

Tema 14: Disoluciones

- 14.1 Tipos de disoluciones. Términos utilizados.
- 14.2 Concentración de una disolución.
- 14.3 Fuerzas intermoleculares y procesos de disolución.

- 14.4 Mezclas de líquidos: el modelo de disolución ideal.
- 14.5 Presión de vapor de las disoluciones ideales:
diagramas de equilibrio líquido-vapor.

- 14.6 Disoluciones de sólidos y gases en líquidos: disolución diluida ideal.
- 14.7 Presión de vapor de las disoluciones diluidas ideales.
- 14.8 Solubilidad de los gases.
- 14.9 Disoluciones de sólidos en líquidos: propiedades coligativas.

- 14.10 Coeficiente de reparto.

- 14.11 Dispersiones coloidales.

14.1 Tipos de disoluciones. Términos utilizados.

- Las disoluciones son mezclas *homogéneas*:
 - Sus propiedades son uniformes.
- Disolvente:
 - Determina el estado de la materia en la que existe una disolución.
 - Está presente en cantidad mayor.
- Solute:
 - Otros componentes de la disolución que están disueltos en el disolvente.
- En mezclas de líquidos y mezclas de gases generalmente no se distingue entre soluto y disolvente.

Algunas disoluciones comunes

Disolución	Componentes
Disoluciones gaseosas	
Aire	N_2 , O_2 , y otros
Gas natural	CH_4 , C_2H_6 , y otros
Disoluciones líquidas	
Agua de mar	H_2O , NaCl , y muchos más
Vinagre	H_2O , $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ (ácido acético)
Refresco	H_2O , CO_2 , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (sacarosa), y otros
Disoluciones sólidas	
Latón amarillo	Cu , Zn
Paladio-hidrógeno	Pd , H_2

14.2 Concentración de una disolución

Porcentaje en masa del componente i :
$$\frac{\text{masa del componente } i}{\text{masa total de la disolución}} \times 100$$

Fracción molar del componente i (χ_i):

$$\chi_i = \frac{\text{número de moles de componente } i \text{ (en moles)}}{\text{número de moles totales de la disolución}}$$

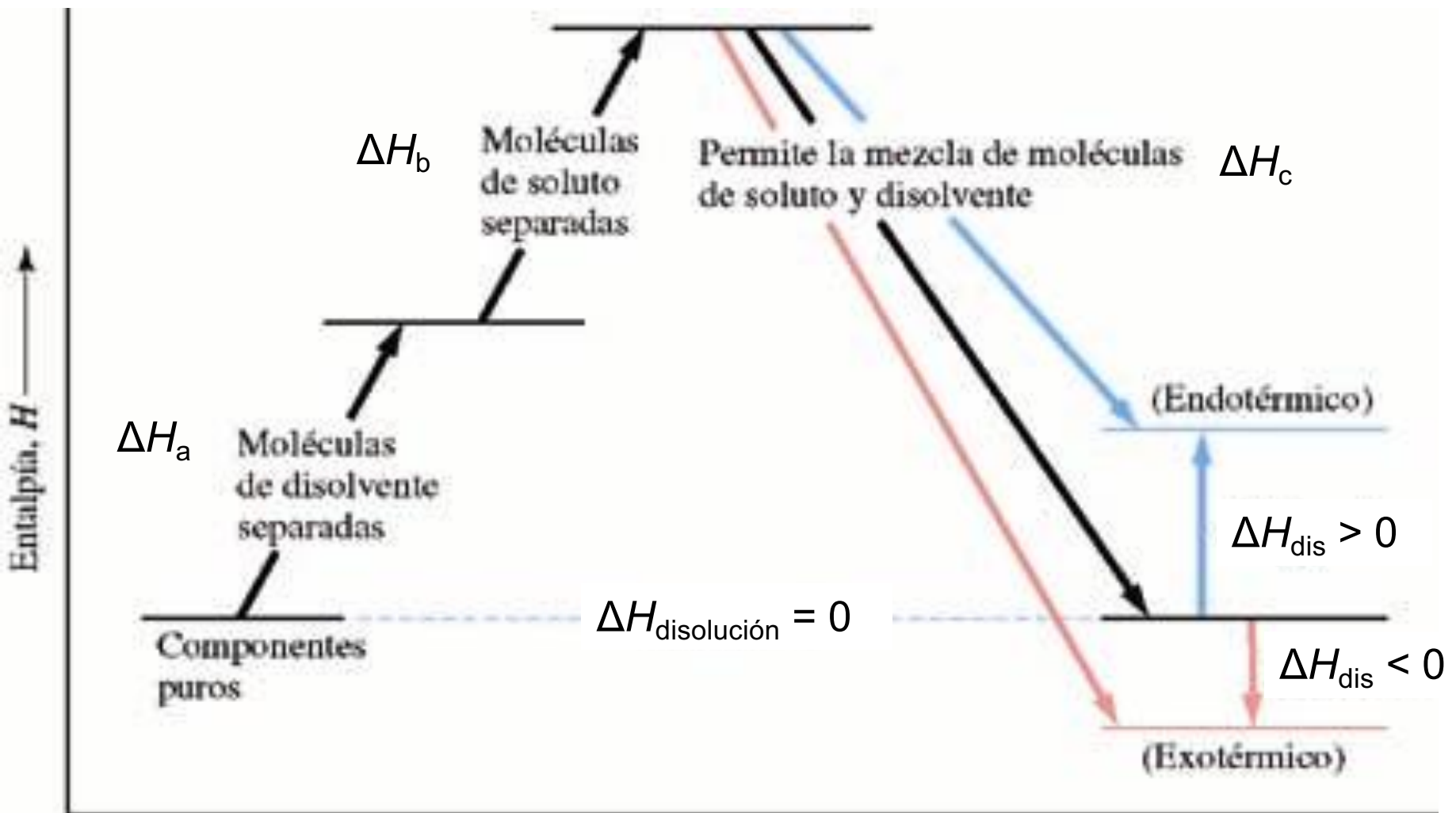
$$\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots \chi_n = 1$$

Molaridad del componente i : $M_i = \frac{\text{número de moles de componente } i}{\text{volumen de disolución (en litros)}}$

Concentración masa/volumen del componente i :
$$\frac{\text{masa del componente } i}{\text{volumen de la disolución}}$$

Molalidad del soluto i : $m_i = \frac{\text{número de moles de soluto } i}{\text{masa de disolvente (en kilogramos)}}$

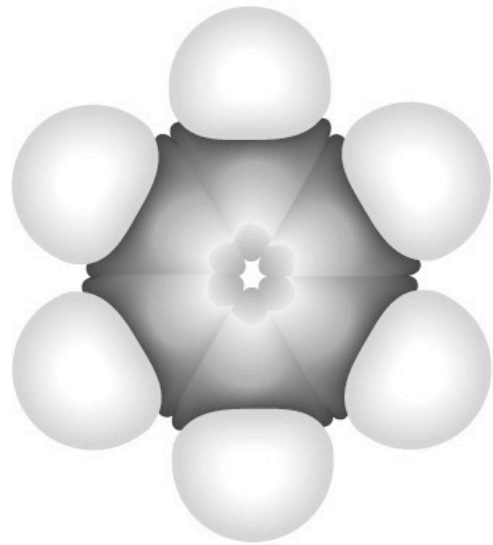
14.3 Fuerzas intermoleculares y procesos de disolución



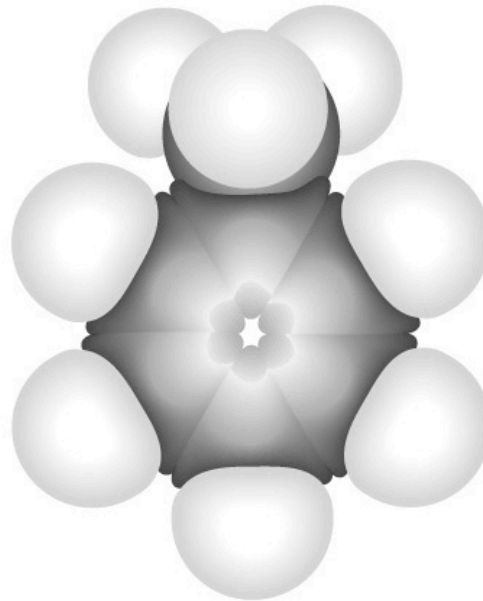
- Las magnitudes de ΔH_a , ΔH_b y ΔH_c dependen de las fuerzas intermoleculares.
- $\Delta G_{\text{dis}} = \Delta H_{\text{dis}} - T\Delta S_{\text{dis}}$

14.4 Mezclas de líquidos: el modelo de disolución ideal

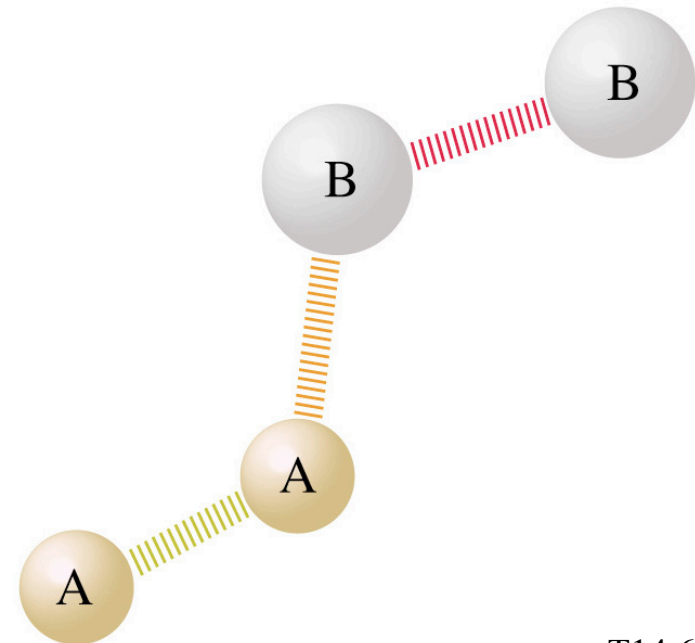
- Las mezclas de líquidos se estudian generalmente comparando su comportamiento con el del modelo de disolución ideal.
- Disolución ideal:
 - Las moléculas de todos los componentes son parecidas
 - Las fuerzas son similares entre todas las combinaciones de los componentes.
 - $\Delta H_{\text{dis}} = 0$
 - No es necesario distinguir entre soluto y disolvente.



