,18 g/cm³
 - Disolución HCl 6 mol/L Densidad = 1,10 g/cm³
- Las propiedades químicas de los componentes de una disolución no se alteran.

3.2 CLASIFICACIÓN DE LAS DISOLUCIONES

Si consideramos la presencia de especies iónicas o moleculares en un disolución podemos hablar de dos grandes tipos de disoluciones: **electrolíticas y no electrolíticas**. La diferencia fundamental entre ambas es que en las primeras el soluto se disocia parcial o totalmente en sus iones y, como consecuencia, conducen la corriente eléctrica.

En función del **estado de agregación** las disoluciones pueden ser:

Gaseosas

- **Gases en Gases:** Los gases se pueden mezclar en cualquier proporción. Existe una gran variedad de disoluciones de gases con gases, como es el caso del oxígeno con nitrógeno en la atmósfera.
- **Líquidos en Gases:** Es el caso del vapor de agua en el aire.
- **Sólidos en Gases:** Un ejemplo sería el alcanfor sublimado en el aire.

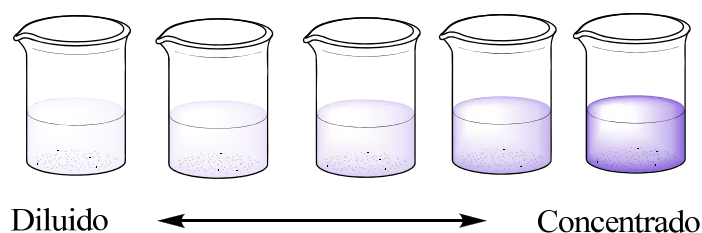
Líquidas

- **Gases en Líquidos:** Por ejemplo, dióxido de carbono disuelto en agua.
- **Líquidos en Líquidos:** Éste es un tipo de disoluciones muy utilizado. Por ejemplo, disolución de alcohol en agua.
- **Sólidos en Líquidos:** Este tipo de disoluciones es de las más utilizadas. Se disuelven por lo general pequeñas cantidades de sustancias sólidas en grandes cantidades líquidas. Ejemplos claros de este tipo son la mezcla del agua con el azúcar, también cuando se prepara un té, o al agregar sal a la hora de cocinar.

Sólidas

- **Gas en Sólido:** Es la mezcla de un gas en un sólido. Un ejemplo puede ser el hidrógeno en paladio.
- **Líquido en Sólido:** Cuando una sustancia líquida se disuelve junto con un sólido. Un ejemplo característico es el caso de la amalgama de oro, formada por una mezcla de mercurio y oro.
- **Sólido en Sólido:** En este caso, tanto el soluto como el disolvente se encuentran en estado sólido. Un ejemplo de este tipo de disoluciones son las aleaciones, como el zinc en el cobre para dar latón..

Dependiendo de la **cantidad de soluto** presente en la disolución puede ser cuantitativas o cualitativas.



Estos vasos, que contienen un colorante violeta, muestran cambios cualitativos en la concentración. Obsérvese cómo aumenta la intensidad del color al ir aumentando la concentración del colorante.

Por su concentración, la disolución puede ser considerada en términos cuantitativos o cualitativos.

Disoluciones empíricas ó cualitativas

Esta clasificación no toma en cuenta la cantidad numérica de soluto y disolvente presentes, y dependiendo de la proporción entre ellos se clasifican de la siguiente manera:

- **Disolución diluida:** Es aquella en donde la cantidad de soluto es pequeña con respecto al volumen de la disolución.
- **Disolución concentrada:** Tiene una cantidad considerable de soluto en un volumen determinado.
- **Disolución insaturada:** No tiene la cantidad máxima posible de soluto para una temperatura y presión dados.
- **Disolución saturada:** Tienen la mayor cantidad posible de soluto para una temperatura y presión dadas. En ellas existe un equilibrio entre el soluto y el disolvente.
- **Disolución sobresaturada:** contiene más soluto del que puede existir en equilibrio a una temperatura y presión dadas. Si se calienta una disolución saturada se le puede agregar más soluto; si esta disolución es enfriada lentamente y no se le perturba, puede retener un exceso de soluto pasando a ser una disolución sobresaturada. Sin embargo, son sistemas inestables, con cualquier perturbación el soluto en exceso precipita y la disolución queda saturada.

Disoluciones Valoradas

A diferencia de las disoluciones empíricas, las disoluciones valoradas cuantitativamente, sí toman en cuenta las cantidades numéricas exactas de soluto y disolvente que se utilizan en una disolución. Este tipo de clasificación es muy utilizada en el campo de la ciencia y la tecnología, pues en ellas es muy importante una alta precisión.

