



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 interactúan 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)



) Descripción fenomenológica

- El disolvente obedece la ley de Raoult: $P_i = x_i^L P_i^0$
- 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.

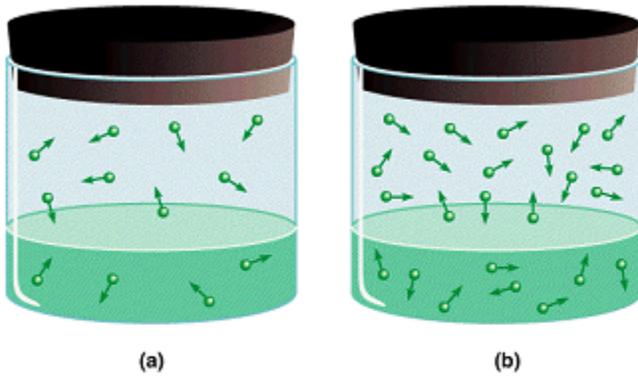


William Henry
(1775-1836)

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



La ley de Henry



Interpretación molecular de la ley de Henry

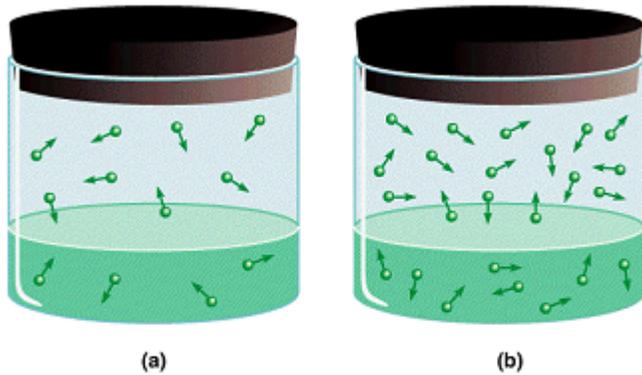
- La presión influye muy poco en la solubilidad de un líquido o de un sólido.
- Sin embargo, la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión que ejerce el gas en la solución
- La ley de Henry:

$$C = kP$$

donde C es la concentración molar (en mol/L), P es la presión del gas (en atm) y k es la constante de Henry (el valor de k depende de la naturaleza del gas y del líquido)

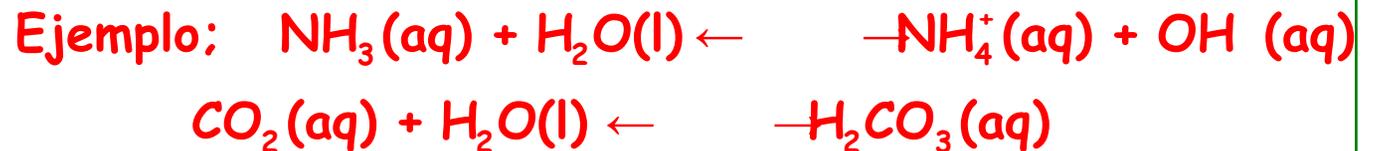


La ley de Henry



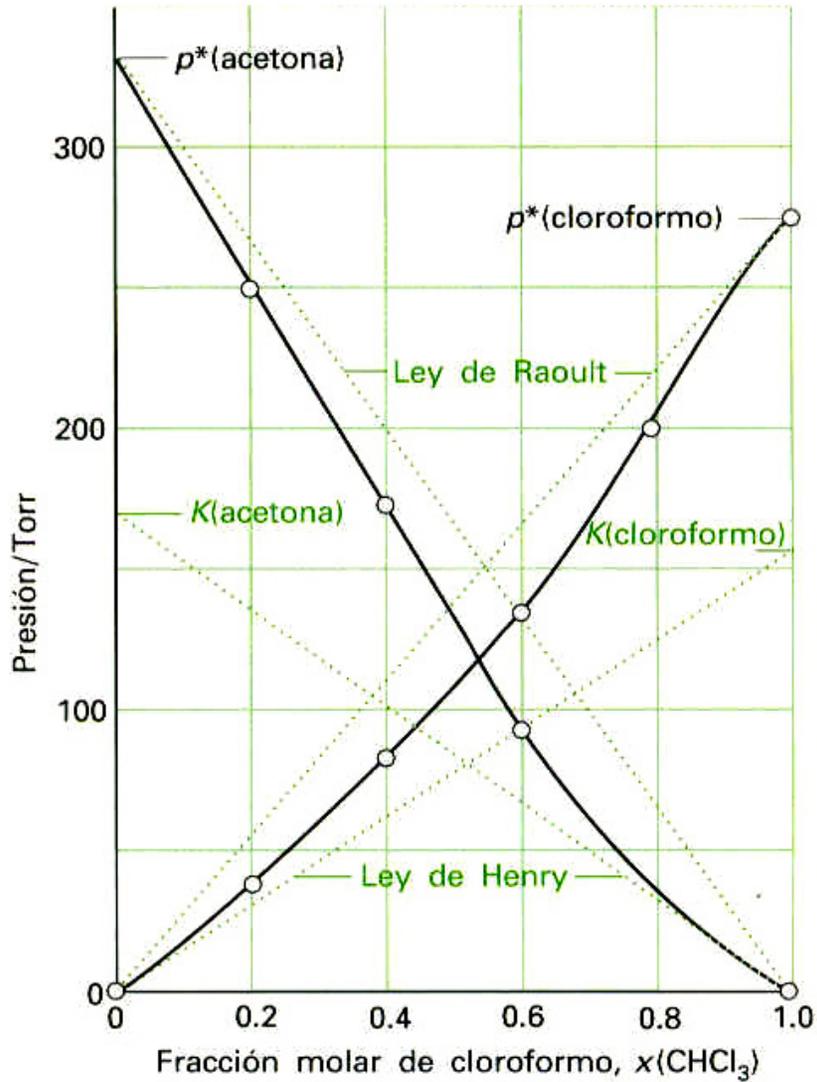
Interpretación molecular de la ley de Henry

- Para explicar tal efecto, se considera que el número de moléculas de gas que choca contra la superficie del líquido (y que por lo tanto puede entrar en solución) es directamente proporcional a la presión.
- Si el gas reacciona con agua, la ley de Henry no funciona muy bien.