(a)



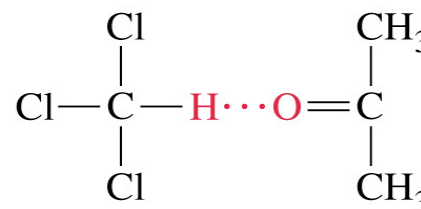
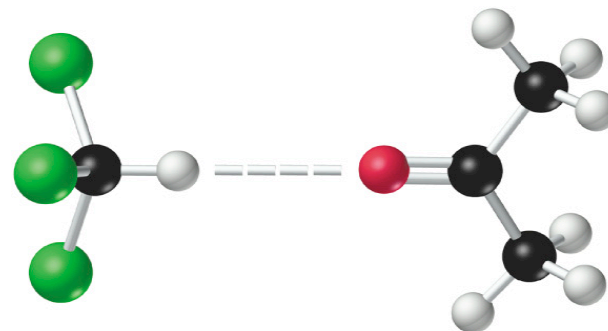
(b)



Mezclas de líquidos: disoluciones no ideales

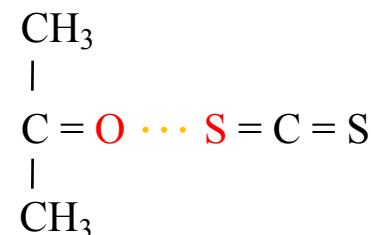
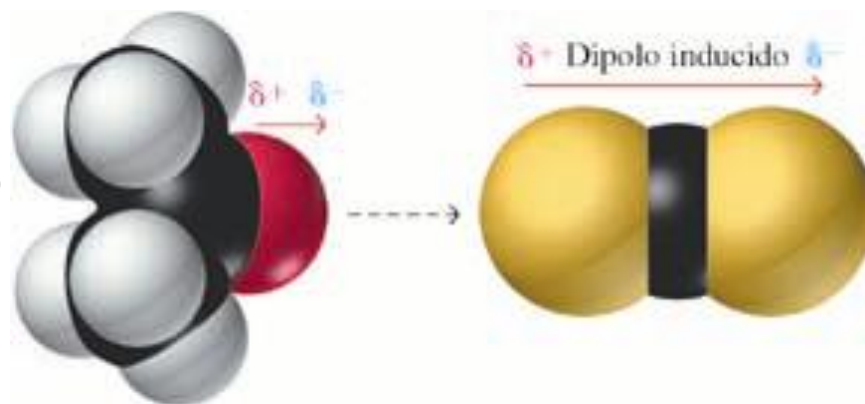
- Las fuerzas entre las moléculas de componentes distintos exceden a las fuerzas entre las moléculas del mismo componente

$$\Delta H_{\text{dis}} < 0$$



- Las fuerzas entre las moléculas de componentes distintos son inferiores a las fuerzas entre las moléculas del mismo componente.

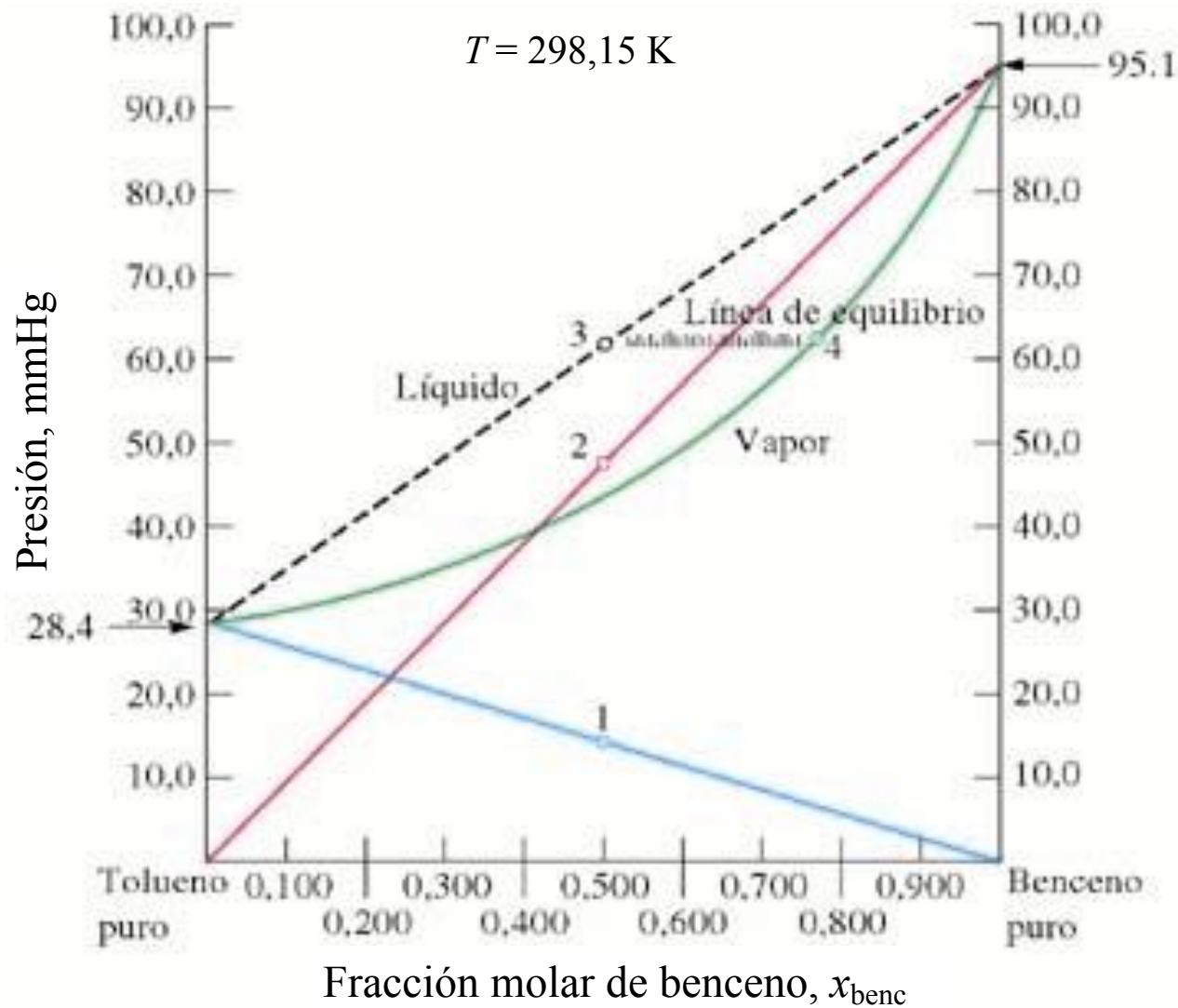
$$\Delta H_{\text{dis}} > 0$$



- Raoult, 1880:
 - Un soluto disuelto *disminuye* la presión de vapor del disolvente.
 - En disoluciones ideales, se aplica a todos los componentes.
 - Ley de Raoult: En el equilibrio, la presión parcial ejercida por el vapor de un componente de una disolución ideal sobre la disolución es igual al producto de la fracción molar de ese componente en la disolución por la presión de vapor del componente puro a la temperatura dada.

