

# **Tema 6**

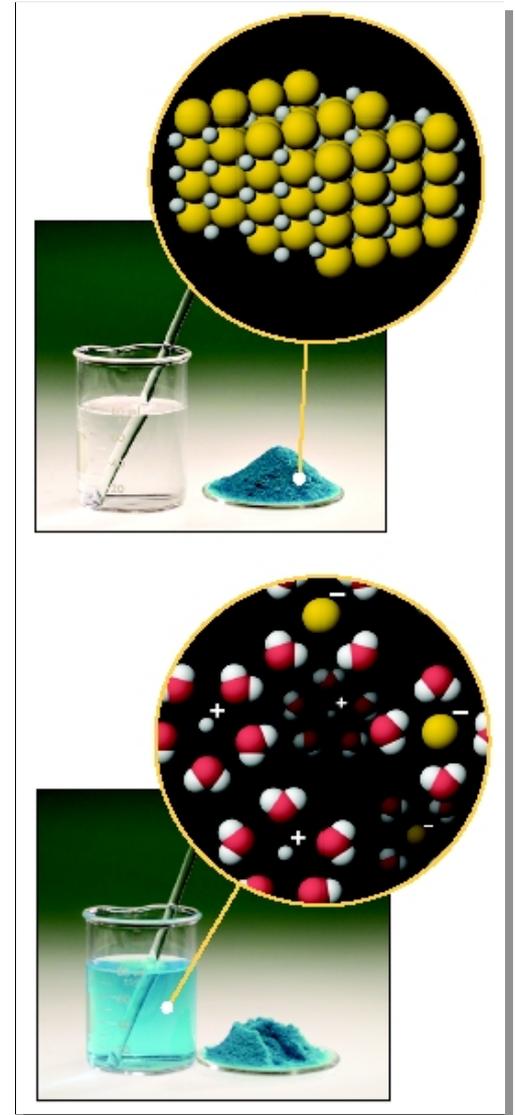
# **Disoluciones**

# Tipos de mezclas

- **Mezclas homogéneas** (disoluciones). En una disolución, el soluto (el sólido líquido o gas que se disuelve) se dispersa en pequeñas partículas en el disolvente (generalmente un líquido), dando lugar a una mezcla homogénea (si se toman muestras cada vez más pequeñas, su composición permanece constante hasta escalas moleculares)
- **Mezclas heterogéneas o groseras** (suspensiones). Las partículas son grandes y a veces pueden observarse incluso a simple vista
- **Mezclas coloidales**. El tamaño de partícula es intermedio entre una disolución y una suspensión. Las partículas son lo suficientemente grandes para que aunque no visibles dispersen la luz. Pero son suficientemente pequeñas para que no se depositen con facilidad. Algunas sustancias tienen moléculas tan grandes que forman necesariamente coloides (coloides moleculares)

# Definición

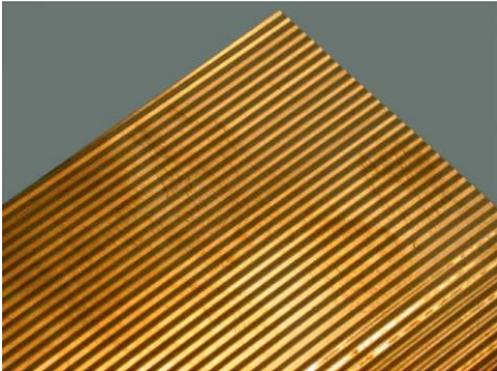
- **Disolución:** mezcla homogénea de dos o más sustancias en una única fase
- Uno de los componentes es el **disolvente** y los otros el **soluto**
- **Disolvente:** componente que está presente en mayor cantidad o que determina el estado de la materia en que existe la disolución
- **Solutos:** los restantes componentes



# Clasificación de las disoluciones

- Dependiendo de la **naturaleza** de la fase:

