

Tema 6

Disoluciones

CONTENIDO

- 1.- Definiciones. Formas de expresar la concentración.**
- 2.- Concepto de disolución ideal. Ley de Raoult.**
- 3.- Magnitudes termodinámicas de mezcla.**
- 4.- Disoluciones binarias ideales. Diagramas P-x y T-x.**
- 5.- Disoluciones diluidas ideales. Ley de Henry.**
- 6.- Propiedades coligativas.**

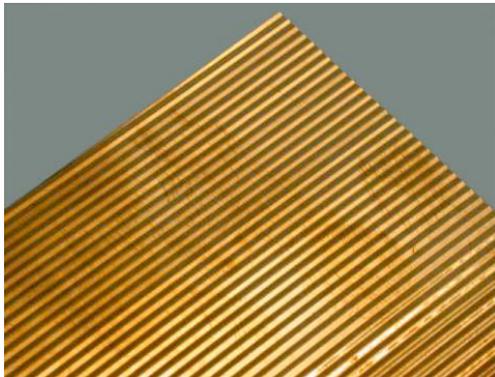
1 DEFINICIONES. FORMAS DE EXPRESAR LA CONCENTRACIÓN.

Disolución: mezcla homogénea de dos o más sustancias.

Clasificación de las disoluciones

- Dependiendo de la naturaleza de la fase:

Sólida



Líquida



Gaseosa



- Dependiendo del número de componentes:
 - * Binaria
 - * Ternaria
 - * Cuaternaria
 -
 -
 -

Disolvente: Componente que está presente en mayor cantidad o que determina el estado de la materia en la que existe una disolución.

Solutos: Los restantes componentes.

Clasificación de las disoluciones líquidas

- Dependiendo del disolvente: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Acuosas} \\ \text{No acuosas} \end{array} \right.$
- Dependiendo del estado del soluto:

Soluto sólido



Soluto líquido



Soluto gaseoso



- Dependiendo de la naturaleza del soluto: $\left\{ \begin{array}{l} \text{Electrolíticas: soluto se disocia en iones (ej. sal)} \\ \quad \text{(conducen la corriente eléctrica)} \\ \text{No electrolíticas: soluto no se disocia en iones (ej. azúcar)} \\ \quad \text{(no conducen la corriente eléctrica)} \end{array} \right.$

La descripción de una disolución implica conocer sus componentes y sus cantidades relativas → **concentración**.

Formas de expresar la concentración

• Fracción molar (x)

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{Tot}}} \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Representa el tanto por uno en moles de } i \\ \bullet \text{ Adimensional} \\ \bullet 0 \leq x_i \leq 1 \quad ; \quad \sum_i x_i = 1 \end{array} \right.$$

• Molalidad (m)

$$m_i = \frac{n_i}{\text{kg disolvente}} \left\{ \begin{array}{l} \bullet \text{ Unidades: mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (molal, m)} \\ \bullet \text{ Ventaja: No varía con T} \end{array} \right.$$

- **Molaridad (M)**

$$M_i = \frac{n_i}{L \text{ disolución}}$$

- Unidades: mol·L⁻¹ (molar, M)
- Desventaja: Varía con T
- Ventaja: Facilidad para medir V

- **Normalidad (M)**

$$N_i = \frac{\text{equivalentes (i)}}{L \text{ disolución}}$$

- Unidades: equiv·L⁻¹ (normal, N)
- Desventaja: depende de la reacción
- Uso no recomendado

equivalentes (i) = $n_i \cdot \text{valencia}$  Protones transferidos en rcc. ácido-base
Electrones transferidos en rcc. redox

- **Porcentaje en peso (% p/p)**

$$\% \text{ peso} = \frac{\text{masa soluto}}{\text{masa disolución}} \cdot 100$$

- **Partes por millón (ppm)**

$$\text{ppm} = \frac{\text{masa soluto}}{\text{masa disolución}} \cdot 10^6$$

2 CONCEPTO DE DISOLUCIÓN IDEAL. LEY DE RAOULT.

Estudio de los gases: Fácil gracias al **modelo del gas ideal**.

- Modelo sencillo para predecir su comportamiento.
- Referente para el estudio de gases reales.

1) Descripción fenomenológica: $PV = nRT$

2) Descripción molecular:

- Moléculas puntuales (V despreciable).
- No existen interacciones intermoleculares entre ellas.

¿No podríamos disponer de un modelo análogo para disoluciones?

¡ Sí !

MODELO DE LA DISOLUCIÓN IDEAL

1) Descripción molecular

Disolución en la cual las moléculas de las distintas especies son tan semejantes unas a otras que las moléculas de uno de los componentes pueden sustituir a las del otro sin que se produzca una variación de la estructura espacial de la disolución ni de la energía de las interacciones intermoleculares presentes en la misma.

2) Descripción fenomenológica

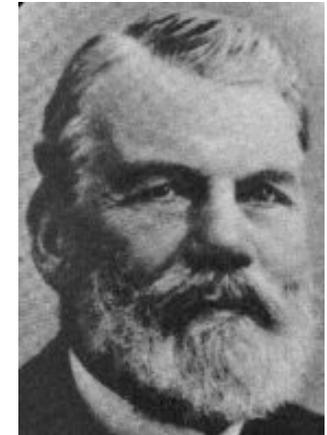
Ley de Raoult

$$P_i = x_i^L P_i^*$$

Presión parcial de i en el vapor en equilibrio con la disolución

Fracción molar de i en la disolución líquida

Presión de vapor del líquido i puro



François Marie Raoult

3 MAGNITUDES TERMODINÁMICAS DE MEZCLA.

Magnitud de mezcla: Diferencia entre el valor de la magnitud en la disolución y la de los componentes puros.

Compuestos puros \rightarrow Disolución $\Delta Y_M = Y_{\text{disoluc}} - Y^*$

En el caso de una disolución ideal (T y P ctes)

$\Delta V_M = 0$ no hay cambio de volumen al formarse la disolución, pues no cambia la estructura espacial.

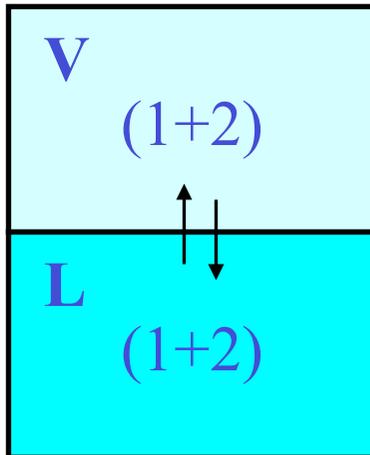
$\Delta U_M = 0$ pues no cambia la energía de las interacciones al formarse.

$\Delta H_M = 0$ no hay calor de mezcla a P cte; ni absorbe ni desprende Q.