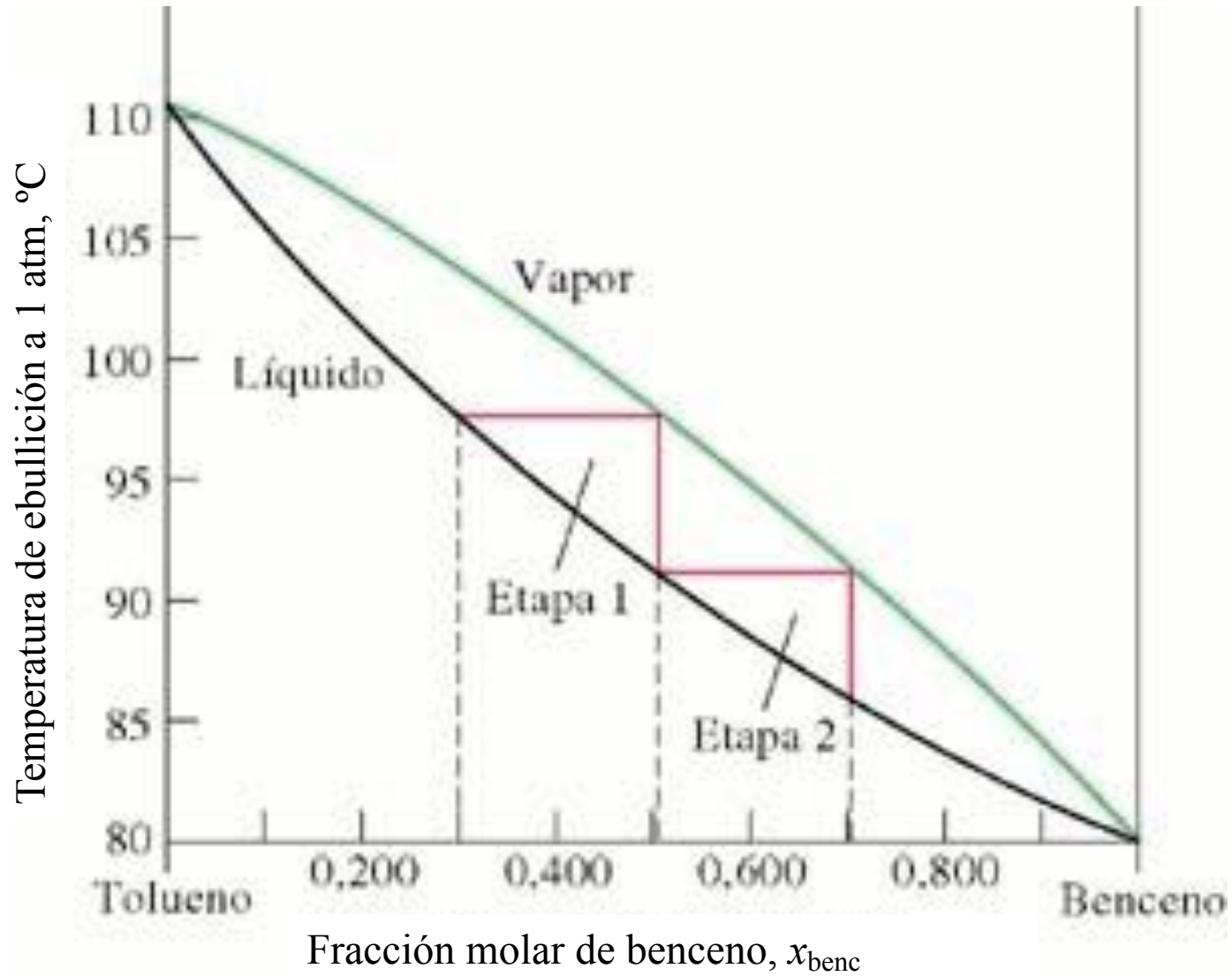
$$P_i = \chi_{i,\ell} P_i^*$$

Equilibrio líquido-vapor en disoluciones ideales

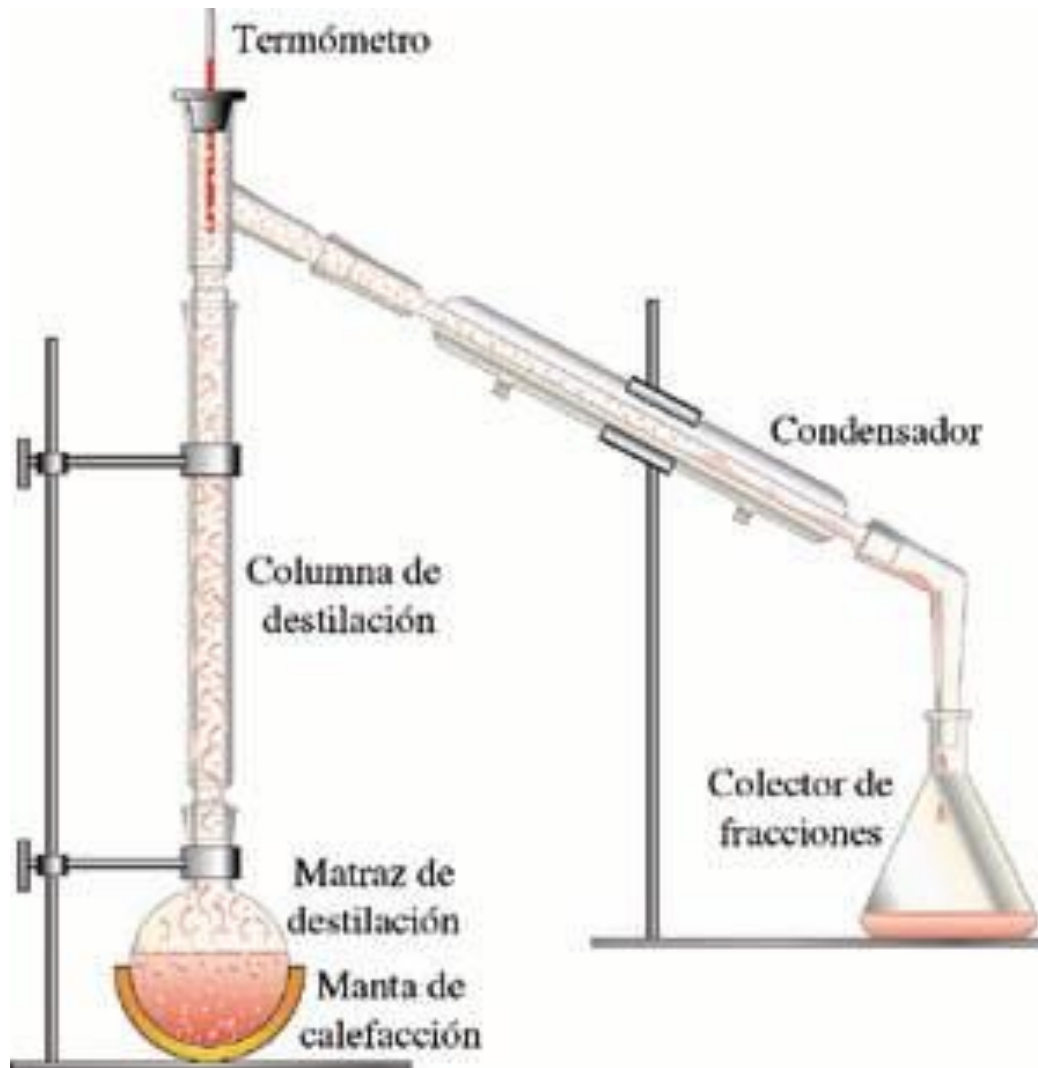


- Presión de vapor de benceno (2)
- Presión de vapor de tolueno (1)
- Presión de vapor total y composición del líquido (3)
- Composición del vapor (4)

Destilación fraccionada



Destilación fraccionada



- Si la mezcla de líquidos se aparta del comportamiento ideal (por diferencias entre las interacciones moleculares), hay que introducir un factor corrector en la ley de Raoult