3.3 FORMAS DE EXPRESAR LA CONCENTRACIÓN

Hay expresiones sencillas que indican la cantidad de soluto presente en una disolución de forma que lo comprenda todo el que desee conocer la concentración de una disolución. Así, podemos referirnos a:

A.- Porcentaje masa/masa (% m/m), también llamado porcentaje en peso: expresa la cantidad de gramos de soluto que existen por cada 100 gramos de disolución.

Así, una disolución azucarada al 5% m/m, indica que dicha disolución contiene:

- a) 5 g de azúcar por cada 100 g de disolución.
- b) 5 g de azúcar en 95 g de agua. 95 g de disolvente por cada 100 g de disolución.

Ejemplo: Se disuelve 0,5 gramos de AgNO_3 en 40 gramos de agua. La concentración de la disolución resultante es 1,23%

B.- % masa/volumen (% m/V): expresa la cantidad en gramos de soluto que hay por cada 100 cm^3 de disolución.

Ejemplo: Se tienen 400 cm^3 de una disolución alcalina al 10% m/V. La cantidad de soluto será de 40 g.

C.- Porcentaje volumen/volumen: expresa la cantidad de cm^3 de soluto que hay por cada 100 cm^3 de disolución.

Ejemplo: ¿Qué cantidad de agua se ha de agregar a 60 cm^3 de alcohol etílico para que la disolución resultante sea 2,5% V/V?

La concentración del 2,5% V/V expresa que existen 2,5 cm³ de alcohol por cada 100 cm³ de disolución; ó 2,5 cm³ de alcohol por cada 97,5 cm³ de disolvente. Respuesta = 2 340 cm³ disolvente.

D.- Concentración en g/L: expresa la cantidad en gramos de soluto que hay por cada litro de disolución.

Ejemplo: Se disuelven 4,5 gramos de CuSO₄ en agua hasta obtener 700 cm³ de solución. La concentración será de 6,43 g/L.

Hay formas de expresar la concentración directamente relacionadas con **conceptos químicos**. Así, nos podemos referir a:

A. Concentración en mol/L: (Molaridad). La concentración en mol/L expresa la cantidad de moles de soluto que hay por cada litro de disolución; o la cantidad de milimoles (mmol) de soluto por cada centímetro cúbico de la disolución, (1 mol = 1000 mmol). Se simboliza: [A] ó C_A. Una disolución de ácido sulfúrico de concentración 2 mol/L, significa que la misma contiene 2 moles de H₂SO₄ por cada litro de disolución.

Ejemplo: se disuelven 2 gramos de NaOH en agua hasta obtenerse 750 cm³ de disolución. La concentración en mol/L de NaOH será 0,067 mol/L

B. Concentración en mol/Kg: (Molalidad): expresa la cantidad en moles de soluto que se encuentran por cada kilogramo de disolvente. Se representa con la letra m.

Ejemplo: Una disolución 1 m de urea CO(NH₂)₂ se prepara disolviendo 1 mol de urea (60,06 g) en 1000 g de agua.

C. Fracción Molar: expresa la cantidad de moles de cada componente en relación a la totalidad de los moles de la disolución. Se simboliza con la letra "x".

x_{sto} = fracción molar del soluto

x_{NaCl} = fracción molar del NaCl

Para calcularla:

$$x_{sto} = \frac{n_{sto}}{n_{total}} \quad x_{dte} = \frac{n_{dte}}{n_{total}}$$

En una mezcla binaria se ha de cumplir: $x_{sto} + x_{dte} = 1$

Ejemplo: Calcular la fracción molar y la molaridad de una disolución de H_2SO_4 al 85,16% m/m y de densidad $1,78 \text{ g/cm}^3$.

M del H_2O = 18 g/mol

M del H_2SO_4 = 98 g/mol.

Si consideramos 100 g de disolución, tendremos 85,16 g de H_2SO_4 y 14,84 g de H_2O .

Las fracciones molares de los componentes de la disolución serán:

$$n_{H_2SO_4} = \frac{85,16 \text{ g}}{98 \text{ g/mol}} = 0,869 \text{ mol} \quad n_{H_2O} = \frac{14,84 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 0,824 \text{ mol}$$

$$n_{total} = 0,869 \text{ mol } H_2SO_4 + 0,824 \text{ mol } H_2O = 1,693 \text{ moles}$$

$$x_{H_2SO_4} = \frac{0,869 \text{ mol}}{1,693 \text{ mol}} = \mathbf{0,51} \quad x_{H_2O} = \frac{0,824 \text{ mol}}{1,693 \text{ mol}} = \mathbf{0,49}$$

Para hallar la molaridad de la disolución tendremos que saber el volumen de la misma:

$$V = \frac{100 \text{ g}}{1,78 \text{ g/mL}} = 56,18 \text{ mL} \quad \text{y por tanto} \quad M = \frac{1 \text{ mol}}{56,18 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = \mathbf{17,8 \text{ mol/L}}$$