$\Delta S_M > 0$ aumenta el desorden.

$\Delta G_M < 0$ formación de la disolución: espontánea.

4 DISOLUCIONES BINARIAS IDEALES. DIAGRAMAS P-x y T-x.



Disolución ideal de los componentes 1 y 2
(ambos volátiles)
Equilibrio $L \leftrightarrow V$

Disolución ideal \longrightarrow Ley de Raoult $\left\{ \begin{array}{l} P_1 = x_1^L P_1^* \\ P_2 = x_2^L P_2^* \end{array} \right.$

En el vapor, de acuerdo con la ley de Dalton:

$$P_{\text{TOT}} = P_1 + P_2 \quad ; \quad P_1 = x_1^V P_{\text{TOT}} \quad ; \quad P_2 = x_2^V P_{\text{TOT}}$$

Con estas expresiones puedo conocer la composición del vapor sabiendo la del líquido (ambas no tienen por qué ser iguales).

Diagrama P-x (a T cte, disolución ideal)

Da P_1 , P_2 y P_{TOT} en el equilibrio en función de la composición del líquido (x_1^L)

$$P_1 = x_1^L P_1^* = P_1^* x_1^L$$

Recta; pendiente = P_1^* , o.o.= 0

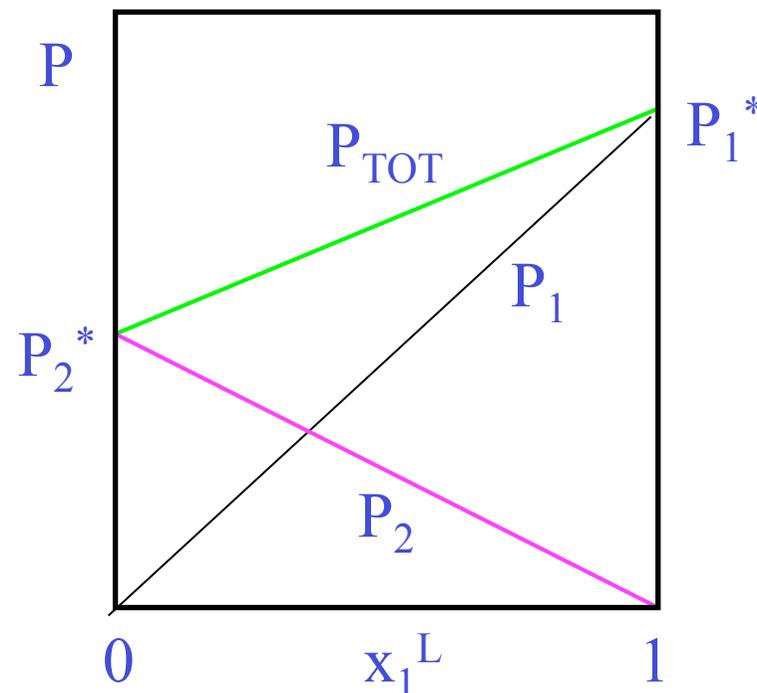
$$P_2 = x_2^L P_2^* = (1 - x_1^L) P_2^* = -P_2^* x_1^L + P_2^*$$

Recta; pendiente = $-P_2^*$, o.o.= P_2^*

$$P_{TOT} = P_1 + P_2 = P_1^* x_1^L - P_2^* x_1^L + P_2^* = (P_1^* - P_2^*) x_1^L + P_2^*$$

Recta;
pendiente = $P_1^* - P_2^*$
o.o.= P_2^*

Si, p.ej.,
 $P_1^* > P_2^*$

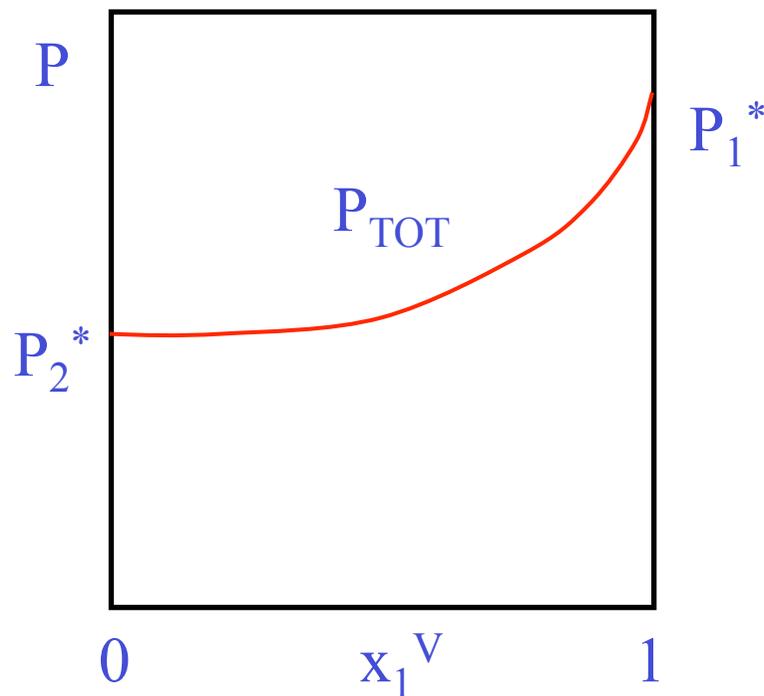


“Pega”: no nos informa de la composición del vapor (x_1^V).

$$x_1^V = \frac{P_1}{P_{\text{TOT}}} = \frac{x_1^L P_1^*}{P_{\text{TOT}}}$$

$$P_{\text{TOT}} = (P_1^* - P_2^*) \frac{x_1^V P_{\text{TOT}}}{P_1^*} + P_2^* \quad ; \quad \left[1 - \frac{(P_1^* - P_2^*) x_1^V}{P_1^*} \right] P_{\text{TOT}} = P_2^*$$

$$\frac{P_1^* - (P_1^* - P_2^*) x_1^V}{P_1^*} \cdot P_{\text{TOT}} = P_2^* \quad ; \quad P_{\text{TOT}} = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* - (P_1^* - P_2^*) x_1^V}$$



Curva de P frente a la composición del vapor (x_1^V)