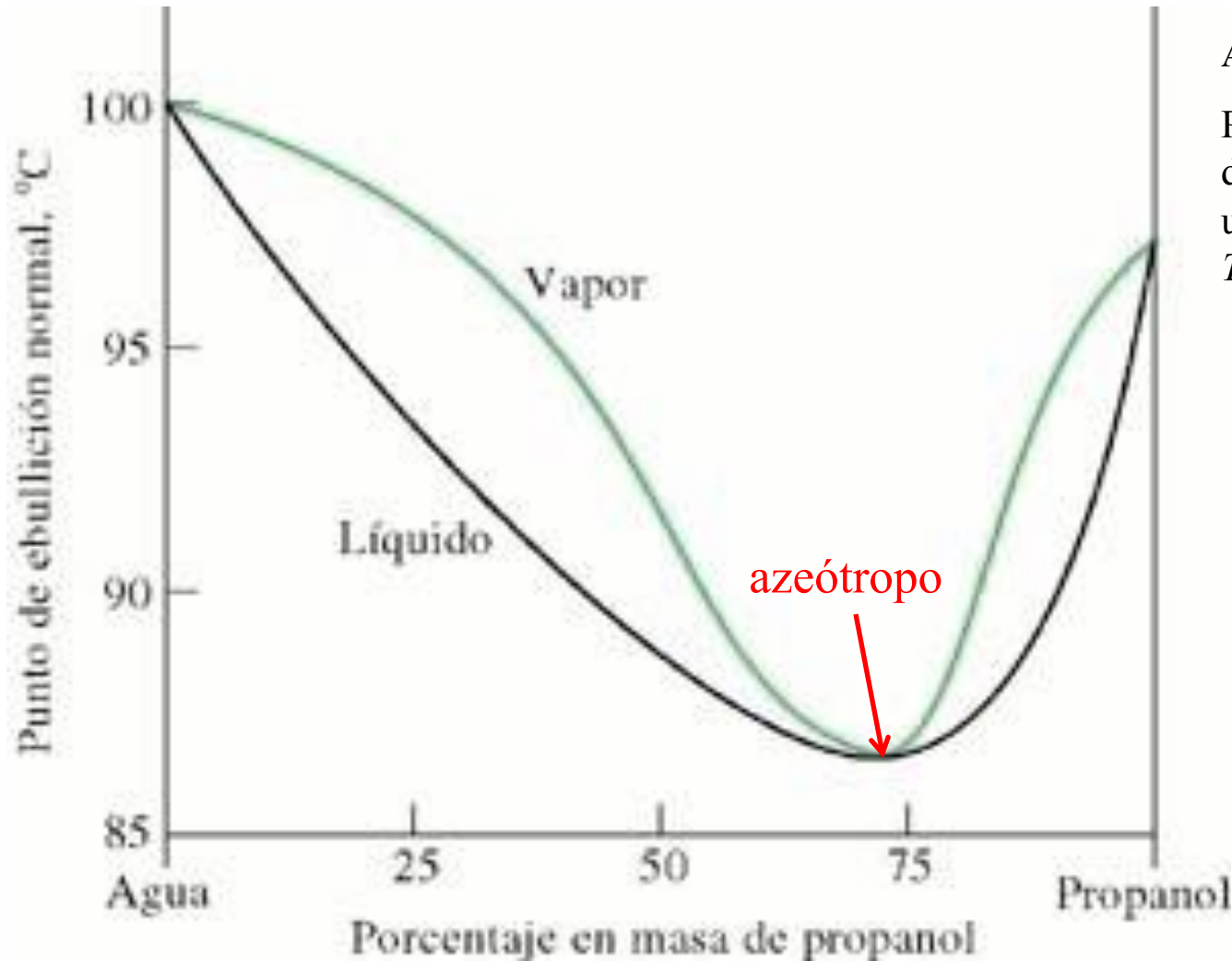
$$P_i = \gamma_i \chi_{i,\ell} P_i^*$$



Coeficiente de actividad del componente i

$$\gamma_i \chi_{i,\ell} = a_i \quad \text{actividad del componente } i$$

Ejemplo de comportamiento no ideal con azeótropo



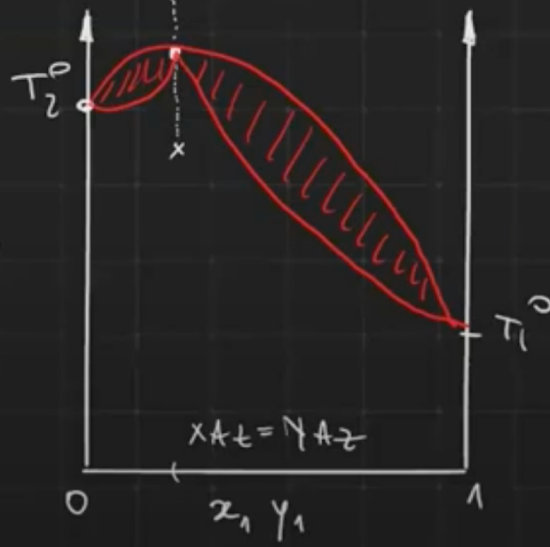
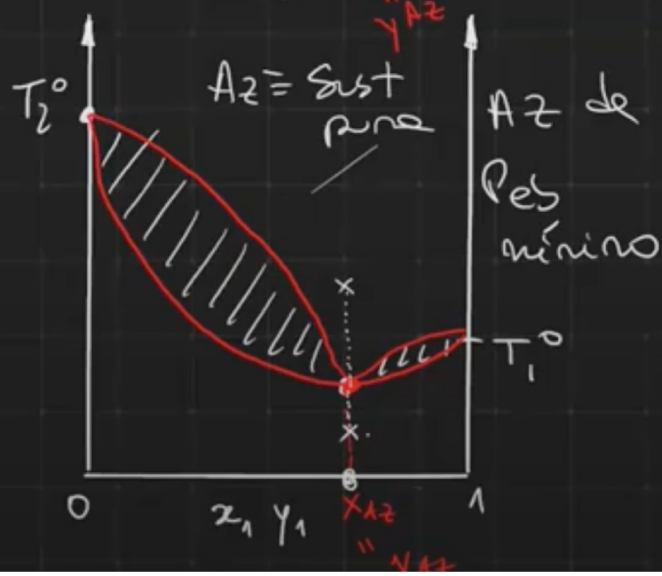
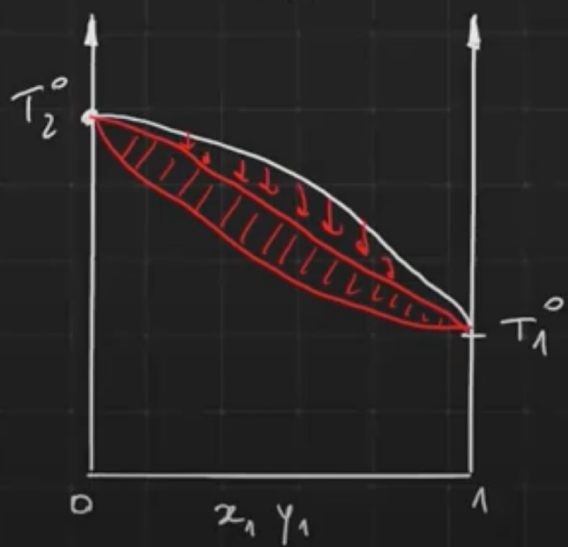
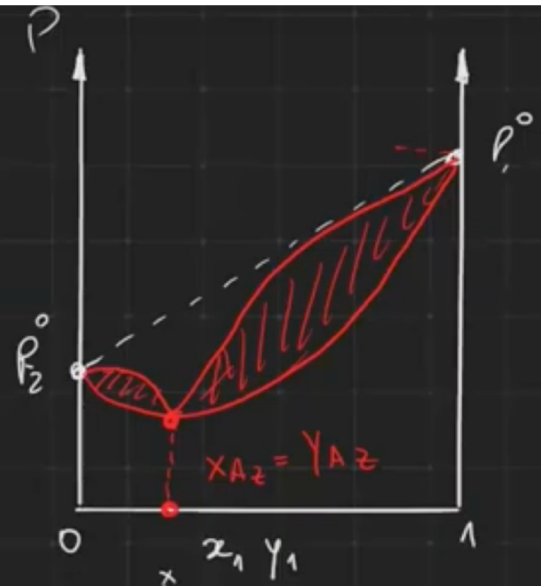
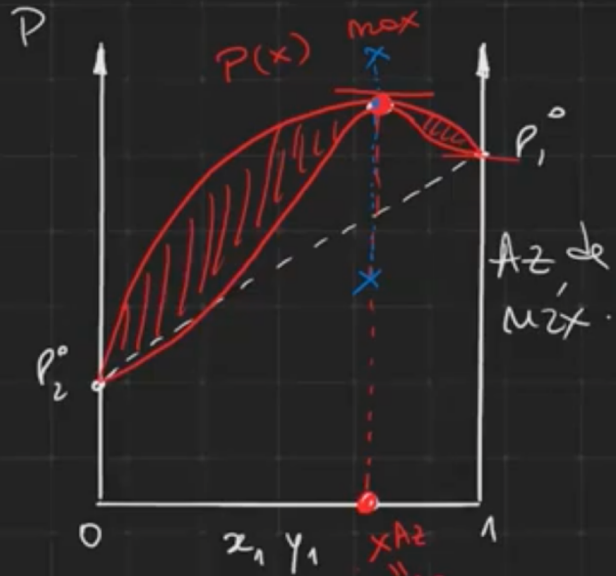
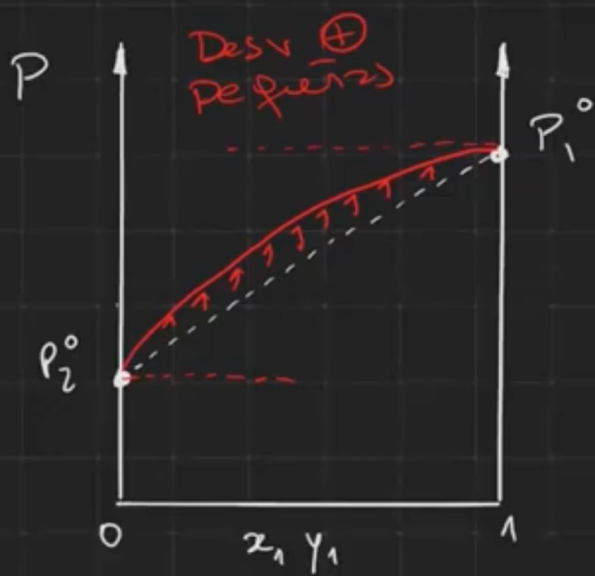
Azeótropo positivo:

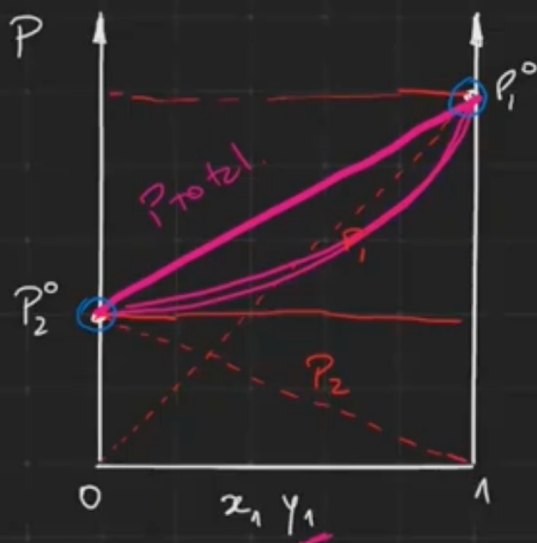
Presenta un máximo en el diagrama P -composición y un mínimo en el diagrama T -composición.

Azeótropo negativo:

Presenta un mínimo en el diagrama P -composición y un máximo en el diagrama T -composición.

En un sistema de composición azeotrópica, el líquido y el vapor tienen la misma composición.





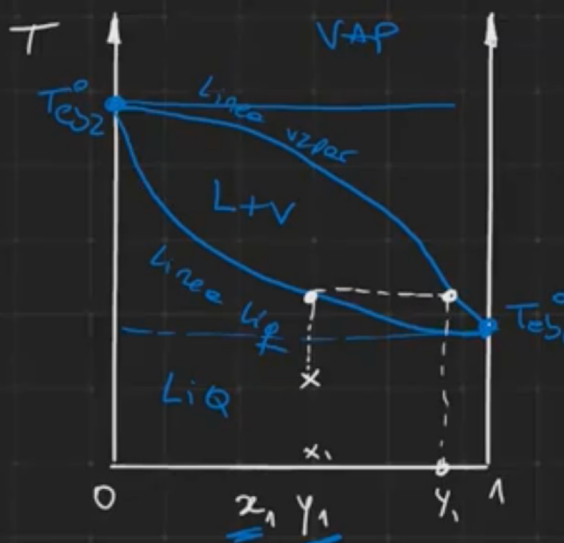
Soluciones ideales

* ley de Raoult

$$P_i = x_i P_i^o \quad T$$

* ley Dalton

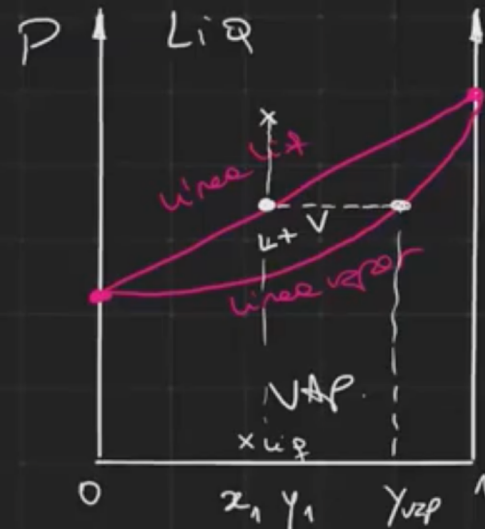
$$P = P_1 + P_2$$



Ec. Chausius-Chapeyron

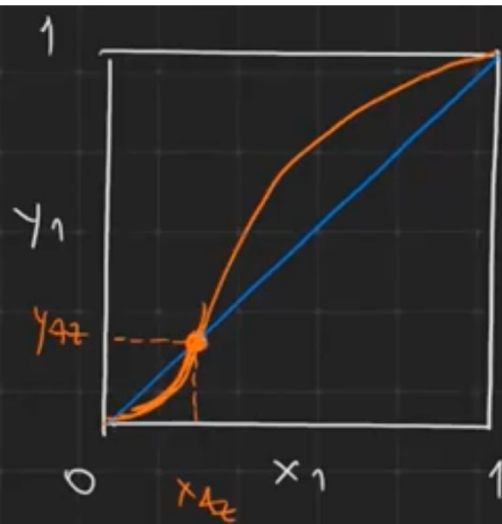
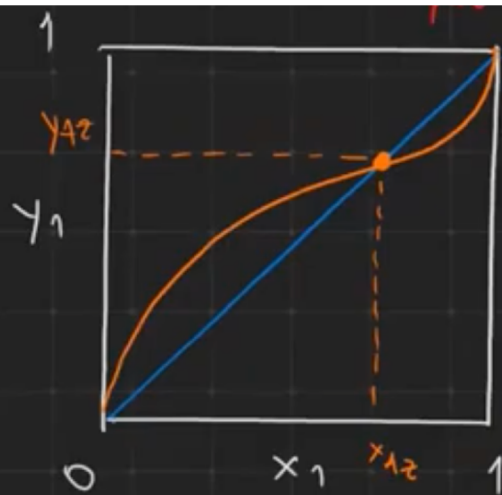
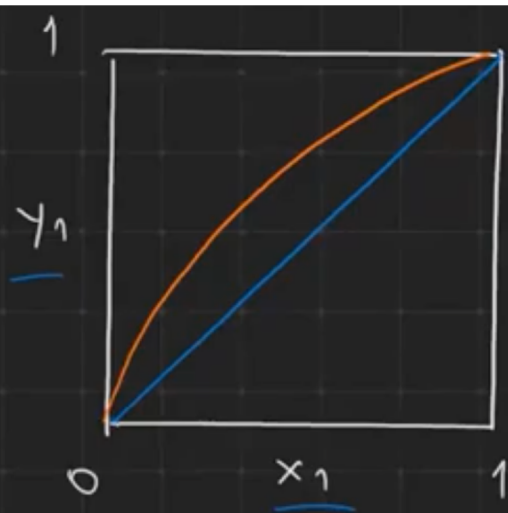
Ec. Antoine