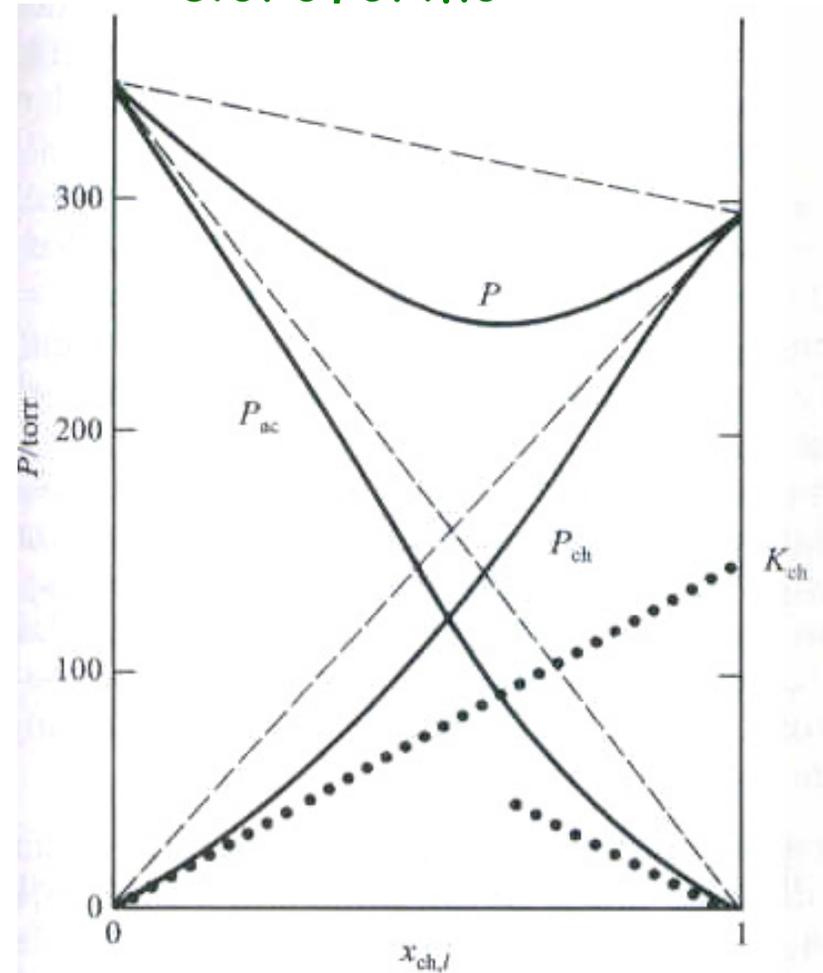




Diagramas P-x



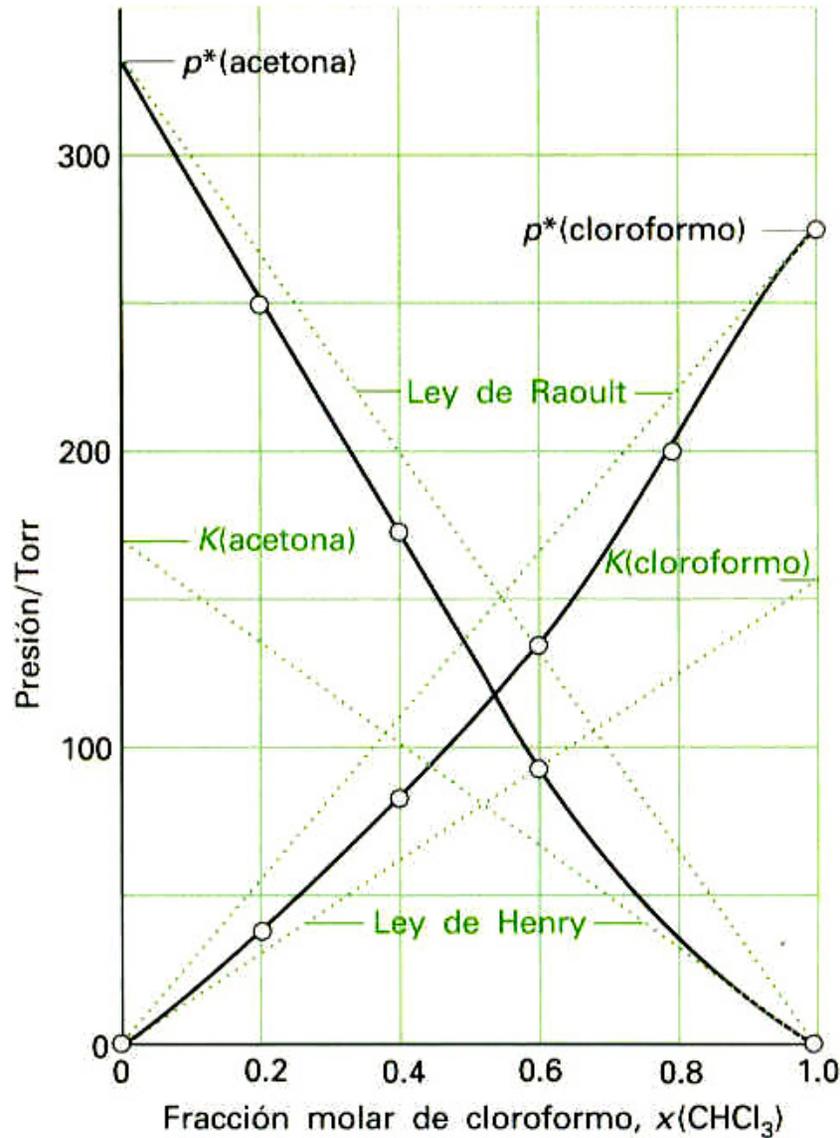
Acetona + cloroformo





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

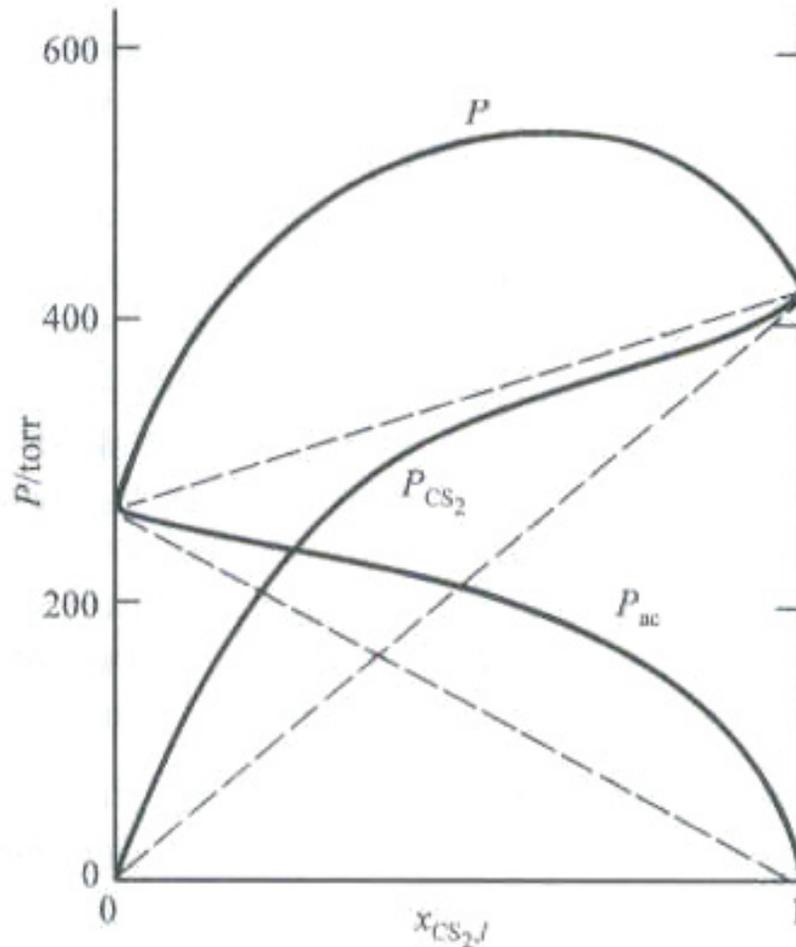
$$\Delta H_M < 0$$

$$\Delta V_M < 0$$



Diagramas P-x

Acetona + CS_2



Desviaciones positivas
de la ley de Raoult

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

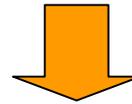
$$\Delta H_M > 0$$

$$\Delta V_M > 0$$



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).



Disminución de la presión de vapor

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

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

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