Podemos representar ambas en un mismo diagrama

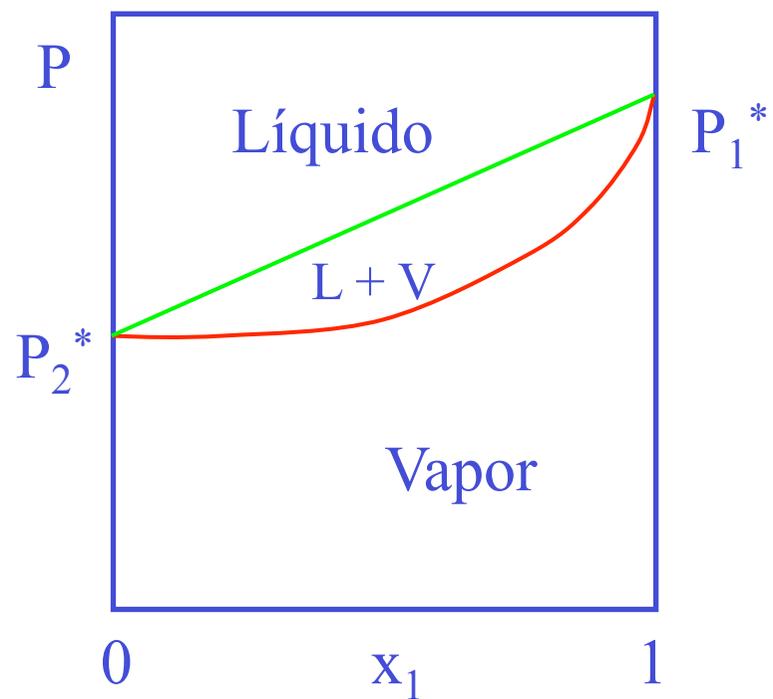
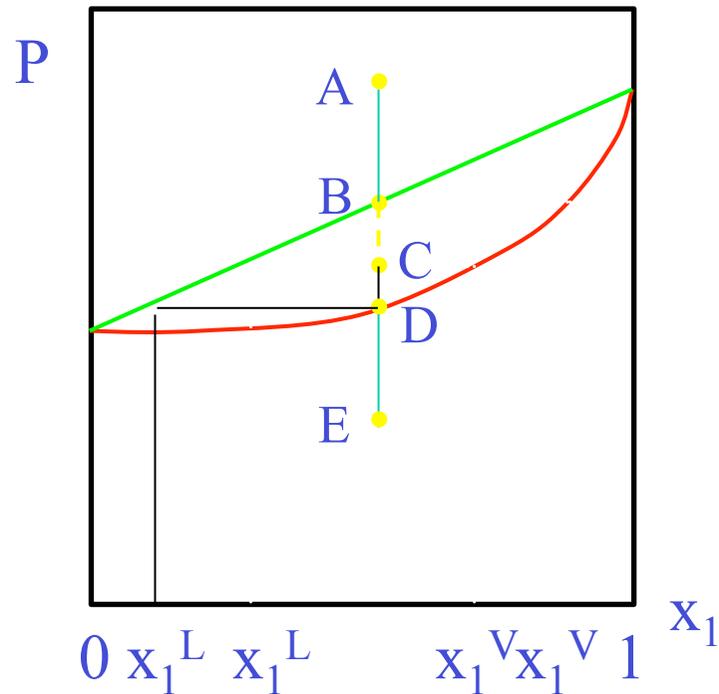


Diagrama de fases P-x
(T = cte)

Podemos representar ambas en un mismo diagrama



Disminuimos P a T cte de A hasta E

A: disolución líquida

B: empieza a producirse vapor

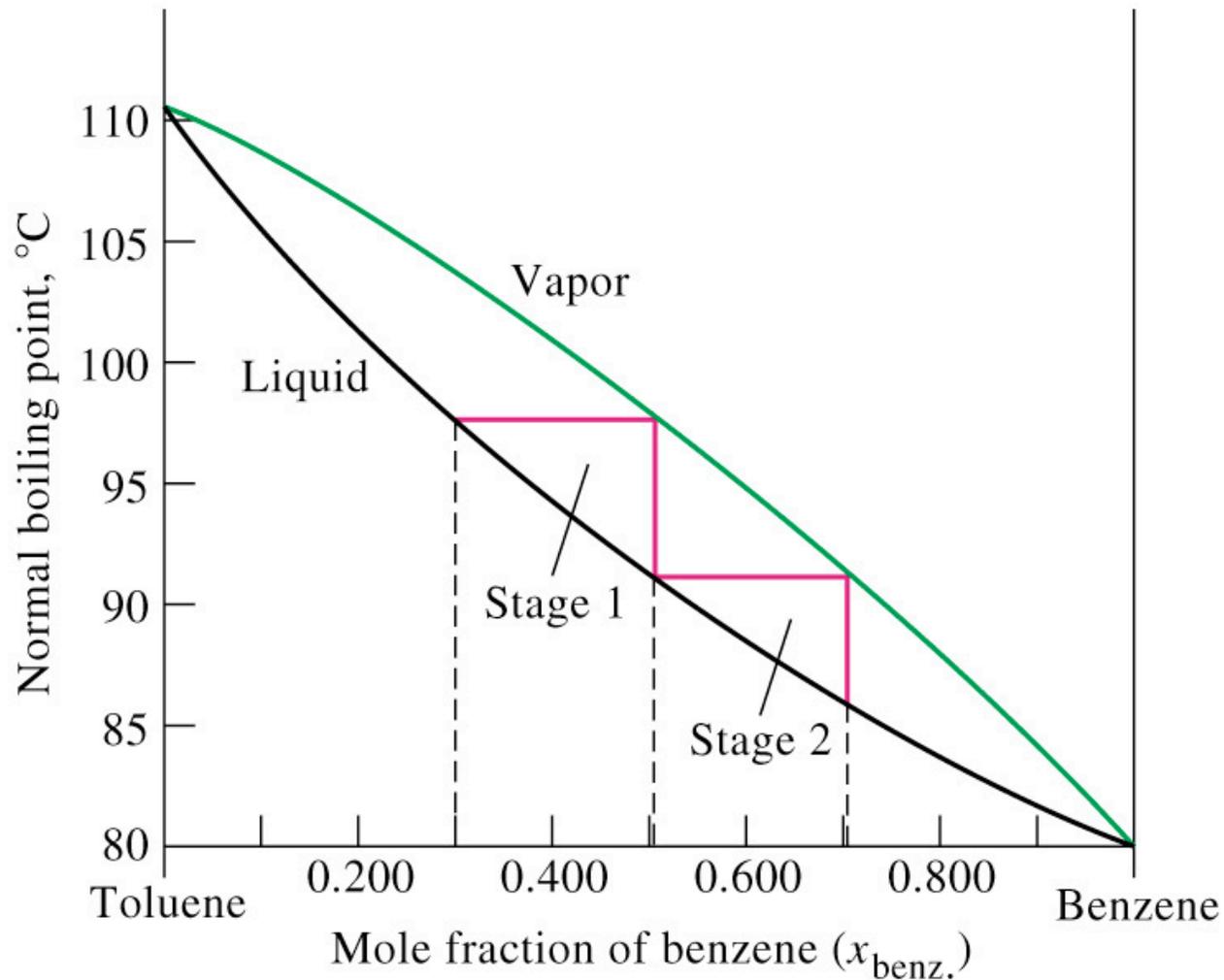
C: líq + vapor en equilibrio

D: Se evapora la última gota de líquido

E: Todo vapor

Diagrama T-x (a P cte)

Representamos la temperatura de ebullición de la disolución en función de la fracción molar.