P_{vap} vs T

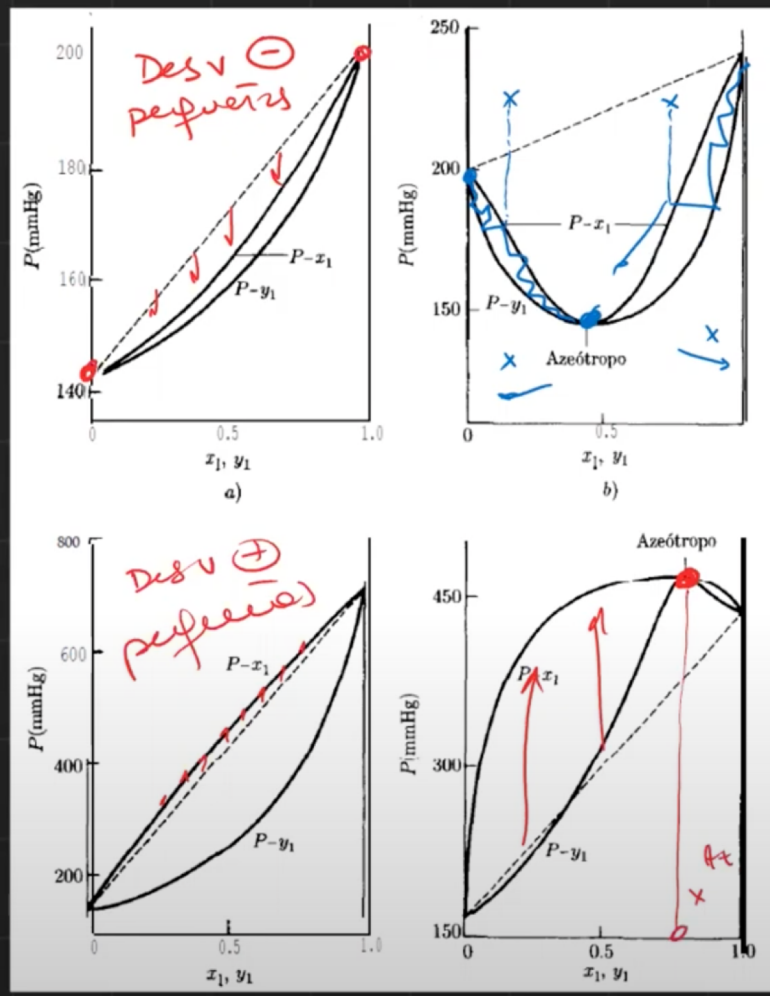


* diferencia tamaño





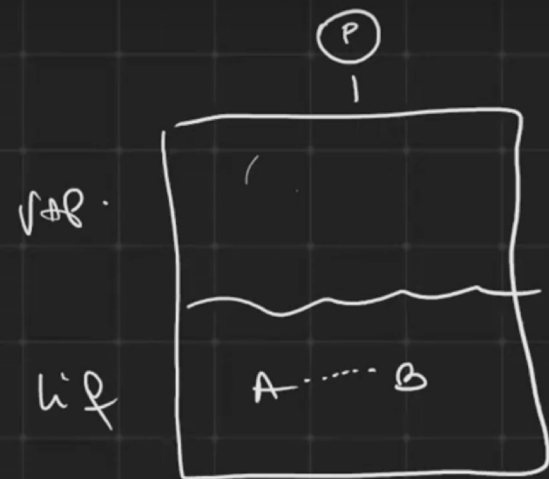
THF
TCC
+ CCl4
30°C



CHCl3 *acoufeno*
+ C1COCC1 *THF*
30°C

Tolueno
TCC
+ CCl4
30°C

CCO *etanol*
+ CCl4 *rebr / ple +*
c1ccccc1Cc2ccccc2 *tolueno*
60°C

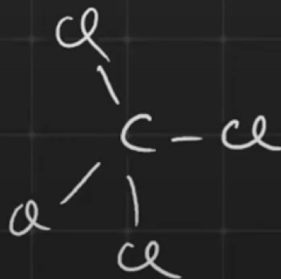


Desolvation $\ominus$ key Result my hands.

A-B fzes intermolecular
 further etc. H_2O



Sies polar



No es
 polar.

14.6 Disoluciones de sólidos y gases en líquidos: disolución diluida ideal

- Ahora se hace necesario distinguir entre disolvente (el líquido, en gran proporción, que determina el estado de la disolución) y los solutos (los gases o los sólidos, en menor proporción).
- Se estudian comparando su comportamiento con el del modelo de disolución diluida ideal (disolución muy diluida, en la que las moléculas de soluto no interaccionan entre sí).
- Este modelo también puede usarse para mezclas de líquidos en los que uno de ellos (disolvente) está en mayor proporción que los otros (solutos).
- A medida que la disolución va siendo más concentrada se va apartando del comportamiento diluido ideal y se hace necesario introducir correcciones mediante coeficientes de actividad.

- Disolvente, Ley de Raoult:

- Un soluto disuelto *disminuye* la presión de vapor del disolvente.
- En el equilibrio, la presión parcial ejercida por el vapor del disolvente de una disolución diluida ideal sobre la disolución es el producto de la fracción molar del disolvente en la disolución por la presión de vapor del disolvente puro a la temperatura dada (**ley de Raoult**, mismo comportamiento que los componentes de una disolución ideal).

$$P_A = \chi_{A,\ell} P_A^*$$

- Si la disolución se aparta del comportamiento diluido ideal (mayor concentración) hay que introducir una corrección mediante el coeficiente de actividad.

$$P_A = \gamma_A \chi_{A,\ell} P_A^* = a_A P_A^*$$

- Solutos, ley de Henry:

- **Gases:** Contribuyen a la presión de vapor de la disolución.
- **Líquidos:** Contribuyen a la presión de vapor de la disolución.

Su solubilidad depende de la presión parcial del gas o del vapor del líquido sobre la disolución y de T .

- **Sólidos:** La mayoría de los sólidos son muy poco volátiles, no se evaporan y no contribuyen a la presión de vapor de la disolución.

- Ley de Henry: Los solutos de una disolución diluida ideal cumplen la ley de Henry:

$$P_i = \chi_{i,\ell} K_H$$

- Para sólidos no volátiles $K_H = 0$.
- Si la disolución se aparta del comportamiento diluido ideal (mayor concentración) hay que introducir una corrección mediante el coeficiente de actividad.

$$P_i = \gamma_i \chi_{i,\ell} K_H = a_i K_H$$

14.8 Solubilidad de los gases en los líquidos



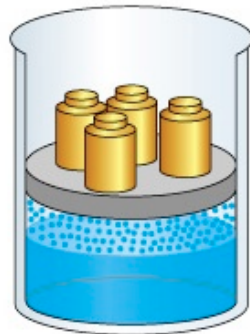
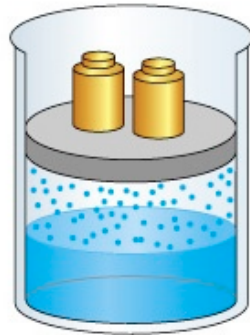
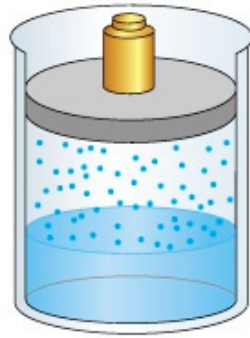
- Hay muchos gases que son muy poco solubles en líquidos. Sus disoluciones son, por tanto, muy diluidas y cumplen la ley de Henry (comportamiento diluido ideal).
 - La solubilidad de un gas aumenta a medida que aumenta la presión parcial del gas sobre la disolución.

$$P_{\text{gas}} = \chi_{\text{gas},\ell} K_H$$

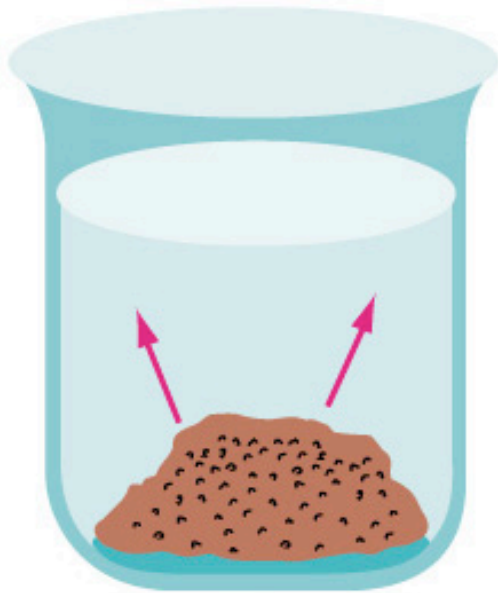
$$C_{\text{gas},\ell} = k P_{\text{gas}}$$

- La mayoría de los gases son menos solubles en agua a medida que aumenta la temperatura, debido a que $\Delta S_{\text{dis}} < 0$.
- En los disolventes orgánicos suele ocurrir lo contrario, debido a que $\Delta S_{\text{dis}} > 0$.

Solubilidad de los gases en los líquidos

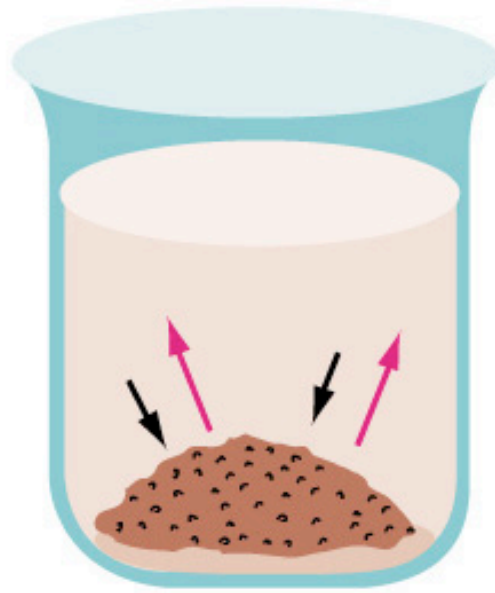


Formación de la disolución y equilibrio

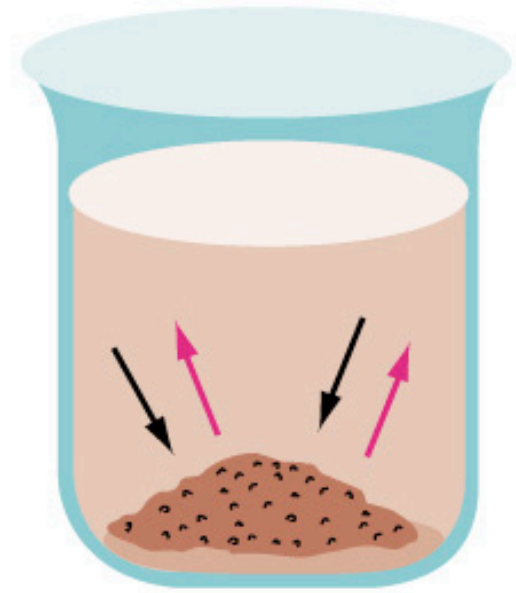


(a)

$$\Delta G_{\text{dis}} < 0$$



(b)