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

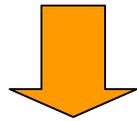
$$\Delta P = P_1^\circ - P_1 = P_1^\circ - x_1^L P_1^\circ = P_1^\circ (1 - x_1^L) = P_1^\circ x_2^L$$

Aplicación: determinación de pesos moleculares.



Aumento ebulloscópico

Consecuencia de la
disminución de la presión de vapor



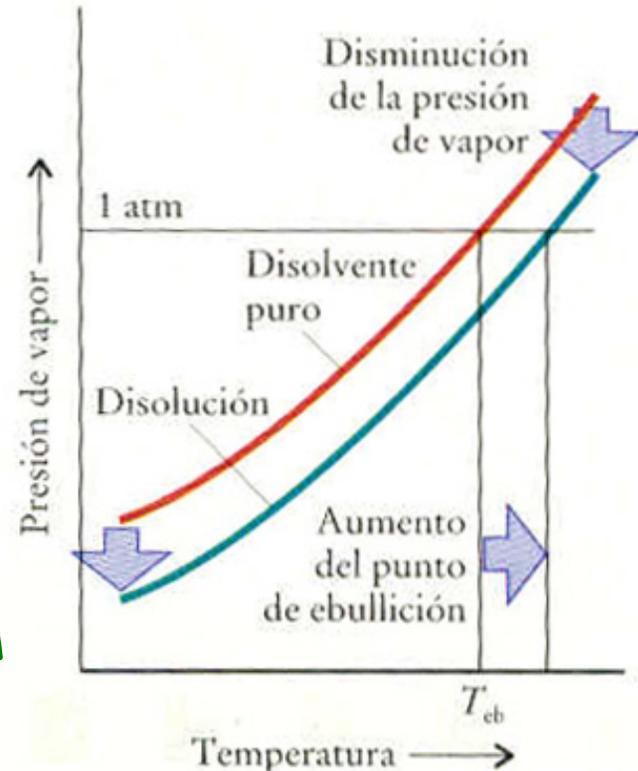
la temperatura de ebullición
de la disolución es mayor
que la del disolvente puro.

¿Cuánto? $\Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}^0 = k_{eb} \times m$

Constante
ebulloscópica

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

Aplicación: determinación de pesos moleculares P ebulloscopía.