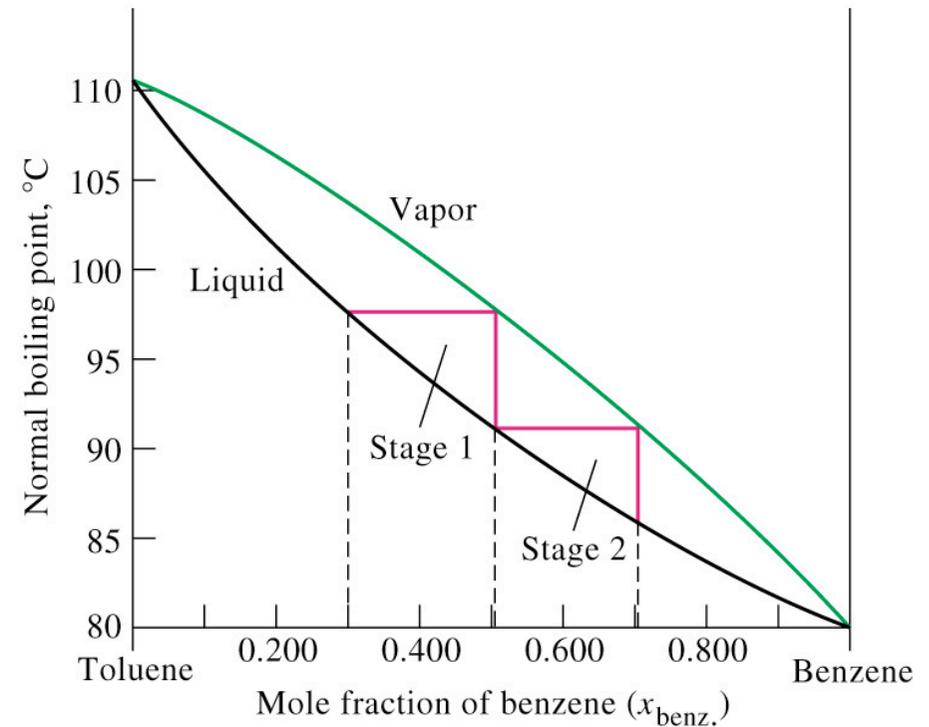


Aplicación: Destilación



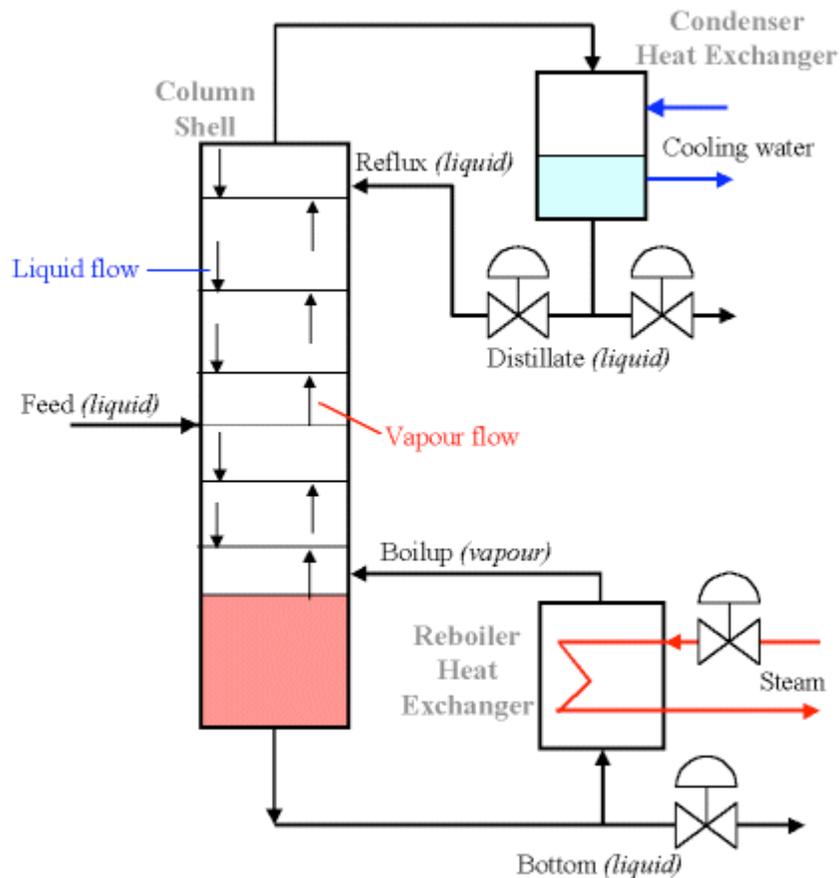
Destilación simple

Como el vapor es más rico en el componente más volátil que el líquido original es posible separar los 2 componentes de una disolución ideal por **destilaciones sucesivas**.



Destilación fraccionada

Se construye una columna de destilación donde se producen un gran número de condensaciones y revaporizaciones sucesivas.



Destilado
(vapor condensado,
rico en componente
más volátil)

Residuo
(líquido residual,
rico en componente
menos volátil)



5 DISOLUCIONES DILUIDAS IDEALES. LEY DE HENRY.

Muchas disoluciones se desvían bastante del modelo de disolución ideal.
Por ello resulta útil definir otro modelo:

MODELO DE LA DISOLUCIÓN DILUIDA IDEAL

1) Descripción molecular

Disolución en la cual las moléculas de soluto prácticamente sólo interaccionan con moléculas de disolvente.

Es el límite cuando $x^L(\text{disolvente}) \rightarrow 1$ y $x^L(\text{solutos}) \rightarrow 0$

(Sólo aplicable a disoluciones no electrolíticas)

2) Descripción fenomenológica

- El disolvente obedece la ley de Raoult: $P_i = x_i^L P_i^*$
- El soluto obedece la ley de Henry: $P_i = k_i x_i^L$

Constante de la ley de Henry
(unidades de P)

En condiciones de dilución suficientemente elevada, todas las disoluciones no electrolíticas pasan a ser disoluciones diluidas ideales.