3.4 FACTORES QUE INFLUYEN EN LA SOLUBILIDAD

La solubilidad expresa la cantidad de gramos de soluto disueltos por cada 100 g de disolvente a una determinada temperatura. Para calcularla, se utiliza la siguiente relación.

$$\text{Solubilidad} = \frac{\text{masa soluto (g)}}{\text{masa disolvente (g)}} \times 100$$

Para que una sustancia se disuelva en otra debe existir semejanza en las polaridades de sus moléculas. Por ejemplo el agua es un compuesto polar, por ello disuelve con facilidad a las sustancias polares como son los ácidos, hidróxidos y sales inorgánicas y a los compuestos orgánicos polares. Esta regla no es totalitaria, ya que existen compuestos inorgánicos altamente polares que son insolubles en agua como son los carbonatos, fosfatos (exceptuando a los del grupo IA y del NH_4^+), los hidróxidos (exceptuando los del grupo IA y el $\text{Ba}(\text{OH})_2$) y los sulfuros (exceptuando a los del grupo IA, IIA, del NH_4^+) esta situación está relacionada con el tamaño de la molécula y las fuerzas interiónicas.

Las sustancias se consideran insolubles cuando la solubilidad es menor a 0,1 mg de soluto por cada 100 g disolvente. Y cuando un líquido no se disuelve en otro líquido se dice que no son miscibles.

Los factores a tener en cuenta son la naturaleza del soluto y del solvente, la temperatura y la presión.

Naturaleza del soluto y del disolvente

No existe una regla fija que permite establecer una generalización en cuanto al fenómeno de la disolución. Cuando un soluto es agregado en un disolvente se da un proceso de difusión de las moléculas del soluto hacia el seno de las moléculas del disolvente, lo cual ocurre sólo y cuando entre las

moléculas del soluto y del disolvente se establezcan fuerzas interactivas capaces de vencer las fuerzas intermoleculares existentes en el cuerpo a dispersar. Es por ello que los disolventes polares tienden a disolver a las sustancias de polaridad semejante, aunque este proceso puede ser interferido por la existencia de moléculas más voluminosas que las del disolvente y por ende, la existencia de fuerzas intermoleculares superiores a las que podrían establecerse entre el soluto y el disolvente.

Temperatura

Generalmente un aumento de temperatura facilita el proceso de disolución de un soluto. Lo que se explica por los siguientes hechos:

- El calor suministrado al sistema aumenta la velocidad de difusión de las partículas del soluto en el seno del disolvente.
- El calor suministrado es absorbido por las moléculas del soluto, debilitándose las fuerzas intermoleculares y facilitándose el proceso de solvatación.

Sin embargo, existen casos en donde un aumento de temperatura disminuye la solubilidad, como el caso del $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ el cual su solubilidad en agua a 0°C es de 39,5% mientras que a 100°C es de 2,5%.

Existe otro caso como el del NaCl el cual una variación de temperatura no altera, apreciablemente la solubilidad. Otro caso muy particular es el Na_2SO_4 el cual al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad hasta alcanzar un máximo, a partir de allí un incremento de temperatura, disminuye la solubilidad. Este comportamiento se debe a que a cierta temperatura los cristales de la sal se hidratan provocando un descenso en la solubilidad en 100 g del disolvente.

Presión

Este es un factor que tiene efecto apreciable en la solubilidad de gases. Viene dado por la ley de Henry:

- La solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a su presión.
- En una mezcla de gases cada gas se disuelve independientemente de los demás y en razón directa a su propia presión parcial.

$$P_a = k \cdot C_a \quad (C_a = \text{concentración del gas en el líquido})$$

Ejemplo: Una botella con una bebida carbónica.

3.5 PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LAS DISOLUCIONES DILUIDAS

Hay propiedades de las disoluciones que dependen exclusivamente de la concentración del soluto y no de la naturaleza de éste. Son las llamadas **propiedades coligativas**. Están estrechamente relacionadas con la variación de presión de vapor del disolvente. En primera instancia vamos a hablar de las propiedades coligativas de las disoluciones de solutos no electrolitos y posteriormente, por extensión, comentaremos dichas propiedades para el caso de electrolitos.

Las principales propiedades coligativas que vamos a considerar son:

- Descenso de la Presión de Vapor
- Aumento Ebulloscópico
- Descenso Crioscópico
- Presión Osmótica

3.5.1 DESCENSO DE LA PRESIÓN DE VAPOR

Se llama presión de vapor de un líquido puro a la presión ejercida por el vapor de dicho líquido sobre las paredes del recipiente que lo contiene suponiendo que está cerrado y que el líquido no lo llena por completo.

La presión de vapor depende de la naturaleza del disolvente y de la temperatura a la cual se mida. Se puede considerar la presión de vapor como la constante del equilibrio líquido-vapor, situación en la que la cantidad de moléculas de vapor que vuelven a la fase líquida es igual a la cantidad de moléculas que se transforman en vapor.