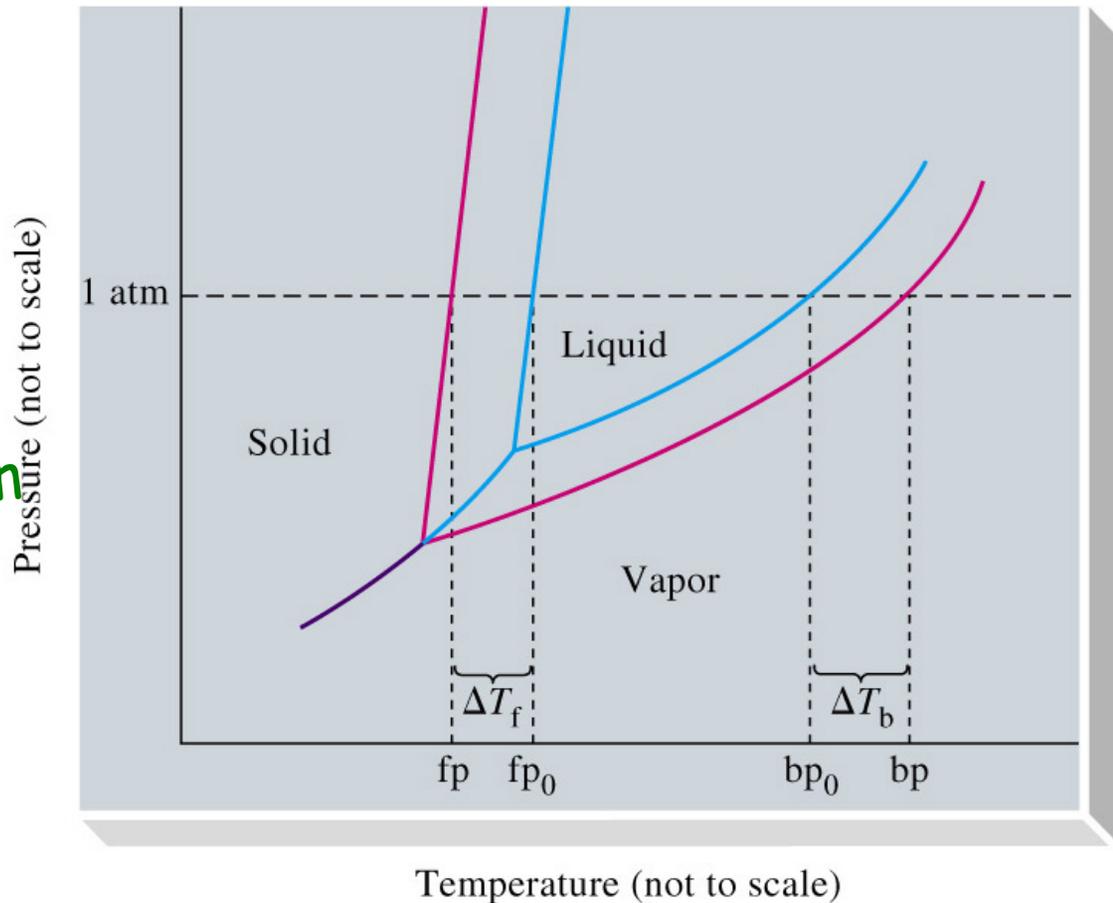




Descenso crioscópico.

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

$$\Delta T_f = T_f^{\circ} - T_f = k_f \times m$$



Constante
crioscópica

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



Constantes crioscópicas y ebulloscópicas

Disolvente	Pto.fusión/°C	$k_f/K \times \text{kg} \times \text{mol}^{-1}$	Pto.ebull./°C	$k_{eb}/K \times \text{kg} \times \text{mol}^{-1}$
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

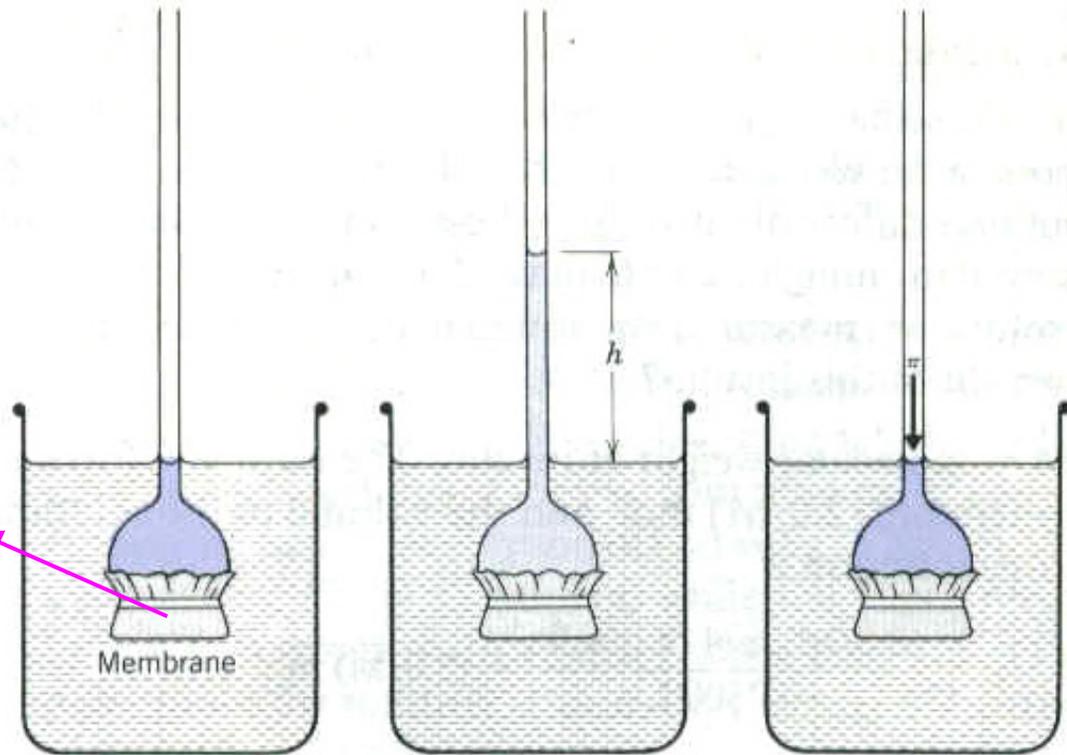
Aplicaciones {

- Determinación de pesos moleculares P crioscopia
- Anticongelantes, añadir sal a las carreteras, ...