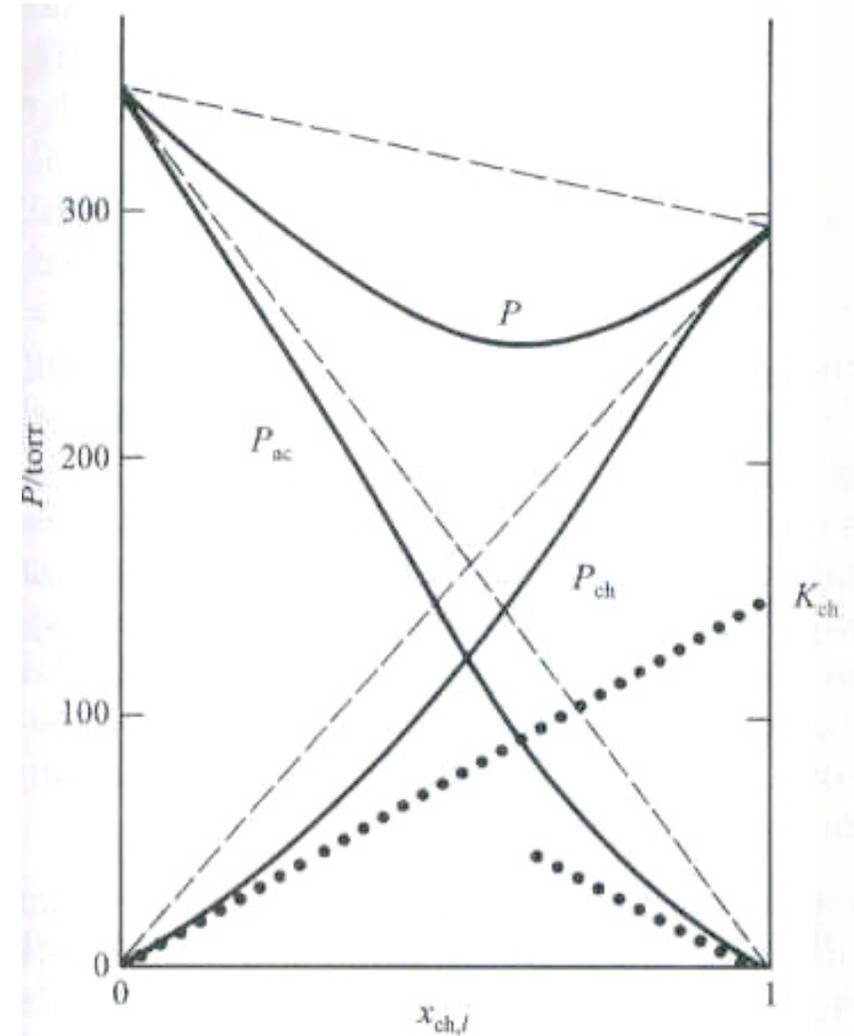
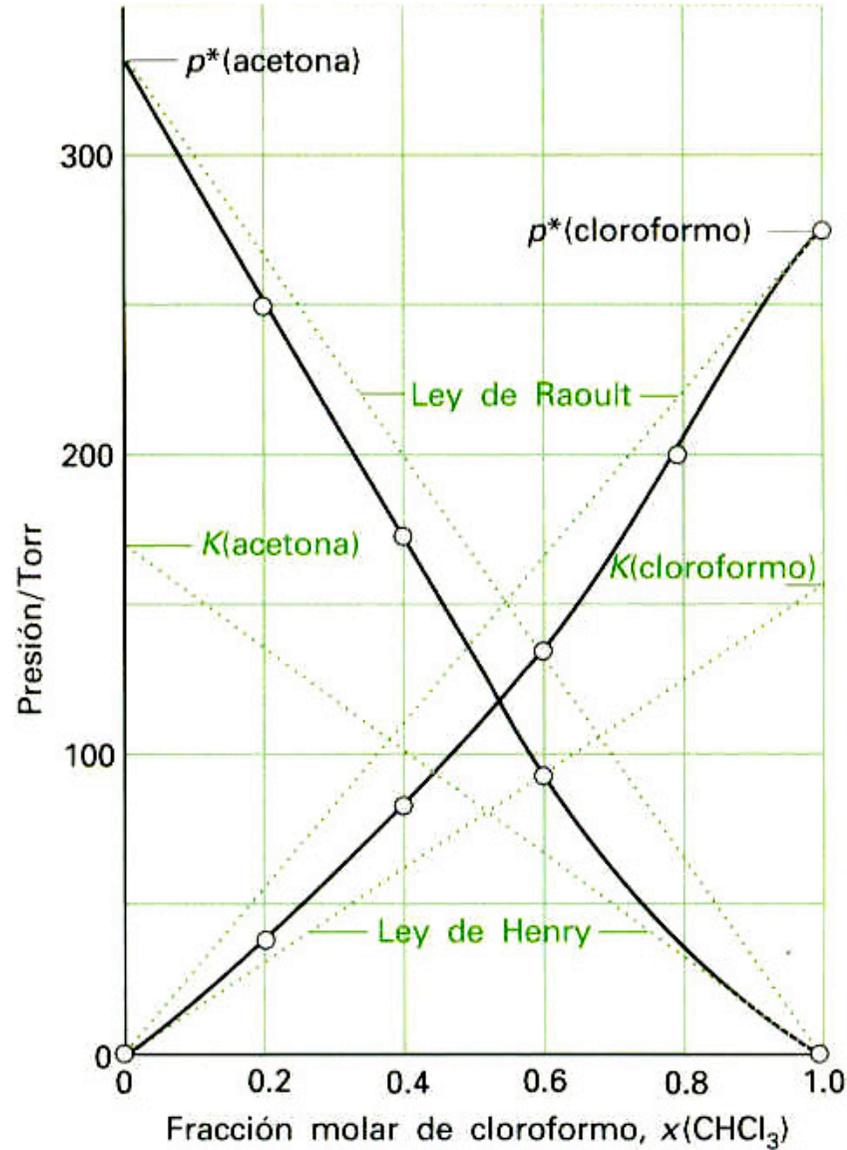


William Henry
(1775-1836)