Sólida



Líquida



Gaseosa



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

# Clasificación de las disoluciones líquidas

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

Soluto sólido



Soluto líquido



Soluto gaseoso



- Dependiendo de la *naturaleza* del soluto:
- $\left\{ \begin{array}{l} \checkmark \text{ Electrolíticas} \\ \checkmark \text{ No electrolíticas} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{ El soluto se disocia en iones, p. ej. sal} \\ \rightarrow \text{ conducen la corriente eléctrica} \\ \rightarrow \text{ El soluto no se disocia en iones, p. ej. azúcar} \\ \rightarrow \text{ No conducen la corriente eléctrica} \end{array} \right.$

# Tipos de disoluciones

	<b>Soluto</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Ejemplos</b>
Disoluciones gaseosas	Gas	Gas	Aire (mezcla de gases)
	Líquido	Gas	Con gotas presentes es un sistema coloidal
	Sólido	Gas	Con partículas presentes es un sistema coloidal
Disoluciones líquidas	Gas	Líquido	Gaseosa, ácido clorhídrico, amoníaco en agua
	Líquido	Líquido	Alcohol en agua, gasolina
	Sólido	Líquido	Sal en agua
Disoluciones sólidas	Gas	Sólido	Aleación de hidrógeno en paladio
	Líquido	Sólido	Benceno en caucho
	Sólido	Sólido	Aleaciones metálicas

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

## Formas de expresar la concentración

- **Fracción molar (x)**

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

- **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<sup>-1</sup> (molar, M)
- **Desventaja: Varía con T**
- **Ventaja: Facilidad para medir V**

- **Normalidad (N)**

$$N_i = \frac{\text{equivalentes}_i}{L \text{ disolución}}$$

- Unidades: equiv·L<sup>-1</sup> (normal, N)
- **Desventaja: depende de la reacción**
- **Uso **no** recomendado**

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

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

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

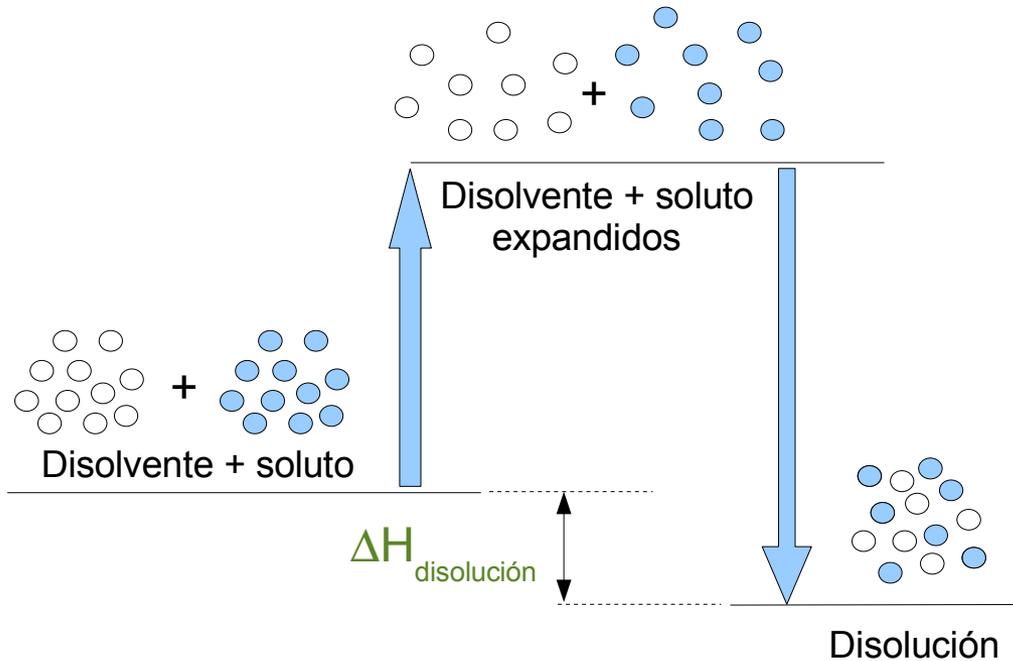
- **Partes por millón (ppm)**

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

# Solubilidad

- **Solubilidad:** máxima cantidad de un material que se disolverá en una cantidad dada de disolvente, a una temperatura dada, para producir una disolución estable
- Una disolución es **saturada** cuando se ha disuelto de forma estable la máxima cantidad de soluto en el disolvente. La concentración del soluto en ese momento es igual a la solubilidad del soluto
- Una disolución es **no saturada** cuando la cantidad de soluto es menor que la máxima
- Una disolución es **sobresaturada** cuando la cantidad de soluto es mayor que la máxima