La presión de vapor aumenta con la temperatura. Cuando la presión de vapor, al aumentar la temperatura alcanza el valor de la presión

atmosférica, el líquido hierve. A la temperatura a la cual ocurre esto se le llama temperatura de ebullición.

Al disolver un no electrolito en un disolvente la presión de vapor de éste disminuye. La relación entre la presión de vapor del disolvente puro, la del disolvente en la disolución y la concentración del mismo viene dada por la Ley de Raoult: En 1887, F. M. Raoult estableció que «la disminución relativa de la presión de vapor de un líquido volátil al disolver en él un soluto no volátil es igual a la fracción molar del soluto». Este enunciado conocida por la **ley de Raoult** se puede expresar:

$$(P_1^\circ - P_1)/P_1^\circ = n_2/(n_2 + n_1) = x_2$$

donde P_1° es la presión de vapor del disolvente puro, P_1 la presión de vapor del disolvente en la disolución, n_2 y n_1 el número de moles de soluto y disolvente, respectivamente, y x_2 la fracción molar del soluto.

Esta expresión también se puede escribir

$$\Delta P_1 = x_2 P_1^\circ$$

Y si tenemos en cuenta que $x_2 = 1 - x_1$

$$\Delta P_1 = (1 - x_1) P_1^\circ$$

$$P_1^\circ - P_1 = P_1^\circ - x_1 P_1^\circ$$

$$P_1 = x_1 P_1^\circ$$

Desde un punto de vista microscópico, esta ley se puede entender fácilmente teniendo en cuenta que a una temperatura dada parte de las moléculas situadas en la superficie de un líquido pueden alcanzar la energía necesaria para pasar al estado vapor, lo cual viene determinado por la presión de vapor. Al disolver un soluto, parte de la superficie del disolvente queda ocupado por las moléculas de soluto y, por tanto, la facilidad de las

moléculas de disolvente para pasar al estado vapor será menor. Esta disminución será proporcional a la relación que existe entre el número de moléculas de soluto y el número total de moléculas en la superficie.

Ejemplo: Calcular el descenso de la presión de vapor del disolvente y la presión de vapor de una disolución que contiene 100 g de azúcar, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en 500 g de agua a 25 °C. Dato: P_v del agua a 25°C = 23,76 torr

$$\text{moles de azúcar: } \frac{100 \text{ g}}{342 \text{ g/mol}} = 0,292 \text{ mol}$$

$$\text{moles de agua: } \frac{500 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 27,8 \text{ mol}$$

$$x_{\text{azúcar}} = \frac{0,292 \text{ mol}}{0,292 \text{ mol} + 27,8 \text{ mol}} = 0,0104$$

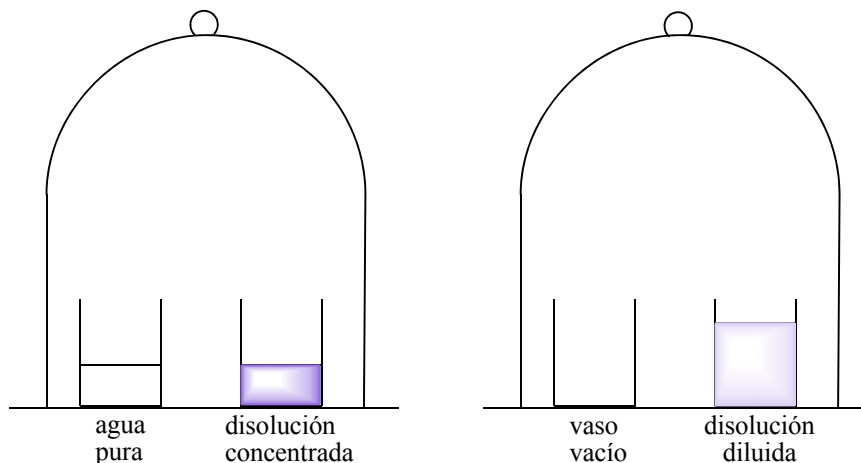
$$\Delta P_1 = x_2 P_1^\circ$$

$$\Delta P_1 = 0,0104 \cdot 23,76 \text{ torr} = 0,25 \text{ torr}$$

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

$$P_1 = P_1^\circ - \Delta P_1 = 23,76 \text{ torr} - 0,25 \text{ torr} = 23,51 \text{ torr}$$

Una consecuencia del descenso de la presión de vapor se muestra en la experiencia:



Bajo una campana herméticamente cerrada se colocan dos vasos. En uno se pone una disolución acuosa de una determinada concentración; en el otro se pone agua pura. Transcurrido un tiempo se observa que el agua se ha desplazado en forma de vapor desde el vaso con agua pura hacia la disolución, es decir, desde una zona donde la presión de vapor es grande (agua pura) hasta una zona donde es pequeña (disolución).