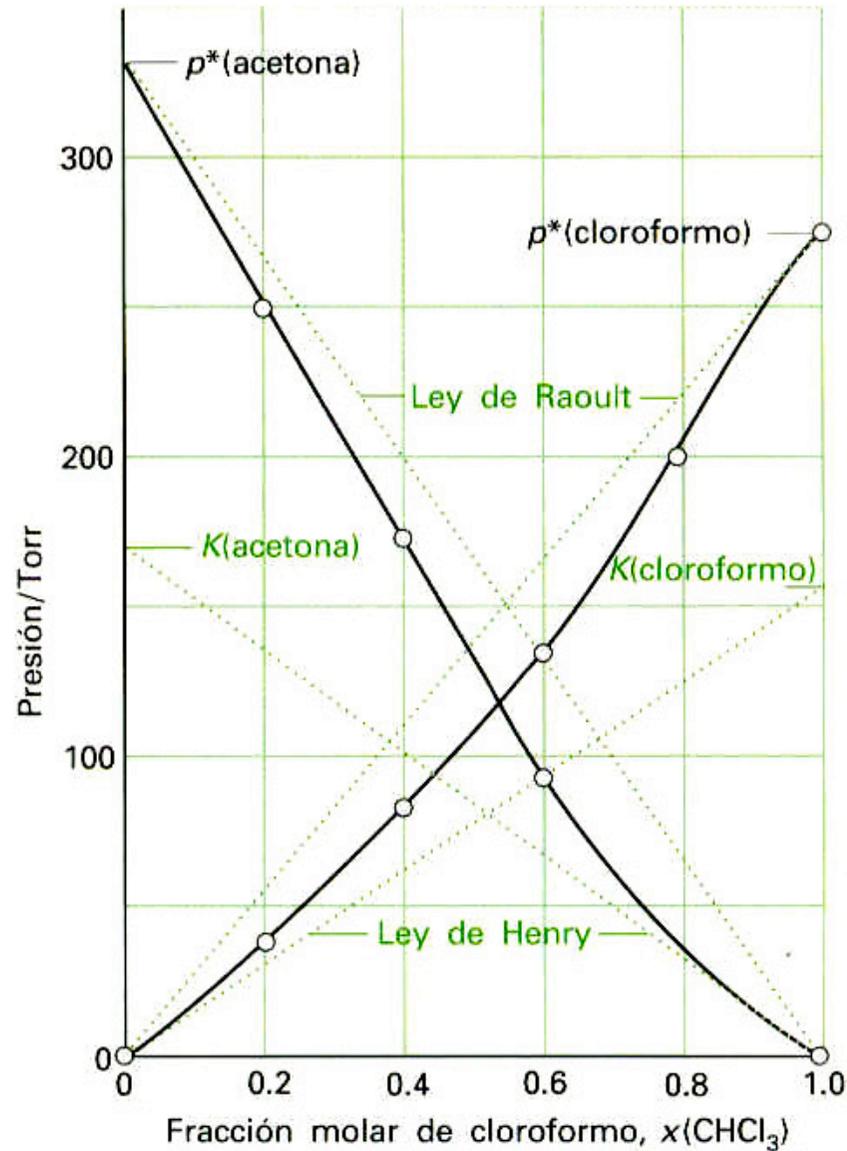
1803: Estudio de la solubilidad de gases en líquidos a distintas presiones: Ley de Henry.

Diagramas P-x

Acetona + cloroformo



Diagramas P-x



Acetona + cloroformo

Desviaciones negativas
de la ley de Raoult

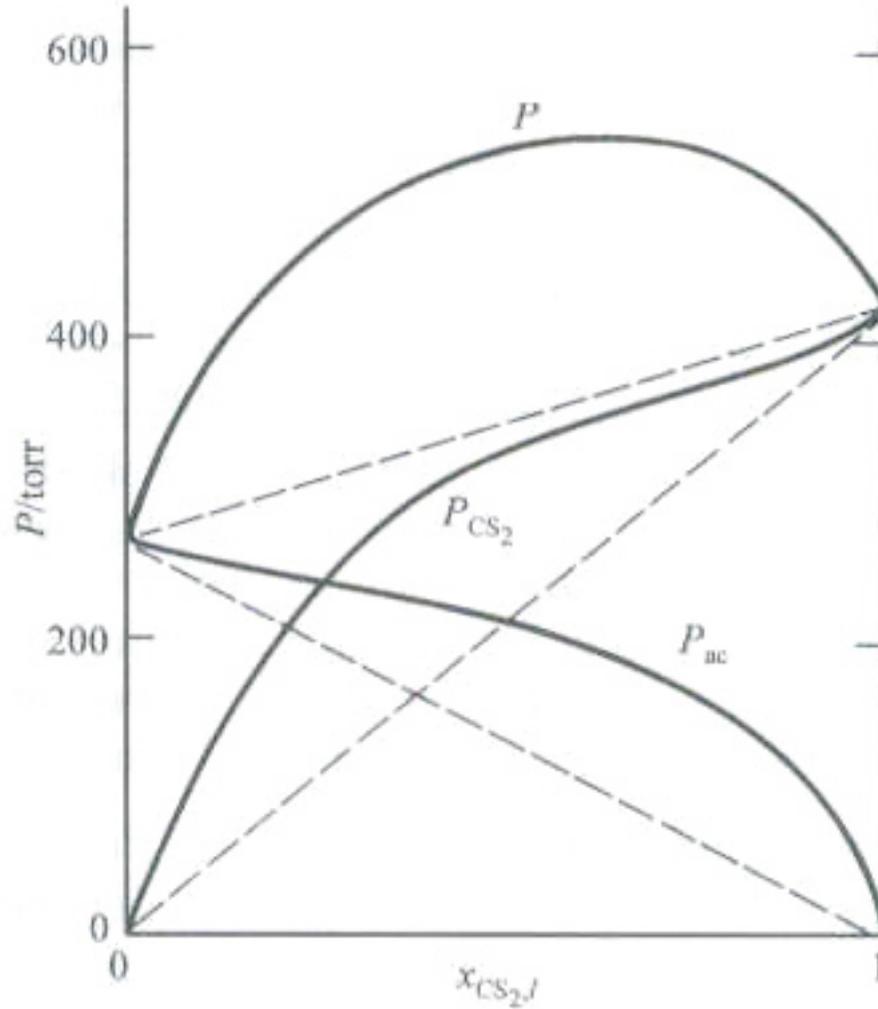
Ocurre cuando las interacciones
A-B son mayores
que las A-A y B-B

$$\Delta H_M < 0$$

$$\Delta V_M < 0$$

Diagramas P-x

Acetona + CS₂



Desviaciones positivas
de la ley de Raoult

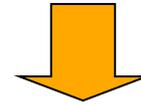
Ocurre cuando las interacciones
A-B son menores
que las A-A y B-B

$$\Delta H_M > 0$$

$$\Delta V_M > 0$$

6 PROPIEDADES COLIGATIVAS.

La formación de una disolución tiene consecuencias sobre una serie de propiedades: **propiedades coligativas.**



Propiedades que dependen únicamente de la cantidad (concentración) de soluto añadida (moles o moléculas de soluto), pero no de su naturaleza (de qué soluto sea).

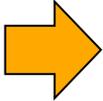
1. Disminución de la presión de vapor
2. Aumento de la temperatura de ebullición
3. Descenso de la temperatura de fusión/congelación
4. Presión osmótica

Estudiaremos disoluciones diluidas ideales (no electrolíticas) formadas por un disolvente volátil (1) y un soluto no volátil (2).