# Proceso de disolución



- El soluto y disolvente se alejan hasta la distancia media que tendrán en la disolución. Para ello deben vencer las atracciones soluto-soluto y disolvente-disolvente
- Solute and solvent mix so that solute-solvent interactions stabilize the solution
- In the diagram the process is exothermic although, in many cases, dissolution is an endothermic process

# 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

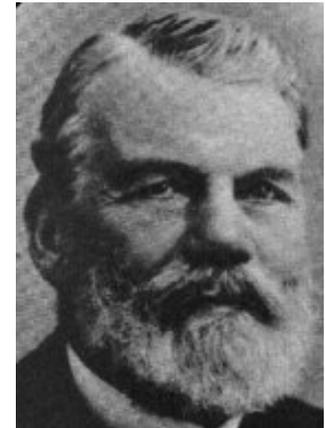
### Ley de Raoult

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

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**  
(1830-1901)

# 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.

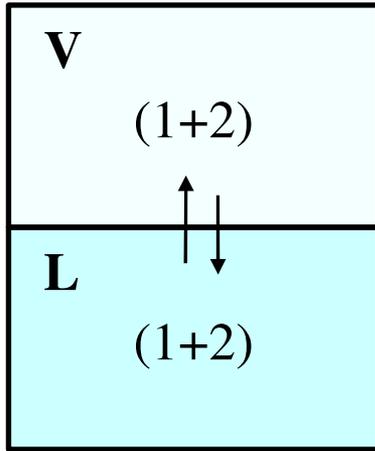
$\Delta U_M = 0$  pues no cambia la energía de las interacciones al formarse.

$\Delta H_M = 0$  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.

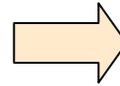
# DISOLUCIONES BINARIAS IDEALES. DIAGRAMAS P-x y T-x.



Disolución ideal de los componentes 1 y 2  
(ambos volátiles)

Equilibrio  $L \leftrightarrow V$

Disolución  
ideal



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, se cumplirá:

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

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)

$$P_1 = x_1^L P_1^0$$

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

$$P_2 = x_2^L P_2^0 = (1 - x_1^L) P_2^0$$

Recta; pendiente =  $-P_2^0$ , o.o.=  $P_2^0$

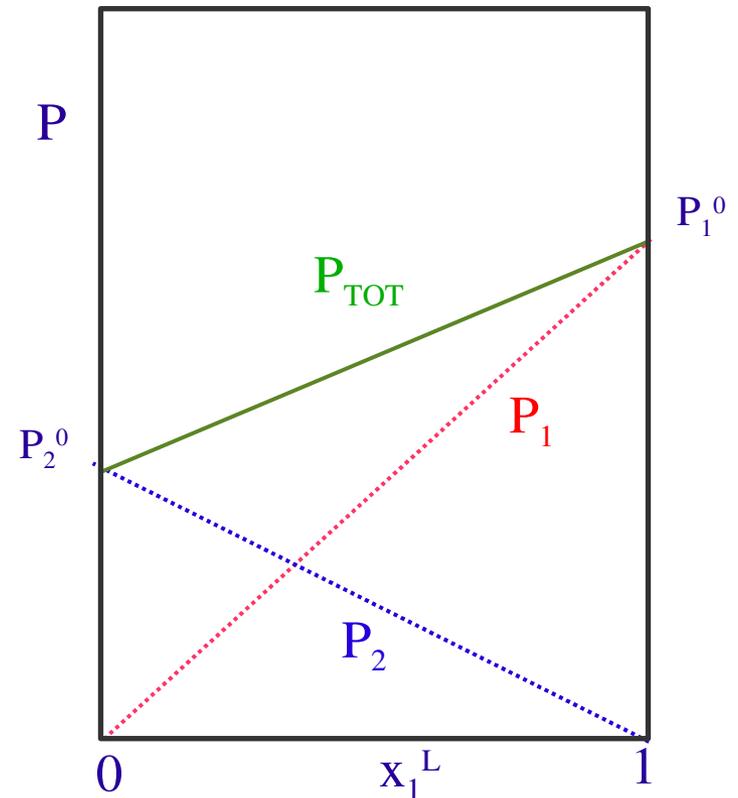
$$P_{tot} = P_1^0 x_1^L + P_2^0 - x_1^L P_2^0$$