Disolución líquido/líquido

Aunque decimos que estas disoluciones deben ser diluidas, existen mezclas de disolventes volátiles cuyo comportamiento se aleja muy poco de la ley de Raoult. Son las llamadas disoluciones ideales.

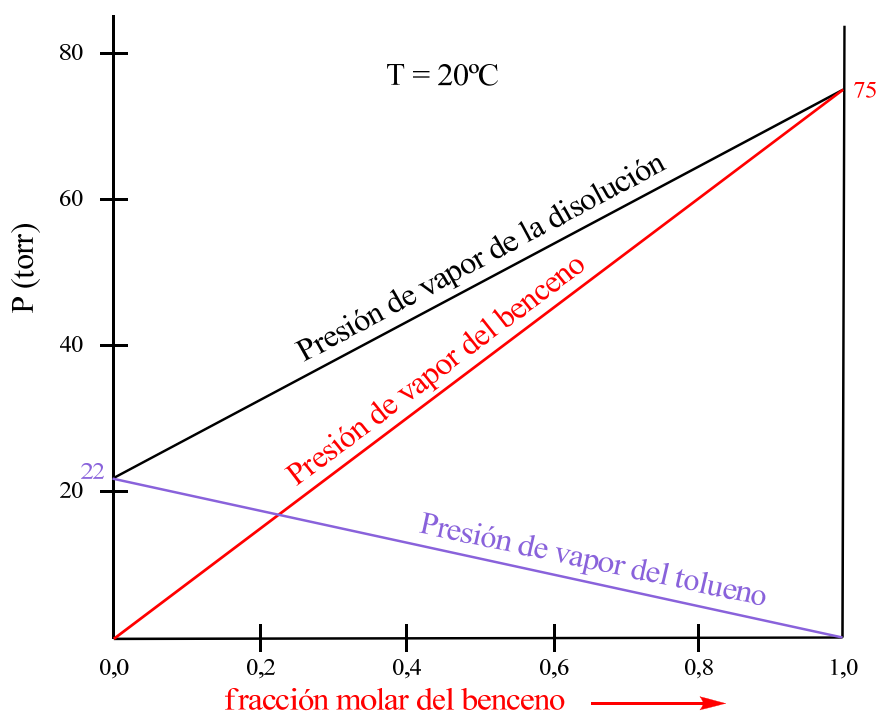
En este caso para cada componente se puede poner:

$$P_1 = x_1 P_1^\circ \qquad P_2 = x_2 P_2^\circ$$

y la presión total del vapor en equilibrio con la disolución será:

$$P = P_1 + P_2 = x_1 P_1^\circ + x_2 P_2^\circ$$

Así, para una mezcla benceno-tolueno podemos hacer la siguiente gráfica:



También será posible hallar las fracciones molares de los componentes **1** y **2** en el vapor aplicando la ley de Dalton de las presiones parciales de mezclas de gases. En efecto, si llamamos y_1 e y_2 a las fracciones molares de 1 y 2, respectivamente, tendremos:

$$P_1 = y_1 P \qquad P_2 = y_2 P$$

Y por tanto

$$y_1 = P_1/P \qquad y_2 = P_2/P$$

Ejercicio:

El etanol y el metanol forman una disolución que es casi ideal. A 293 K la presión de vapor del etanol puro es 44,5 torr y la del metanol 88,8 torr. Calcúlese:

- a) Las presiones parciales, la presión total y la composición del vapor en equilibrio con una mezcla líquida formada por 60 mg de etanol y 40 mg de metanol.
- b) La composición de una mezcla líquida a 293 K en equilibrio con su vapor, el cual contiene un 40% molar de metanol.

Solución:

$$\text{a) moles de etanol: } \frac{60 \times 10^{-3} \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 1,30 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{moles de metanol: } \frac{40 \times 10^{-3} \text{ g}}{32 \text{ g/mol}} = 1,25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_e = \frac{1,30 \times 10^{-3} \text{ mol}}{(1,30 + 1,25) \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0,51$$

$$x_m = 0,49$$

$$P_{V_e} = x_e P_{V_e}^{\circ} = 0,51 \cdot 44,5 \text{ torr} = \mathbf{22,7 \text{ torr}}$$

$$P_{V_m} = x_m P_{V_m}^{\circ} = 0,49 \cdot 88,8 \text{ torr} = \mathbf{43,5 \text{ torr}}$$

$$P = P_{V_e} + P_{V_m} = 22,7 \text{ torr} + 43,5 \text{ torr} = \mathbf{66,2 \text{ torr}}$$

En la fase de vapor:

$$P_i = y_i P \begin{cases} 22,7 \text{ torr} = y_e P \longrightarrow y_e = \frac{22,7 \text{ torr}}{66,2 \text{ torr}} = \mathbf{0,34} \\ 43,5 \text{ torr} = y_m P \longrightarrow y_m = \frac{43,5 \text{ torr}}{66,2 \text{ torr}} = \mathbf{0,66} \end{cases}$$