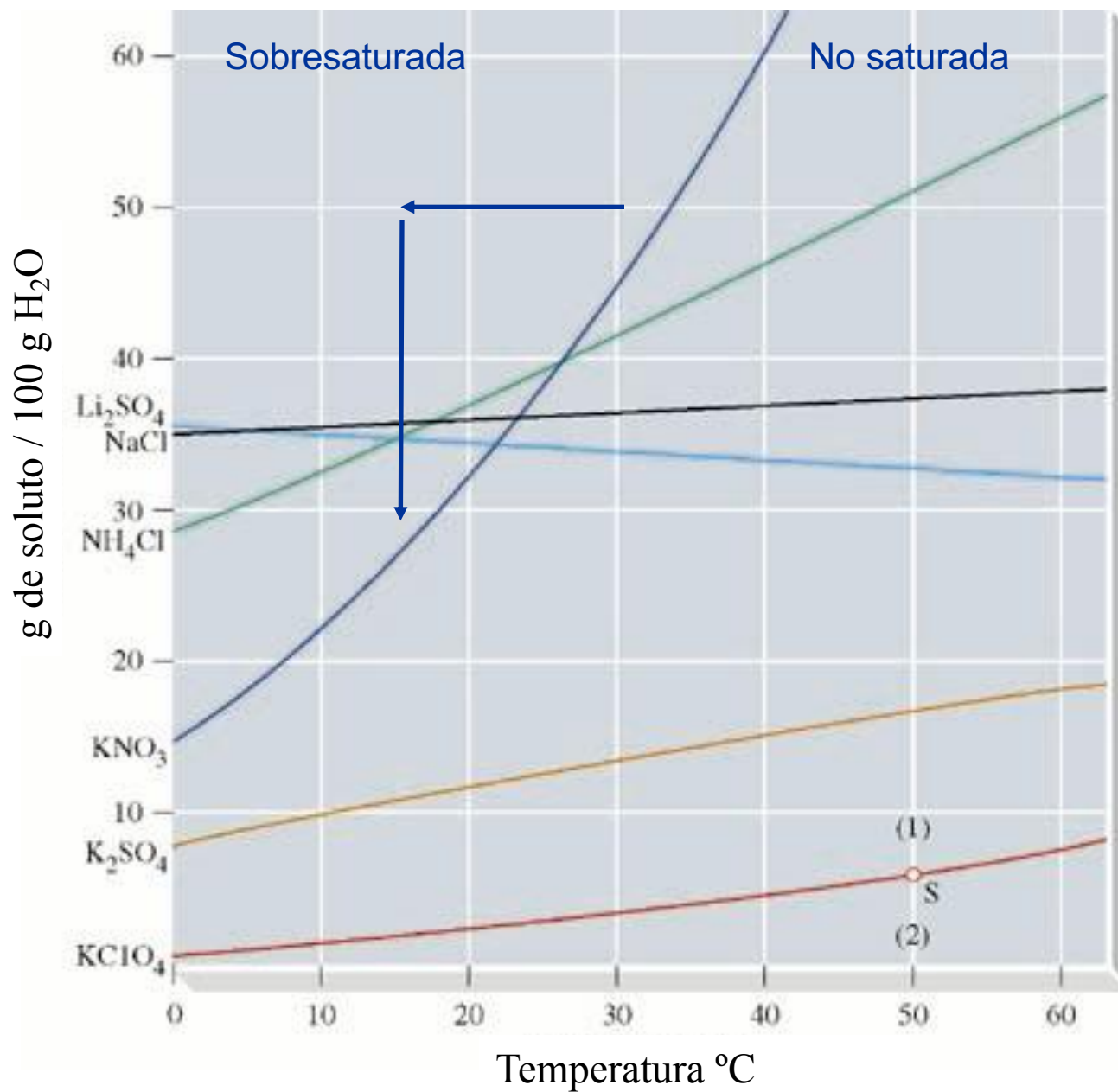


(c)

Saturada

$$\Delta G_{\text{dis}} = 0$$

Curvas de solubilidad

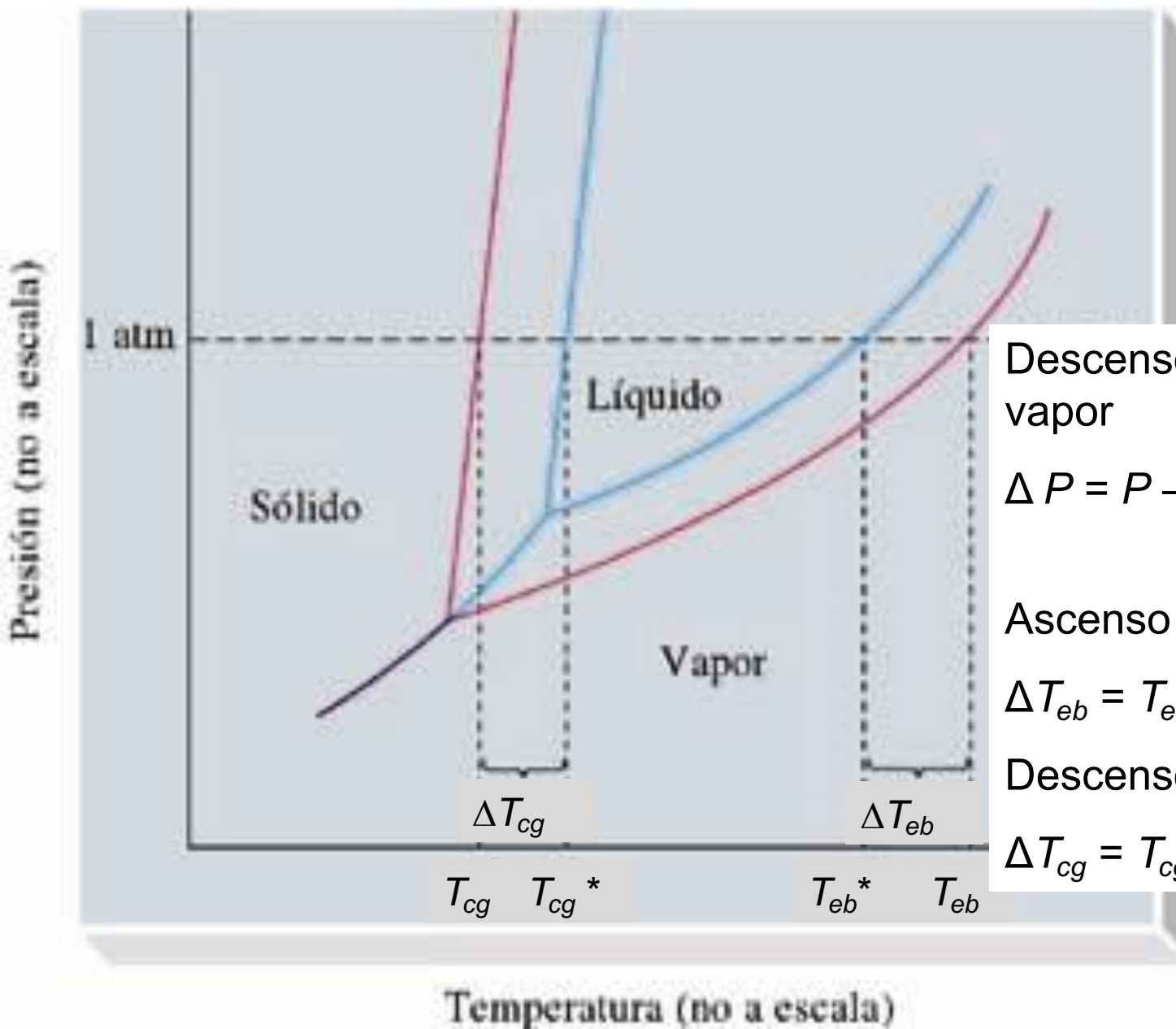


- La presión de vapor disminuye cuando está presente un soluto:
 - Esto provoca la elevación del punto de ebullición.
 - El punto de congelación también se ve afectado y disminuye
- Además
 - Aparece el fenómeno de la presión osmótica



- Propiedades coligativas:
 - Dependen del número de partículas presentes como solutos pero no de su naturaleza.
 - Dependen de la naturaleza del disolvente.
- Consideraremos un soluto que no se asocia ni se disocia en la disolución, que no es volátil y que no congela.

Descenso de la presión de vapor para disoluciones de no electrolitos



Descenso de la presión de vapor

$$\Delta P = P - P^* = -P^*_{\text{dte}} \chi_{\text{solute}}$$

Ascenso ebulloscópico

$$\Delta T_{eb} = T_{eb} - T_{eb}^* = K_{eb} \times m$$

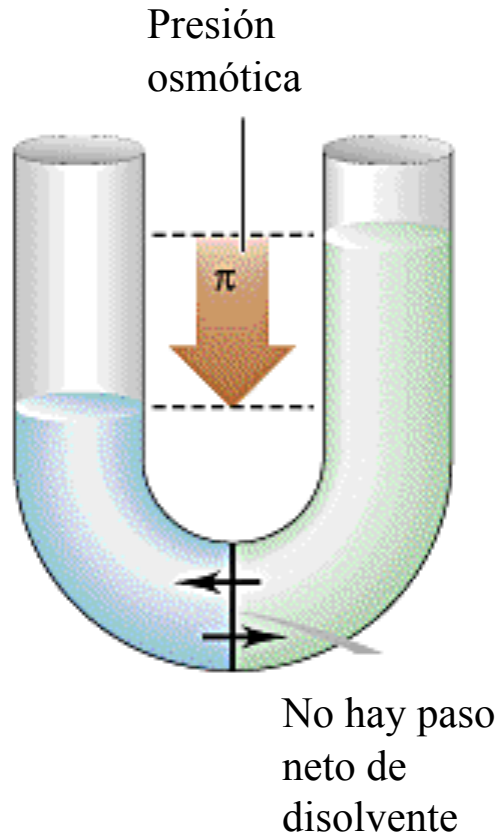
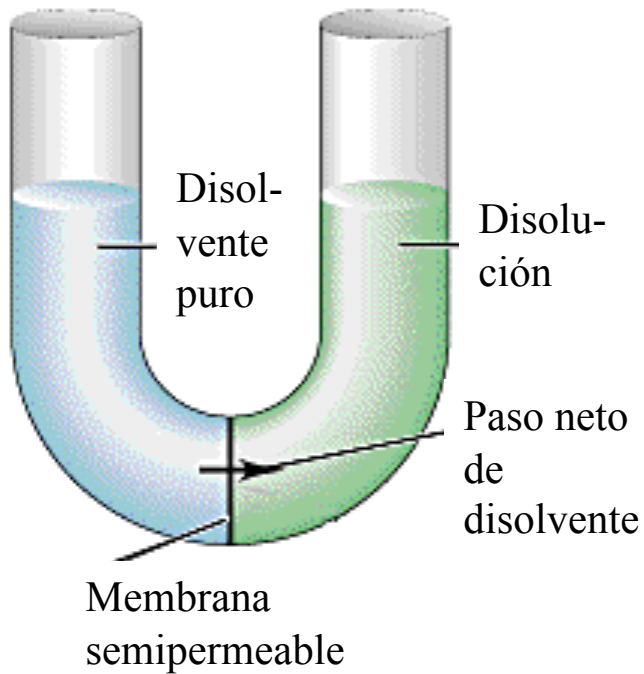
Descenso crioscópico