Presión osmótica.

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

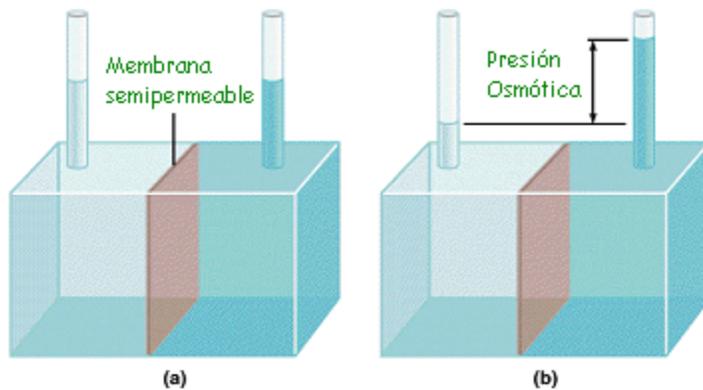


Osmosis: Flujo de disolvente a través de una membrana semipermeable hacia el seno de una disolución más concentrada.

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



La presión osmótica

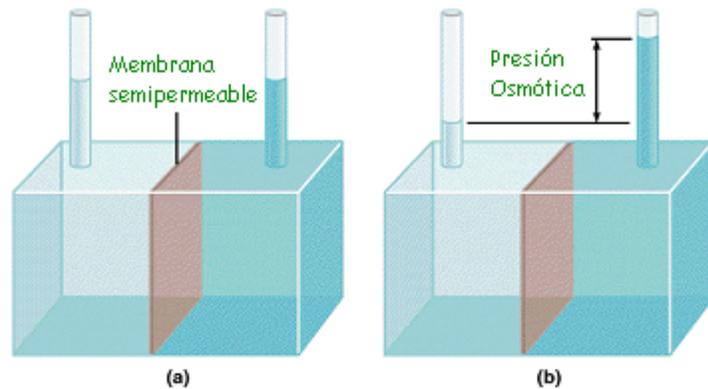


Presión Osmótica

- Una membrana semipermeable permite el paso de moléculas de solvente pero detiene el paso de moléculas de soluto.
- En la figura, el solvente pasa desde la región de baja concentración en soluto hacia la región de alta concentración en soluto.
- El movimiento neto de moléculas de solvente se llama **osmosis**.