6.1. Disminución de la presión de vapor

Como el soluto es no volátil, la presión del vapor de la disolución (P) corresponderá a la presión de vapor del disolvente (P_1).

$$P = P_1 = x_1^L P_1^* \quad (\text{pues el disolvente obedece la ley de Raoult})$$

Como $x_1^L < 1 \Rightarrow P < P_1^*$  **La presión de vapor de la disolución es menor que la del disolvente puro.**

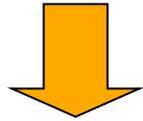
¿Cuánto disminuye la presión de vapor al formarse la disolución?

$$\Delta P = P_1^* - P_1 = P_1^* - x_1^L P_1^* = P_1^* (1 - x_1^L) = P_1^* x_2^L$$

Aplicación: determinación de pesos moleculares.

6.2. Aumento ebulloscópico

Consecuencia de la
disminución de la presión de vapor



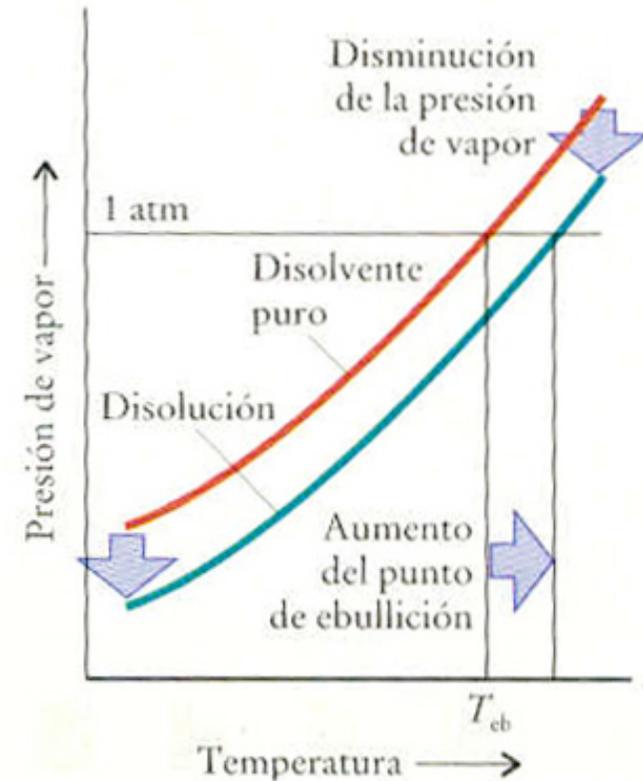
la temperatura de ebullición
de la disolución es mayor
que la del disolvente puro.

¿Cuánto? $\Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}^* = k_{eb} \cdot m$

Constante
ebulloscópica

- Propiedad del disolvente (no depende del soluto)
- Unidades: $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$

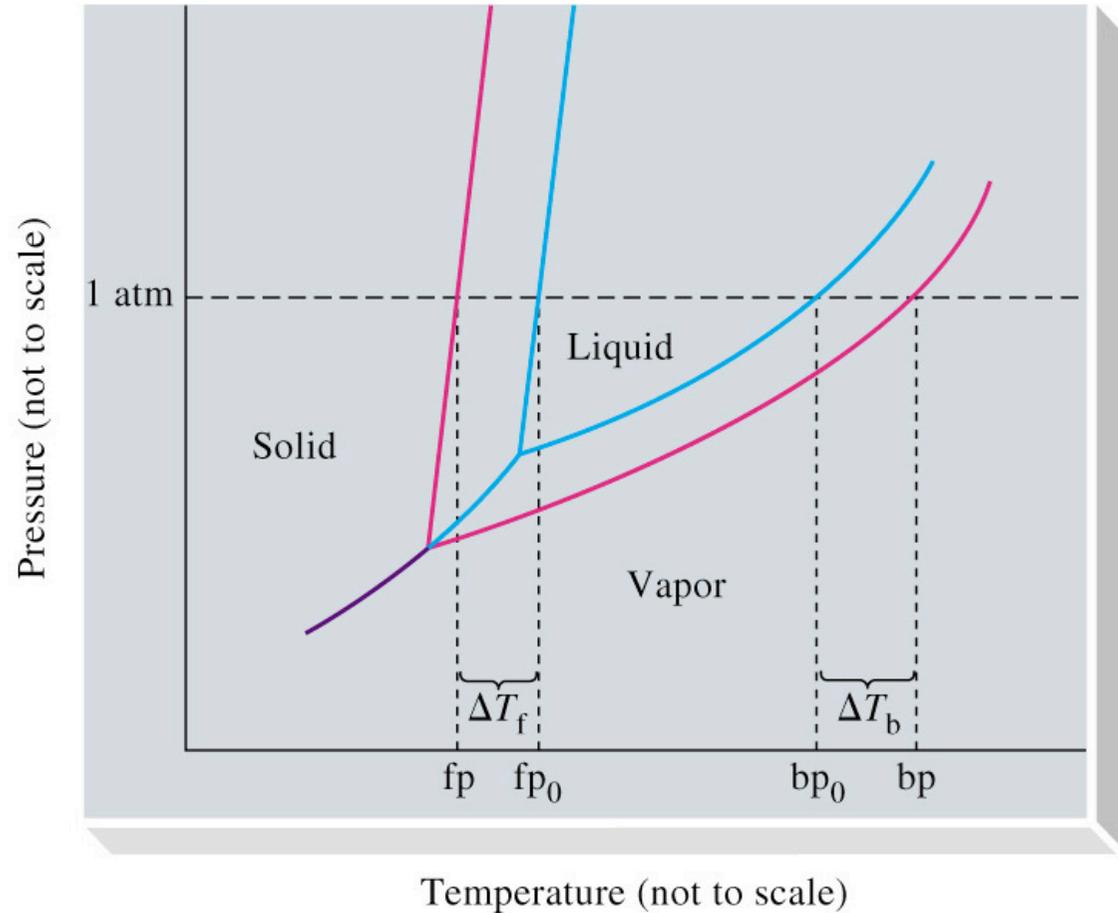
Aplicación: determinación de pesos moleculares \Rightarrow ebulloscopía.



6.3. Descenso crioscópico.

La adición del soluto provoca un descenso del punto de fusión.