- b) Si la fase de vapor contiene un 40% molar de metanol, la fracción molar de éste será 0,4:

$$\left. \begin{array}{l} y_m = 0,4 \\ y_e = 0,6 \end{array} \right| \begin{array}{l} \text{Por la ley de Dalton:} \\ P_{V_m} = y_m P \end{array} \quad (1)$$

A su vez, la presión total será:

$$P = P_{V_m} + P_{V_e} = x_m P_{V_m}^{\circ} + x_e P_{V_e}^{\circ}$$

llevado a (1):

$$x_m P_{V_m}^{\circ} = (x_m P_{V_m}^{\circ} + x_e P_{V_e}^{\circ}) y_m$$

$$x_m P_{V_m}^{\circ} = [x_m P_{V_m}^{\circ} + (1 - x_m) P_{V_e}^{\circ}] y_m$$

$$x_m \cdot 88,8 \text{ torr} = [x_m \cdot 88,8 \text{ torr} + (1 - x_m) 44,5 \text{ torr}] 0,4$$

de donde:

$$\mathbf{x_m = 0,25} \quad \mathbf{x_e = 0,75}$$

Cuando se trabaja **con disoluciones diluidas** como las biológicas, cuya molalidad oscila entre 0 y 0,4, se puede utilizar una fórmula aproximada. Si por ejemplo, la molalidad $m = 0,4$ hay 0,4 moles de soluto en 1000 g de agua, o lo que es lo mismo, 0,4 moles de soluto por cada 55,5 moles de agua, ya que 1000 g de agua (peso molecular =18) son 55,5 moles:

Por otro lado, la fracción molar del soluto (X_s) es:

$$x_s = \frac{0,4}{0,4 + 55,5} = \frac{m}{m + 55,5}$$

$$x_s = \frac{0,4}{0,4 + 55,5} = \frac{m}{m + 55,5} \approx \frac{m}{55,5} = 0,018 m$$

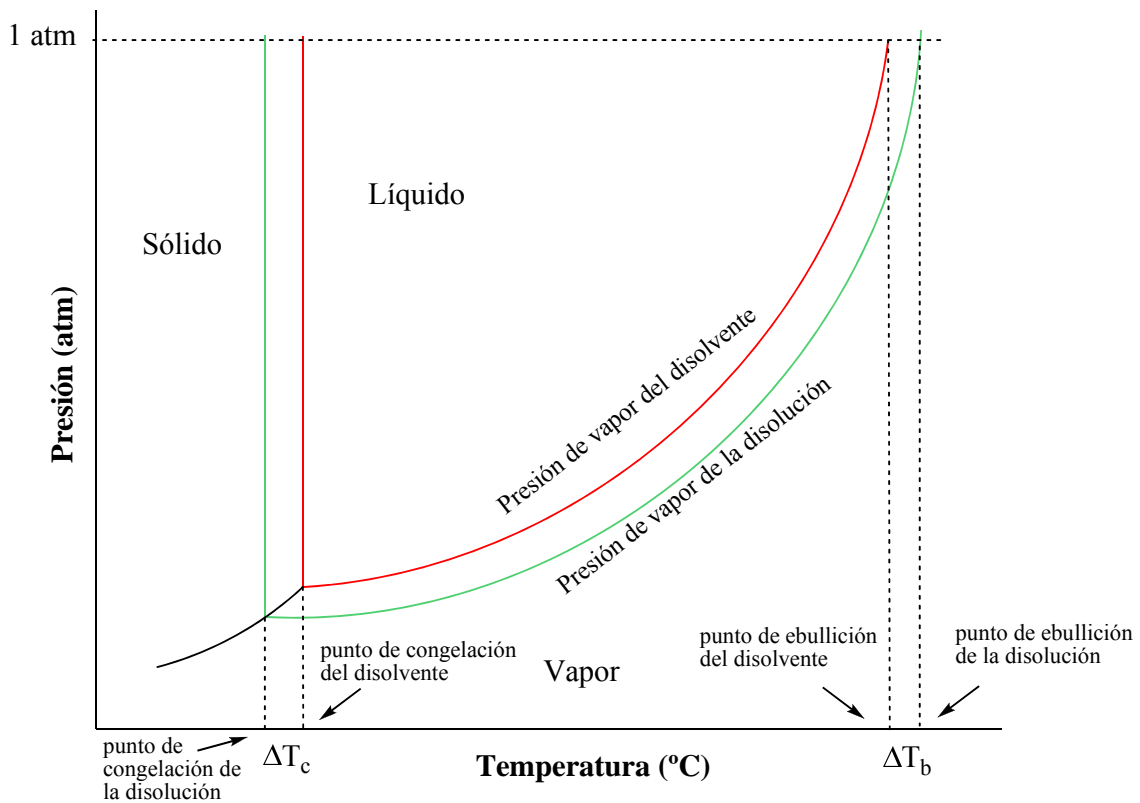
y por lo tanto,

$$\frac{\Delta P}{P} = x_s \approx 0,018 m$$

De acuerdo con esta fórmula, el descenso relativo de la presión de vapor es proporcional a la molalidad, si la disolución es diluida.