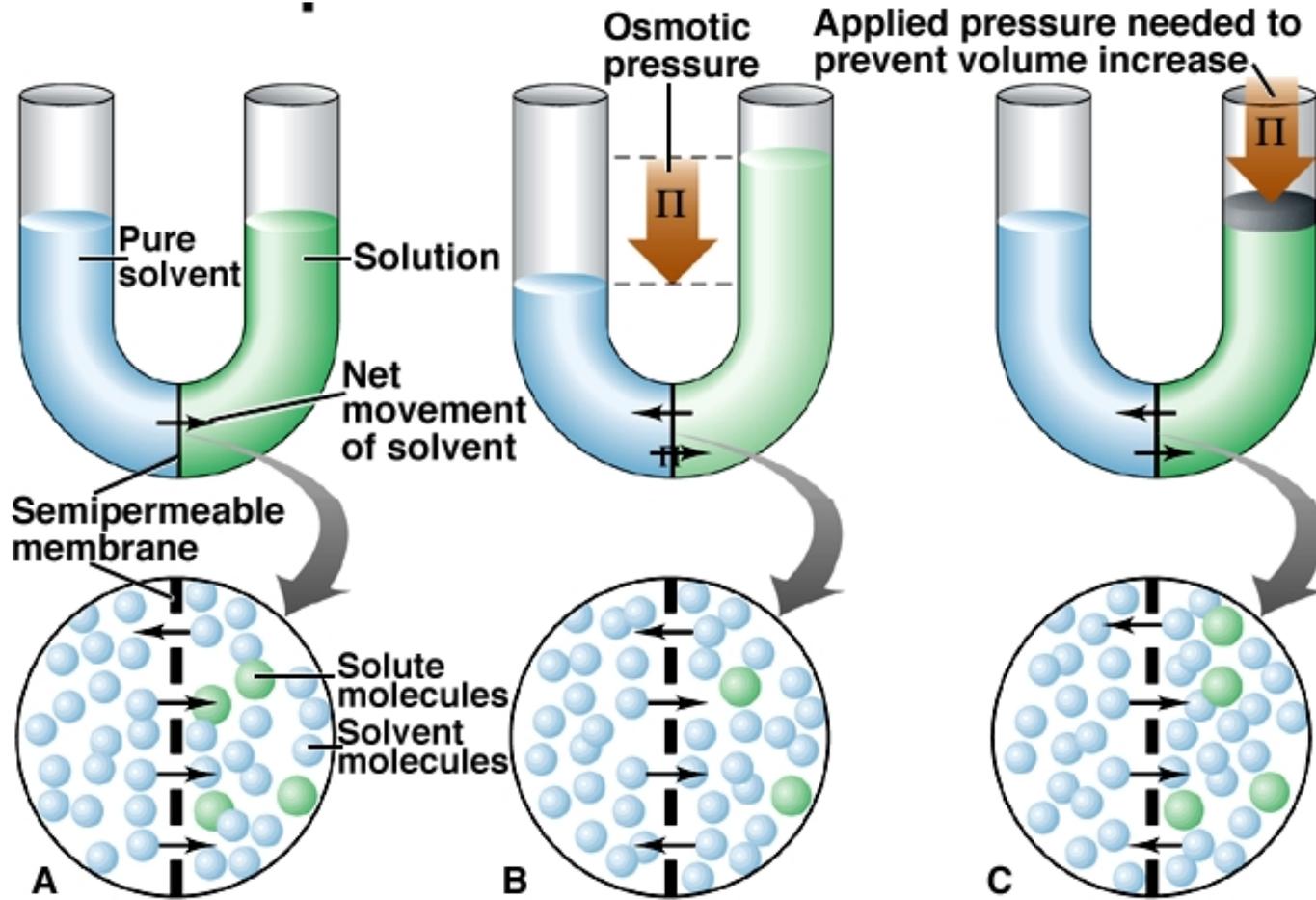


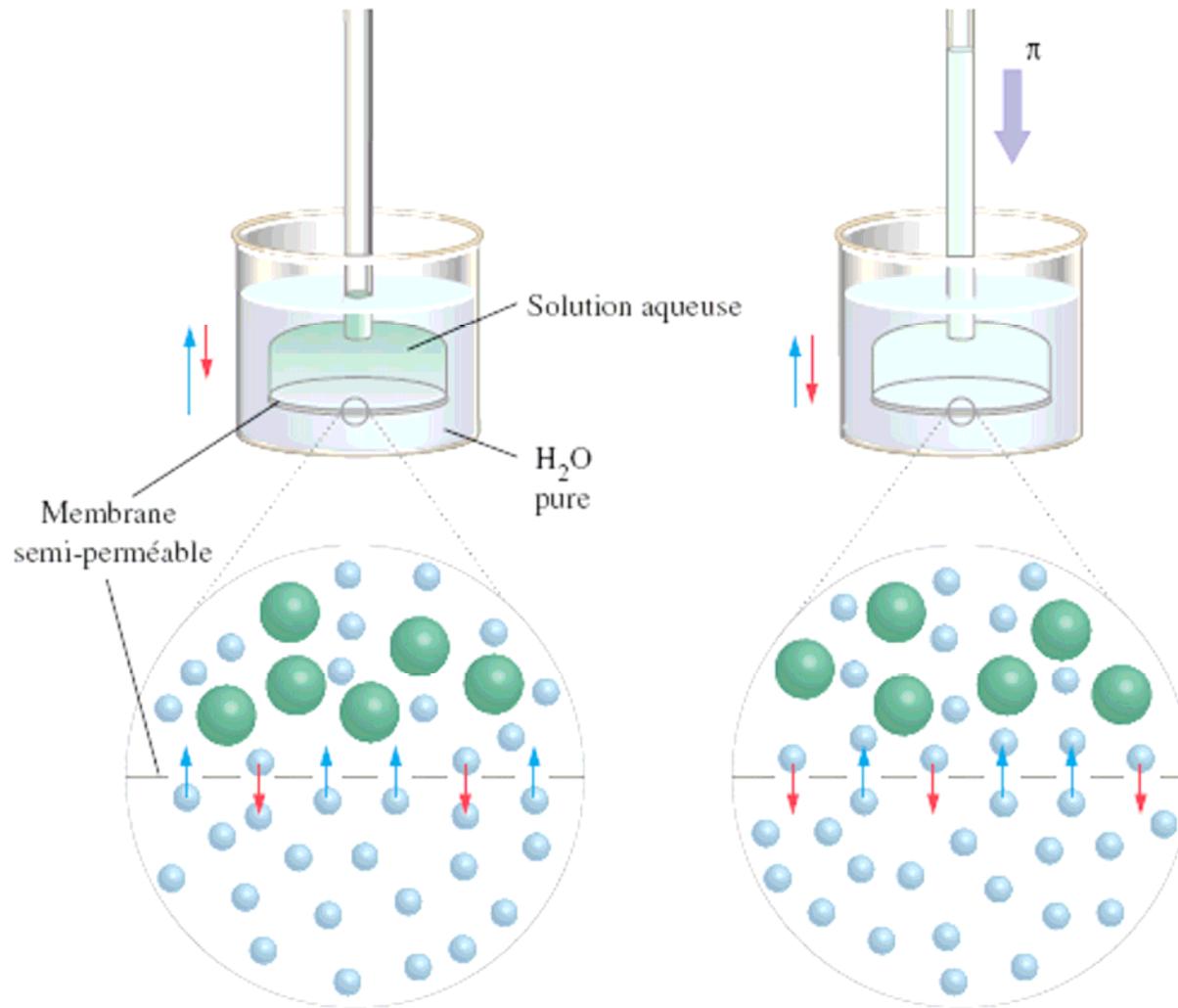
La presión osmótica



Presión Osmótica

- La presión osmótica (π) de la solución es la presión necesaria para detener la osmosis.
- La presión osmótica es igual a la diferencia de nivel entre los dos recipientes
- El solvente pasa desde la región de baja concentración en soluto hacia la región de alta concentración en soluto, ya que el soluto estabiliza la solución.