$$P_{tot} = P_2^0 + x_1^L (P_1^0 - P_2^0)$$

Recta; pendiente =  $P_1^0 - P_2^0$ ; o.o.=  $P_2^0$

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

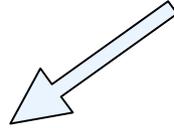
Si, p.ej.,  $P_1^0 > P_2^0$



$$x_i^v = \frac{P_1}{P_T} = \frac{x_1^L P_1^0}{P_T}$$



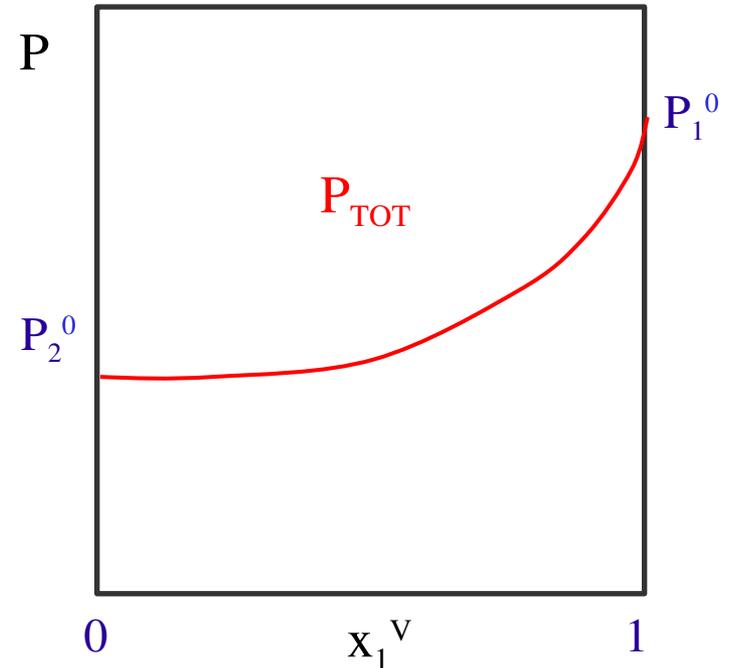
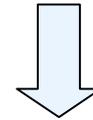
$$P_T = (P_1^0 - P_2^0) \frac{x_1^v P_T}{P_1^0} + P_2^0$$