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = k_f \cdot m$$



Constante
crioscópica

- Propiedad del disolvente (no depende del soluto)
- Unidades: $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$

Constantes crioscópicas y ebulloscópicas

Disolvente	Pto.fusión/°C	$k_f/\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pto.ebull./°C	$k_{eb}/\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$
Acetona	-95.35	2.40	56.2	1.71
Benceno	5.5	5.12	80.1	2.53
Alcanfor	179.8	39.7	204	5.61
CCl_4	-23	29.8	76.5	4.95
Ciclohexano	6.5	20.1	80.7	2.79
Naftaleno	80.5	6.94	212.7	5.80
Fenol	43	7.27	182	3.04
Agua	0	1.86	100	0.51

$$k_f > k_{eb}$$

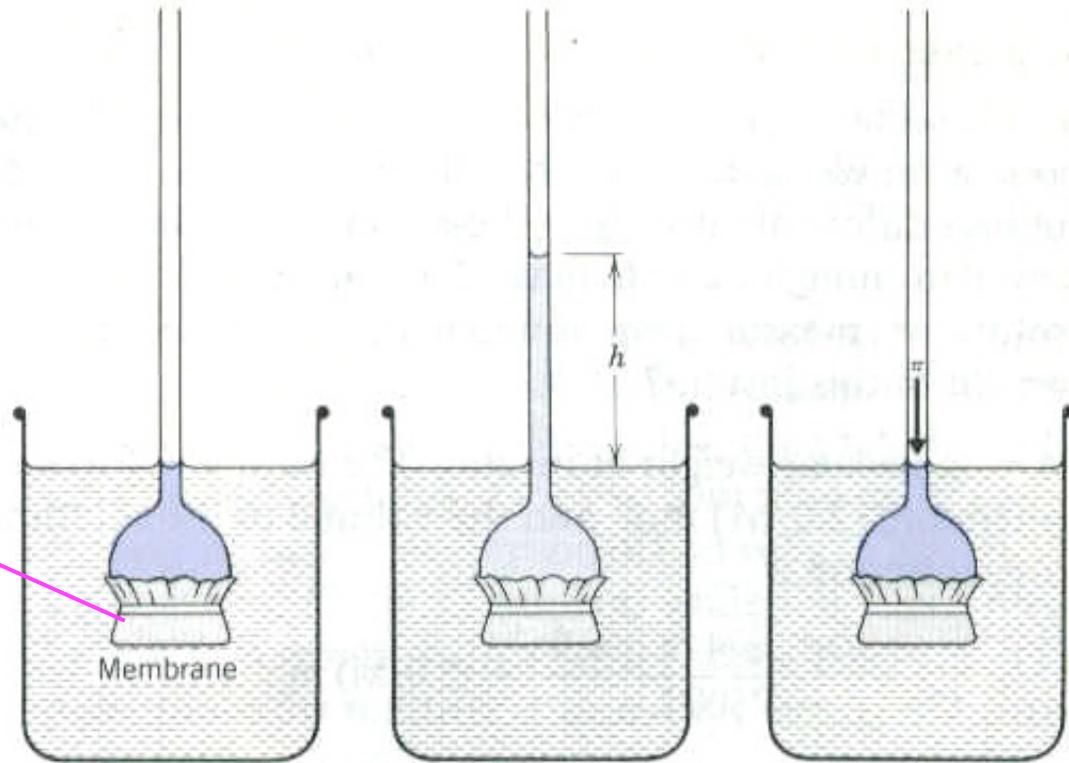
El descenso crioscópico es más acusado que el aumento ebulloscópico

Aplicaciones {

- Determinación de pesos moleculares \Rightarrow crioscopía
- Anticongelantes, añadir sal a las carreteras, ...

6.4. Presión osmótica.

Membrana semipermeable:
Permite que pequeñas
moléculas pasen a su través,
pero las grandes no.



Ósmosis: Flujo de disolvente a través de una membrana semipermeable hacia el seno de una disolución más concentrada.

La presión necesaria para detener el flujo: **Presión osmótica (π)**

Presión osmótica

$$\pi = c R T \quad \text{Ecuación de van't Hoff}$$

Molaridad

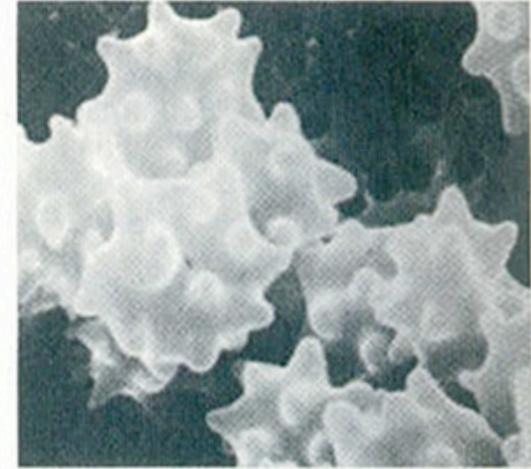
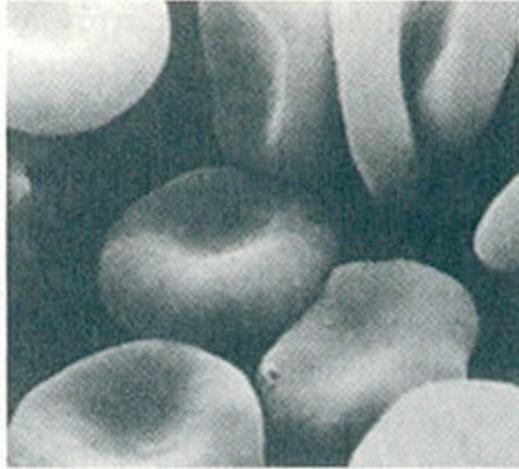
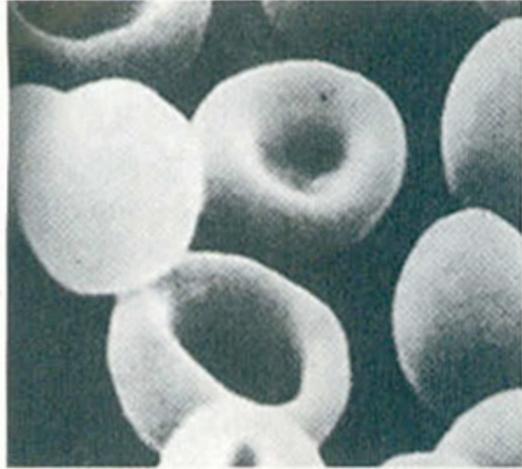
Aplicaciones

- Determinación de pesos moleculares \Rightarrow osmometría. (especialmente para moléculas con altos pesos moleculares como, p.ej., macromoléculas biológicas).
- Ósmosis inversa \Rightarrow desalinización (aplicar a la disolución una presión mayor que la π , provocando un flujo de salida del disolvente).

Importancia en los seres vivos:

- Paredes celulares actúan como membranas semipermeables: permiten el paso de moléculas pequeñas (agua, moléculas de nutrientes) pero no de grandes (enzimas, proteínas, ...).

- Glóbulos rojos de la sangre



Disolución isotónica

(misma π que los fluidos intracelulares de los glóbulos)

Disolución hipotónica

(menor π)
(entra agua y puede causar la ruptura: hemólisis)

Disoluc. hipertónica

(mayor π)
(sale agua: crenación)



Suero fisiológico