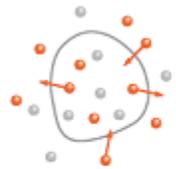




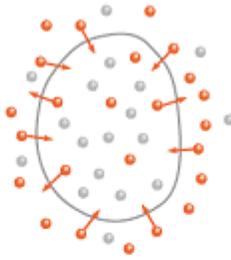


La presión osmótica

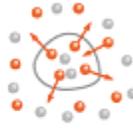
● Moléculas de agua
● Moléculas de soluto



(a)



(b)



(c)

Una célula dentro de una solución:

(a) isotónica, (b) hipotónica y (c) hipertónica

- La presión osmótica de una solución está dada por

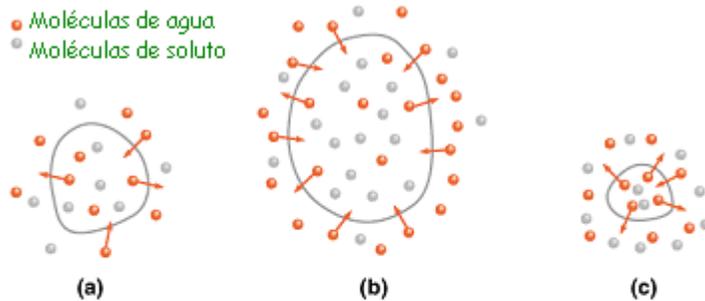
$$\pi = M R T$$

donde M es la molaridad,
 $R = 0.082057 \text{ L atm}/(\text{K mol})$, y
 T es la temperatura en kelvins

- Si dos soluciones tienen la misma presión osmótica, se llaman **isotónicas**.



La presión osmótica



Una célula dentro de una solución:
(a) isotónica, (b) hipotónica y (c) hipertónica

- Si dos soluciones tienen presiones osmóticas distintas, la **solución concentrada es hipertónica** mientras que la **solución diluida es hipotónica**.
- La presión osmótica explica fenómenos diversos como:
 - La hemólisis
 - La conservación de alimentos con azúcar o con sal
 - El transporte de agua en las plantas



Presión osmótica

$$p = M R T \text{ Ecuación de van't Hoff}$$

Molaridad

Aplicaciones

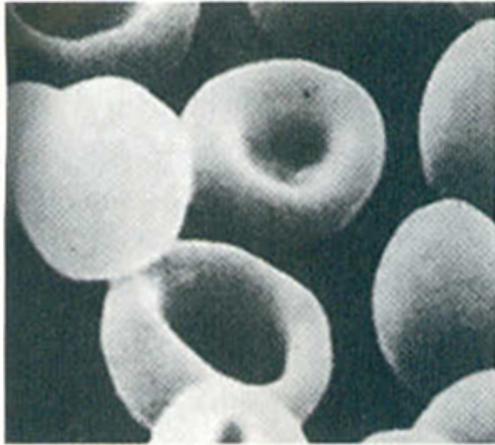
- Determinación de pesos moleculares → osmometría. (especialmente para moléculas con altos pesos moleculares como, p.ej., macromoléculas biológicas).
- Osmosis inversa → desalinización (aplicar a la disolución una presión mayor que la Π , provocando un flujo de salida del disolvente).

Importancia en los seres vivos:

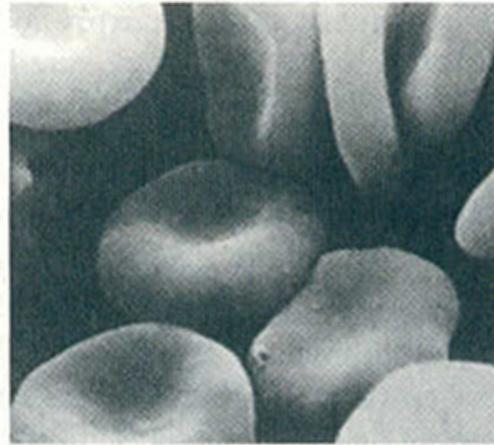
- Paredes celulares actúan como membranas semipermeables: permiten el paso de moléculas pequeñas (agua, moléculas de nutrientes) pero no de grandes (enzimas, proteínas, ...).



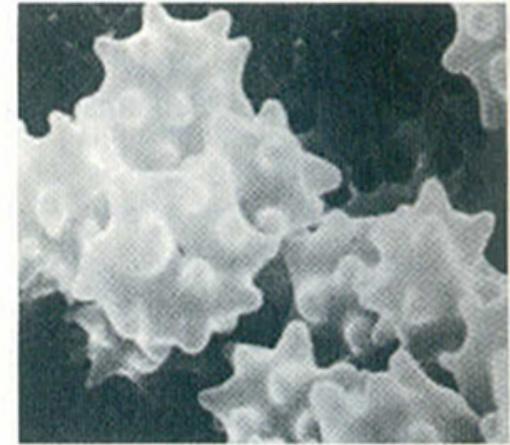
Glóbulos rojos de la sangre



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



Ejercicios



Ejercicio

¿Qué masa de glicina debería usarse para producir 250 mL de una solución cuya concentración molar es 0,15 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (acuoso) ?

	Masa	Moles	Volumen
Soluto (MM = 107 g/mol)	$m = (0.0375 \text{ mol}) \leftarrow$ $(107 \text{ g/mol}) = \underline{4.01 \text{ g}}$	$n = (0.15 \text{ mol/L})$ $(0.250 \text{ L}) = 0.0375$ mol	
Solvente			
Solución			250 mL = .250 L



Ejercicio: Calcular la fracción molar de la sacarosa en una solución acuosa cuya molalidad es de $1,22 \text{ mol kg}^{-1}$

	Masa	Moles	Volumen
Soluto		$n = 1.22 \text{ mol}$	
Agua (MM = 18.015 g/mol)	$m = 1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$	$n = (1000 \text{ g}) \times (1 \text{ mol} / 18.015 \text{ g}) = 55.51 \text{ mol}$	
Solución		$n_{\text{sol}} = 1.22 \text{ mol} + 55.51 \text{ mol} = 56.73 \text{ mol}$	
	Es decir , x	\downarrow $x_{\text{sacarosa}} = .22 / 56.73$	<u>0.0215</u>



Ejercicio: Calcular la molaridad de una solución de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 1.74 molal, cuya densidad es de 1.12 g/mL.