$$\Delta T_{cg} = T_{cg} - T_{cg}^* = -K_{cg} \times m$$

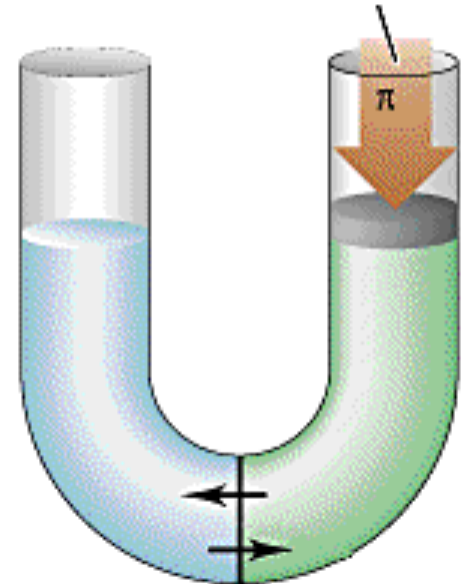


(ojo a los signos)

Presión osmótica: paso a través de membranas semipermeables



Presión osmótica: presión que es necesario aplicar para impedir el paso de disolvente



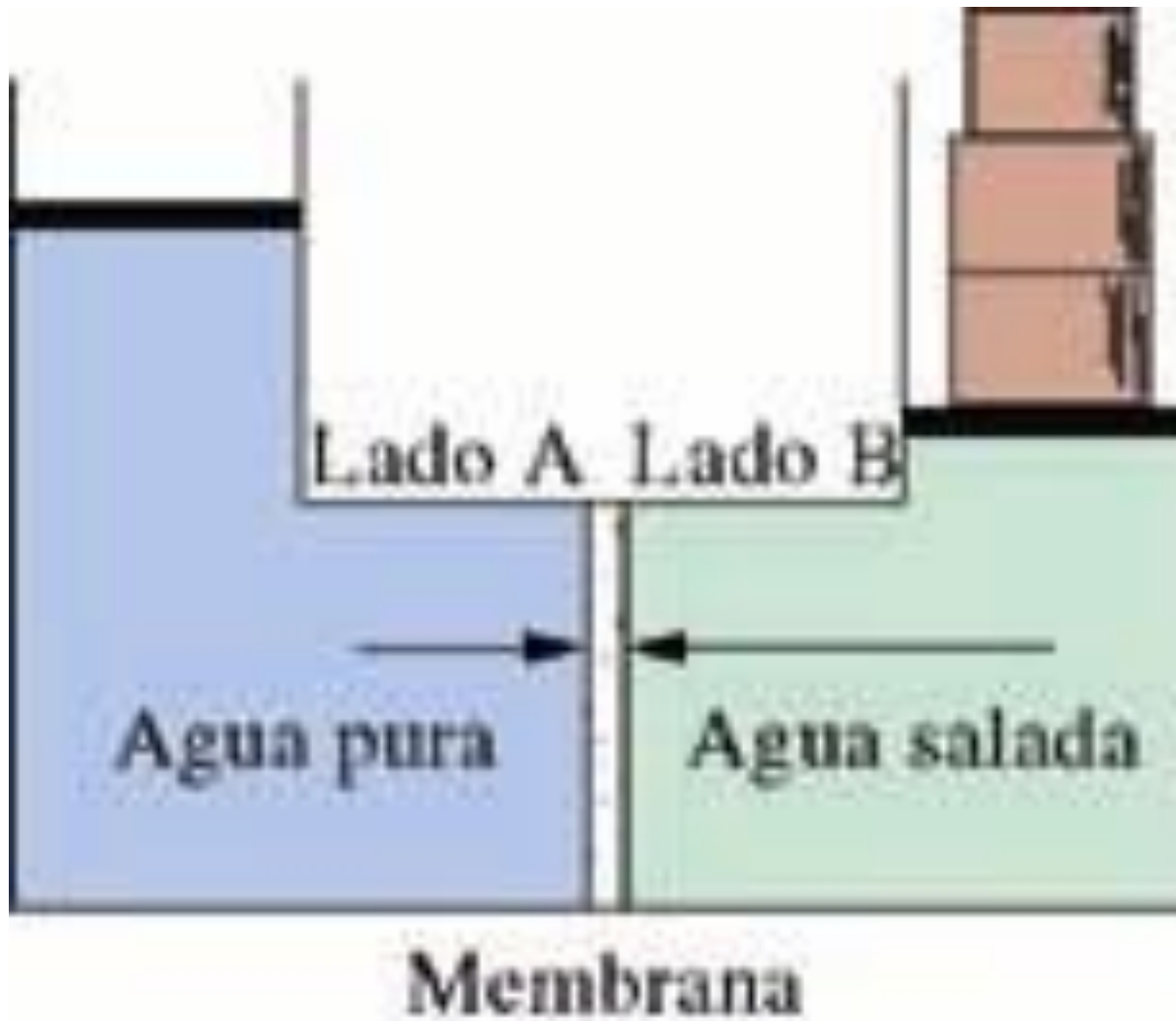
Para disoluciones diluidas de no electrolitos:

$$\pi V = nRT$$

$$\pi = \frac{n}{V} RT = M RT$$

Ósmosis inversa: desalinización del agua de mar

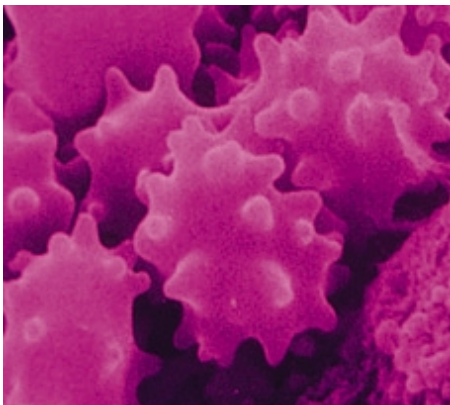
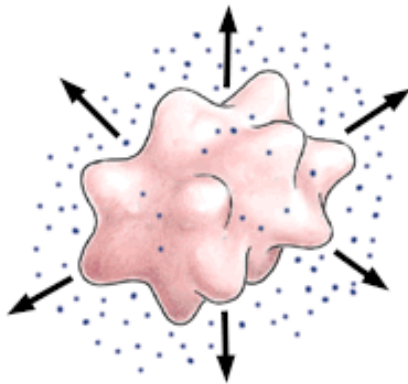
Presión superior a la presión osmótica de la disolución



Presión osmótica: las membranas celulares son semipermeables

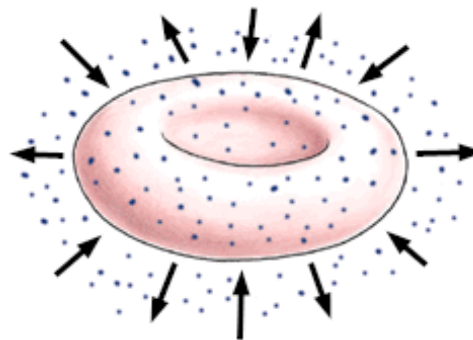
En una disolución
hipertónica

(p.ej. NaCl $>0,15$ mol/l)



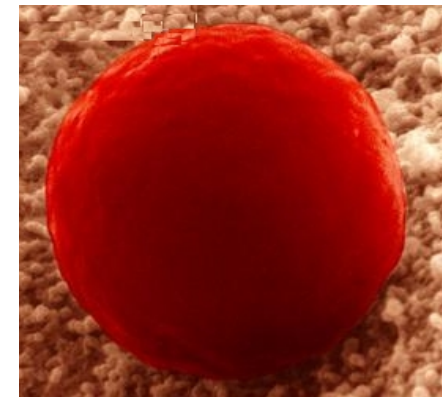
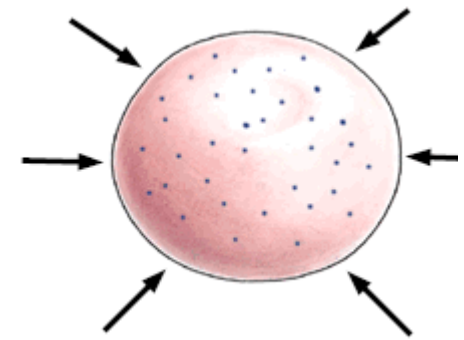
En una disolución
isotónica

(p.ej. NaCl $0,15$ mol/l)



En una disolución
hipotónica

(p.ej. NaCl $<0,15$ mol/l)



- Presentan propiedades coligativas anómalas.

Compare una disolución acuosa de 0,0100 *m* de urea (no electrolito) con una disolución acuosa 0,0100 *m* de NaCl (electrolito).

$$\Delta T_{cg} = -K_{cg} \times m = -1,86 \text{ }^{\circ}\text{C mol}^{-1} \text{ kg} \times 0,0100 \text{ mol kg}^{-1} = -0,0186^{\circ}\text{C}$$

Este valor coincide con el obtenido experimentalmente para la disolución de urea.

El descenso crioscópico experimental para NaCl es $-0,0361^{\circ}\text{C}$.

- Van't Hoff

$$i = \frac{\Delta T_{cg} \text{ medido}}{\Delta T_{cg} \text{ esperado}} = \frac{0,0361^{\circ}\text{C}}{0,0186^{\circ}\text{C}} = 1,94$$

$$\pi = i \times M \times RT$$

$$\Delta T_{cg} = -i \times K_{cg} \times m$$

$$\Delta T_{eb} = i \times K_{eb} \times m$$

- Svante Arrhenius:
 - Premio Nobel en 1903.
 - Cuando los electrolitos se disuelven se forman iones.
 - Explicó las propiedades coligativas anómalas.