3.5.2 AUMENTO EBULLOSCÓPICO Y DESCENSO CRIOSCÓPICO

El punto de ebullición de un líquido es la temperatura a la cual su presión de vapor se hace igual a la presión atmosférica. Así, el agua hierve a 100 °C, lo cual quiere decir que la presión de vapor del agua a 100 °C es de 1 atm.



Si disolvemos en agua un soluto no volátil disminuirá la presión de vapor de la disolución, por tanto no habrá ebullición al ser menor de 1 atm. Para que hierva, es decir, para alcanzar de nuevo la presión de vapor de 1 atm, habrá que elevar la temperatura. Este aumento de temperatura es proporcional a la molalidad de la disolución:

$$\Delta T_b = K_b m_2 \quad \text{donde} \quad K_b = \frac{RT_b^2}{10^3 l_b}$$

K_b es una constante específica del disolvente

Siendo **R**: constante universal de los gases

T_b: temperatura de ebullición del disolvente

l_b: calor latente de vaporización del disolvente, que se puede definir como el calor absorbido al pasar 1 g de sustancia del estado líquido al estado gaseoso a temperatura constante.

Por tanto K_b será característica de cada disolvente.

Análogamente se calcula el descenso del punto de congelación de una disolución:

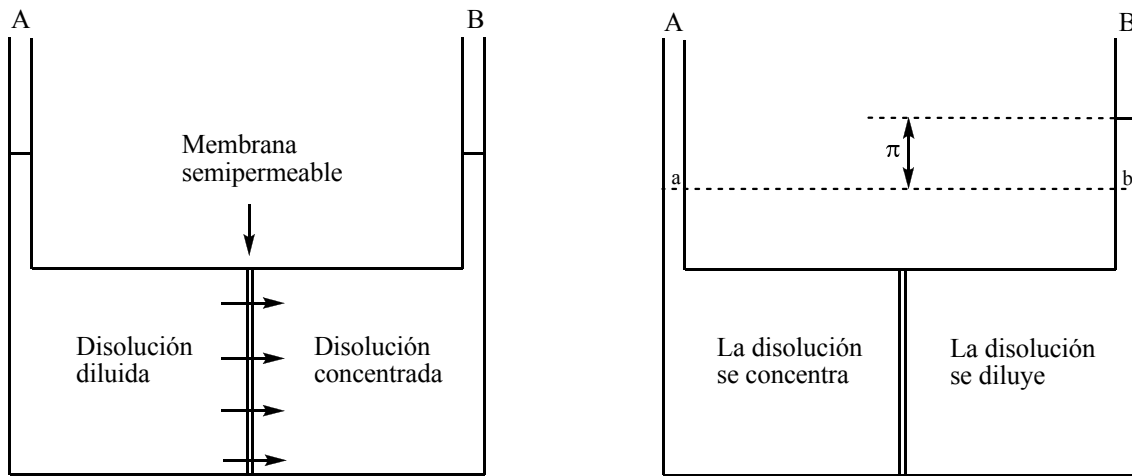
$$\Delta T_c = K_c m_2$$

3.5.3 PRESIÓN OSMÓTICA

Se denomina ósmosis al paso de un disolvente a través de una membrana semipermeable que separa dos disoluciones de distinta concentración.

Consideremos dos disoluciones acuosas de distinta concentración separadas por una membrana semipermeable. Ésta dejará pasar a su través moléculas de agua, pero no de soluto. Si observamos el dibujo, vemos cómo el nivel de líquido desciende en la parte donde se encuentra la disolución diluida y asciende en la zona de la disolución concentrada. Para evitar este paso de disolvente habría que aplicar una presión en B. Esta presión es la

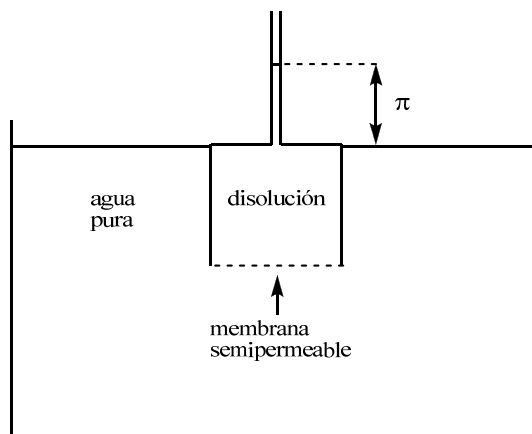
que se genera por la diferencia de altura entre los tubos A y B, que evita que el agua siga pasando de la disolución diluida a la concentrada.