Solución: Para una solución 1.74 m, se tiene 1.74 moles de sacarosa por 1000 g de agua. La masa de la sacarosa (1.74 mol)(342.30 g/mol) = 596 g. La masa total es por lo tanto 1596 g. Que tiene un volumen de (1596 g)/(1.12 g/mL) = 1425 mL = 1.425 L.

$$\text{molaridad} = \frac{1.74 \text{ mol}}{1.425 \text{ L}} = 1.22 \text{ M}$$



Ejercicio: Calcular la molalidad de una solución de etanol (C_2H_5OH) 5.86 M, cuya densidad es de 0.927 g/mL.

Solución: En una solución se tiene 927 g de agua y de etanol. La solución tiene 5.86 M en etanol, por lo que 1 litro contiene $(5.86 \text{ mol})(46.07 \text{ g/mol}) = 270 \text{ g}$ de etanol. Por lo que $927 \text{ g} - 270 \text{ g} = 657 \text{ g}$ de agua.

$$\text{molalidad} = \frac{5.86 \text{ mol}}{0.657 \text{ kg}} = 8.92 \text{ m}$$



Ejercicio: Calcular la molalidad de una solución acuosa de NaCl de 44.6%.

Solución: En 1.000 kg de solución, se tiene 446 g de NaCl et 554 g de agua. Es decir $(446 \text{ g}) / (58.44 \text{ g/mol}) = 7.63 \text{ mol}$ de NaCl.

$$\text{molalidad} = \frac{7.63 \text{ mol}}{0.554 \text{ kg}} = 13.8 \text{ m}$$



Ejercicio: Calcular la concentración (en mol/L) de oxígeno disuelto en agua a 25°C y a una presión parcial de 0.22 atm. La constante de Henry para el oxígeno disuelto en agua es de 3.5×10^{-4} mol/(L atm).

Solución:

$$C = kP$$

$$C = (3.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm})(0.22 \text{ atm})$$

$$C = 7.7 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 7.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$



Ejercicio: La presión de vapor de una solución de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) a $20^\circ C$ es de 17.01 mm Hg. La del agua pura a la misma temperatura es de 17.25 mm Hg. Calcular la molalidad de dicha solución.

Solución: $\Delta P = X_{\text{solute}} P_{\text{solvente}} \quad \therefore \quad X_{\text{solute}} = \frac{\Delta P}{P_{\text{solvente}}^0}$

$$X_{\text{solute}} = \frac{0.24 \text{ mm Hg}}{17.25 \text{ mm Hg}} = 0.0139$$

$$X_{\text{agua}} = 1 \quad X_{\text{solute}} = 0.9861$$

Consider un mol total soluto/solvente. Se tiene

$$(0.9861 \text{ mol})(18.02 \text{ g/mol}) = 17.8 \text{ g de agua}$$

$$\text{molalidad} = \frac{0.0139 \text{ mol}}{0.0178 \text{ kg}} = 0.78 \text{ m}$$



Ejercicio: Calcular los puntos de ebullición y de solidificación de una solución formada de 478 g etilen-glicol [$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$] en 3202 g de agua. Las constantes ebullescópicas y crioscópicas molales del agua son 0.52 K/m y 1.86 K/m, respectivamente.

Solución: Se tiene $(478 \text{ g}) / (62.07 \text{ g/mol}) = 7.70$ moles de etilen-glicol.

$$\text{molalidad} = \frac{7.70 \text{ mol}}{3.202 \text{ kg}} = 2.40 \text{ m}$$

$$\Delta T_{\text{ebullición}} = (0.52 \text{ K/m})(2.40 \text{ m}) = 1.3 \text{ K}$$

$$\Delta T_{\text{solidificación}} = (1.86 \text{ K/m})(2.40 \text{ m}) = 4.47 \text{ K}$$

El punto de ebullición es de 101.3°C y el punto de solidificación es -4.47°C .



Ejercicio: El punto de solidificación de una solución que contiene 0.85 g de un compuesto orgánico desconocido disuelto en 100.0 g de benceno es de 5.16°C . ¿Cuál será la masa molar de dicho compuesto orgánico desconocido? El benceno tiene un punto de fusión de 5.5°C y su constante crioscópica molar es de $5.12^{\circ}\text{C}/\text{m}$.

Solución:

$$\Delta T_{\text{solidificación}} = 0.34^{\circ}\text{C} = K_{\text{solidificación}} m$$

$$m = \frac{\Delta T_{\text{solidificación}}}{K_{\text{solidificación}}} = \frac{0.34^{\circ}\text{C}}{5.12^{\circ}\text{C}/\text{m}} = 0.066 \text{ m}$$

$$\text{molalidad} = 0.066 \text{ m} = \frac{\text{moles de compuesto}}{0.1000 \text{ kg de benceno}}$$

$$\text{moles de compuesto} = 0.0066$$

$$\text{masa molar} = \frac{0.85 \text{ g}}{0.0066 \text{ mol}} = 1.3 \times 10^2 \text{ g/mol}$$



Ejercicio: A 21°C, una solución de benceno que contiene 2.47 g de un polímero orgánico en un volumen de 202 mL tiene una presión osmótica 8.63 mm Hg. Calcular la masa molar del polímero

Solución:

$$\pi = 8.63 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.01136 \text{ atm}$$

$$\pi = MRT \quad \therefore \quad M = \frac{\pi}{RT}$$

$$M = \frac{0.01136 \text{ atm}}{(0.082057 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol})(294 \text{ K})} = 4.7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

• Un volumen de 1000 mL contiene 4.7×10^{-4} moles de polímero, es decir 202 mL contienen $(4.7 \times 10^{-4} \text{ mol})(0.202) = 9.51 \times 10^{-5}$ moles.

• La masa molar del polímero es $(2.47 \text{ g}) / (9.51 \times 10^{-5} \text{ mol}) = 2.60 \times 10^4 \text{ g/mol}$