Explicación: las “**propiedades coligativas**” dependen del número (concentración) **total** de partículas disueltas, independientemente de su naturaleza. Hay que tener en cuenta todas las partículas presentes como solutos, incluyendo las resultantes de la disociación de los que sean electrolitos

$$\Delta P = - P^*_{\text{dte}} \sum_i \chi_i$$

$$\Delta T_{cg} = -K_{cg} \sum_i m_i$$

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \sum_i m_i$$

$$\pi = RT \sum_i M_i$$

donde i se refiere a todas las especies realmente existentes como solutos en la disolución.

- La teoría de Arrhenius no predijo correctamente el comportamiento de los electrolitos concentrados.

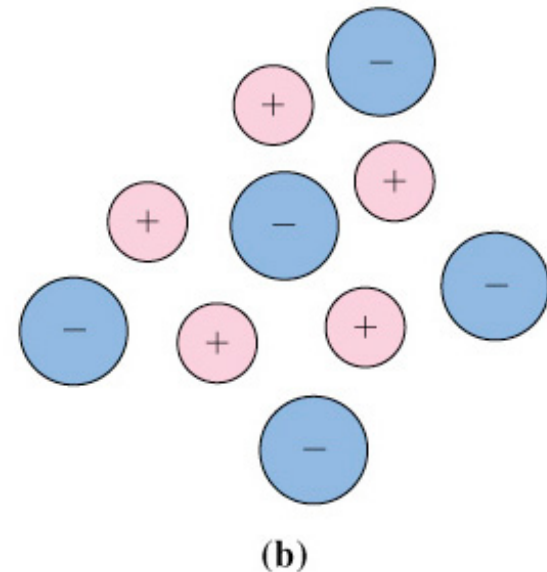
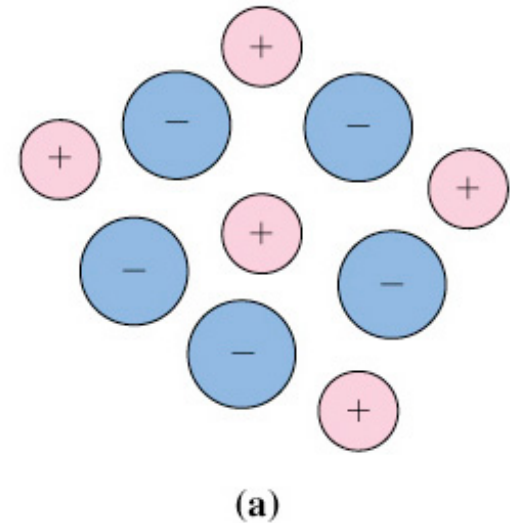
TABLA 14.3 Variación del factor i de Van't Hoff con la molalidad de la disolución

Solutos	Molalidad, m					Dil inf*
	1,0	0,10	0,010	0,0010	...	
NaCl	1,81	1,87	1,94	1,97	...	2
MgSO ₄	1,09	1,21	1,53	1,82	...	2
Pb(NO ₃) ₂	1,31	2,13	2,63	2,89	...	3

* Los valores límite: $i = 2$, 2 y 3 se alcanzan cuando la disolución es infinitamente diluida. Observe que un soluto cuyos iones tienen una única carga (por ejemplo NaCl) se acerca a su valor límite más rápidamente que un soluto cuyos iones llevan cargas mayores. Las atracciones entre iones son mayores en solutos con iones de mayor carga.

La disolución “infinitamente diluida” corresponde al comportamiento diluido ideal.

- 1923:
 - Los iones en disolución no se comportan independiente uno de otro.
 - Cada ion está rodeado por otros de carga opuesta.
 - La movilidad de cada ion se reduce debido a la atracción o dificultad para moverse que ejerce su atmósfera iónica.
 - Para tener en cuenta todos estos efectos es necesario introducir coeficientes de actividad.



Reparto de un soluto entre dos disolventes inmiscibles

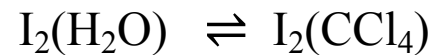
$B(\text{en el disolvente } A) \rightleftharpoons B(\text{en el disolvente } A')$



(a)

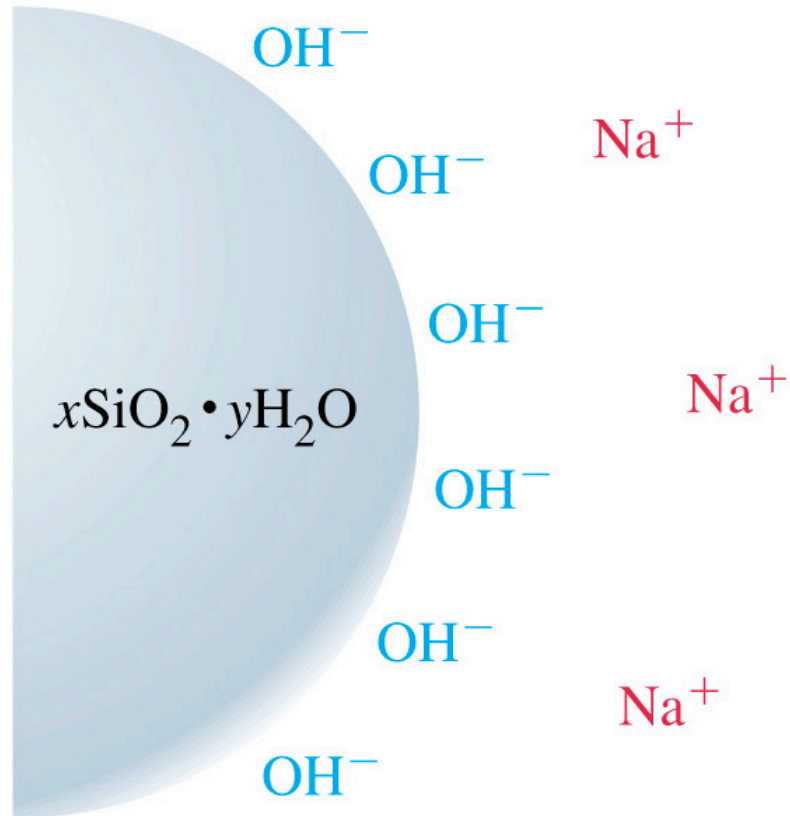
(b)

$$K = \frac{[B]_A}{[B]_{A'}}$$



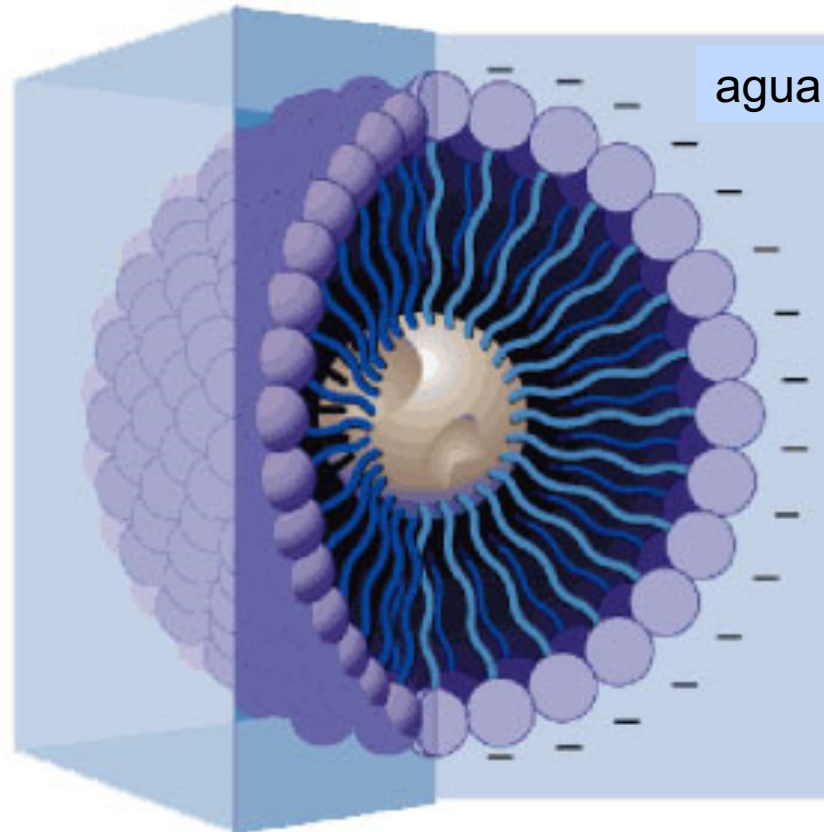
14.11 Dispersiones coloidales





- Partículas en el intervalo de 1-1000 nm
 - *Nanopartículas* de distintas formas: cilíndrica, discos, esferas.
 - Las partículas pueden permanecer suspendidas de forma indefinida:
 - La leche es un material coloidal.
- La fuerza iónica creciente puede provocar la precipitación.

Micelas



Las moléculas de tensioactivo tienen una cabeza polar (a menudo, cargada) y una cola apolar. Cuando se introducen en agua, forman agrupaciones esféricas (micelas) con una superficie polar y un interior apolar, que permite contener moléculas apolares.

TABLA 14.4 Algunos tipos de coloides

Fase dispersa	Medio dispersante	Tipo	Ejemplos
Sólido	Líquido	Sol	Soles de arcilla ^a , sílice coloidal, oro coloidal
Líquido	Líquido	Emulsión	Aceite en agua, leche, mayonesa
Gas	Líquido	Espuma	Espumas de jabón y detergente, crema batida, merengues
Sólido	Gas	Aerosol ^b	Humo, aire con polvo en suspensión ^c
Líquido	Gas	Aerosol ^b	Bruma, niebla (como en los aerosoles)
Sólido	Sólido	Sol sólido	Vidrio de rubí, algunas gemas naturales y sintéticas, sal de roca azul, diamante negro
Líquido	Sólido	Emulsion sólida	Ópalo, perla
Gas	Sólido	Espuma sólida	Piedra pómez, lava, ceniza volcánica

^a En la purificación del agua, a veces es necesario precipitar partículas de arcilla u otros materiales coloidales en suspensión. Suele hacerse tratando el agua con un electrolito adecuado. Se cree que los soles de arcilla son capaces de adsorber sustancias orgánicas, como pesticidas, y distribuirlas en el entorno.

^b Los smog están formados por materiales complejos que son, al menos parcialmente, coloidales. Las partículas en suspensión son tanto sólidas como líquidas. Otros constituyentes del smog son moleculares, como por ejemplo, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, y ozono.

^c La neblina azulada del humo del tabaco y las brillantes puestas de sol de las regiones desérticas, son ambas atribuibles a la dispersión de la luz por partículas coloidales en suspensión en el aire.