Pasa disolvente hasta alcanzar una altura tal que contrarresta la sobrepresión.

Si externamente aplicamos una presión mayor que π el disolvente pasa en sentido contrario. Es la llamada ósmosis inversa. En ella se basan los métodos para desalinizar el agua del mar y hacerla así potable.

Otro sistema similar es el esquematizado en la figura. En un recipiente de gran superficie en el que sólo hay agua sumergimos otro que contiene la disolución y que posee una membrana semipermeable y un tubo capilar vacío en la parte superior. Observamos cómo la disolución asciende por el tubo hasta que la presión que se genera impide el paso del disolvente.



En este caso la diferencia de altura viene dada sólo por la altura que alcanza el líquido en el capilar.

Dos disoluciones con la misma presión osmótica serán **isotónicas**. Si no es así, la de mayor presión osmótica será **hipertónica** con respecto a la otra y ésta será **hipotónica** con respecto a la primera.

Las membranas plasmáticas de los glóbulos rojos son semipermeables. En su interior los glóbulos tienen una disolución acuosa de una determinada presión osmótica. Si se introducen en agua, ésta penetrará a través de la membrana para diluir la disolución interna. Los glóbulos se hinchan y se rompen. También se producirá ósmosis si introducimos glóbulos rojos en una disolución salina concentrada. El agua saldrá de las células y se producirá una contracción de las mismas. Estos procesos son de suma importancia en los sistemas biológicos.

La expresión que relaciona la presión osmótica con la concentración es:

$$\pi = M R T$$

que también se puede expresar:

$$\pi V = n R T$$

Esta fórmula es sólo aproximada y válida para disoluciones muy diluidas.

3.5.4 DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

Muchas sustancias muestran en disolución valores de sus propiedades coligativas superiores a los esperados. Dado que estas disoluciones conducen la corriente eléctrica, se las denomina **electrólitos**. Este hecho se debe a que al disolver en agua una sustancia de este tipo se disocia en sus iones, lo que hace, por un lado, que se origine una conducción de la corriente eléctrica

y, por otro, que aumente la concentración de especies disueltas con el correspondiente aumento de los valores de las propiedades coligativas. Los electrolitos se pueden clasificar en **fuertes y débiles**. Los primeros se disocian completamente (sales, ácidos y bases fuertes), mientras que los segundos sólo se disocian parcialmente (ácidos y bases débiles, ...).

Esta propiedad va a influir significativamente en las propiedades coligativas de las disoluciones de este tipo de sustancias. Veamos un ejemplo sencillo. Si preparamos una disolución de un electrolito fuerte como puede ser KCl 0,1 M, éste se disocia totalmente y lo que realmente tenemos es una disolución 0,1 M de K^+ y 0,1 M de Cl^- , es decir, tendremos una concentración 0,2 M de especies disueltas. De la misma forma si consideramos una disolución 0,1 M de Na_2SO_4 la concentración de las especies disueltas será 0,2 M de Na^+ y 0,1 M de SO_4^{2-} , por tanto, la concentración total será 0,3 M. La disociación total se puede considerar en disoluciones muy diluidas. En las disoluciones que no lo son hay interacciones entre los iones y esto hace que esta concentración disminuya.

Para mantener la validez de las ecuaciones de las propiedades coligativas se introduce un factor **i** o **coeficiente de Van't Hoff**:

Así, el aumento ebulloscópico o la presión osmótica los podemos expresar como:

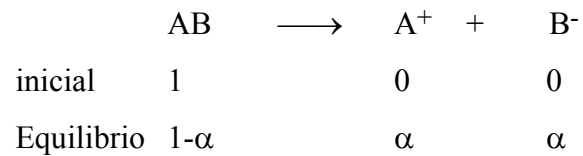
$$\Delta T_b = i K_b m \quad \text{ó} \quad \pi = i CRT$$

El factor **i** nos cuantifica lo que varía la concentración de la disolución por el comportamiento de los electrolitos, y se puede determinar dividiendo el incremento experimental (real) del valor de la propiedad coligativa, entre el incremento teórico que se produciría si la disolución no fuese electrolítica:

$$i = \frac{(\Delta T_b)_{\text{exp}}}{(\Delta T_b)_{\text{teo}}}$$

En disoluciones muy diluidas los valores de i serían iguales al número de iones presentes (p. ej. $i=2$ para una disolución muy diluida de KCl), mientras que en el resto serán inferiores.

En el caso de los electrolitos débiles el coeficiente de Van't Hoff puede relacionarse con su **grado de disociación, α** :



$$i = n_T = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha$$

Esta relación se cumplirá para disoluciones muy diluidas.