$$P_T \left[ 1 - \frac{(P_1^0 - P_2^0) x_1^v}{P_1^0} \right] = P_2^0$$



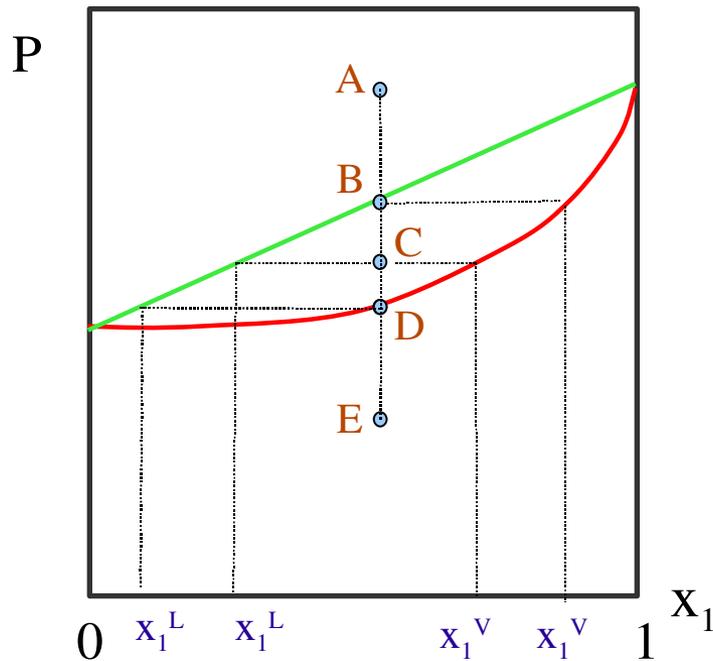
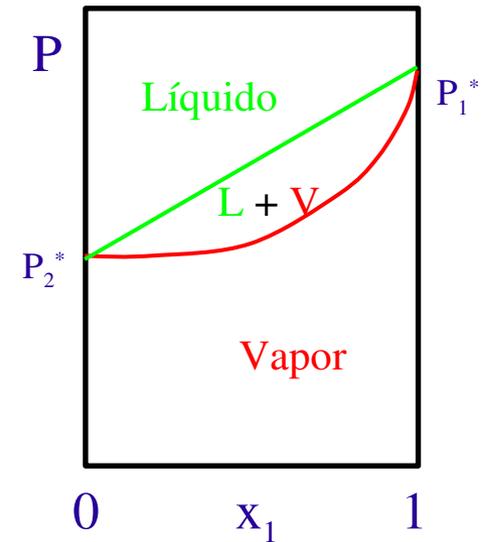
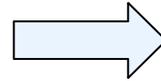
$$P_T = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_1^0 - (P_1^0 - P_2^0) x_1^v}$$



Curva de P frente a la composición del vapor ( $X_1^v$ )

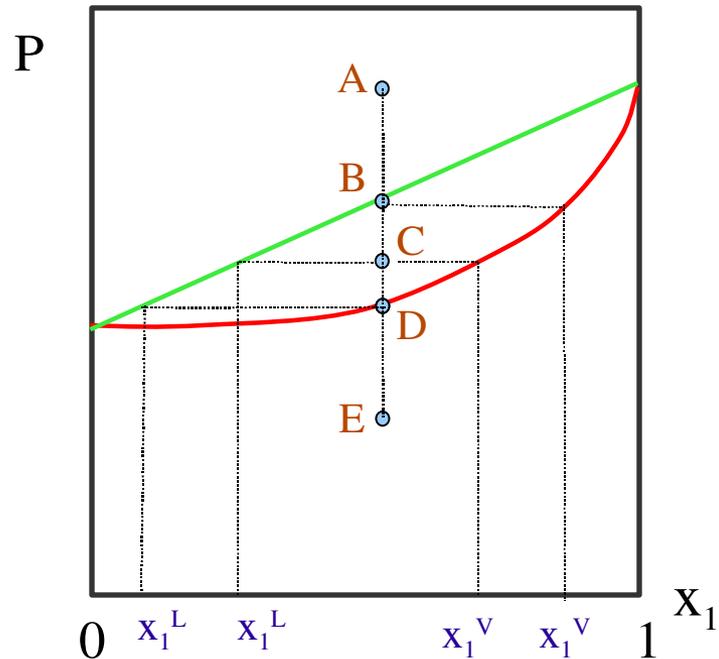
Si representamos ambas en el mismo diagrama

### Diagrama de fases P-x (T = cte)



Disminuimos P a T cte desde **A** hasta **E**

- A:** disolución líquida
- B:** empieza a producirse vapor
- C:** líquido + vapor en equilibrio
- D:** Se evapora la última gota de líquido
- E:** Todo vapor



Disminuimos P a T cte desde A hasta E

A: disolución líquida

B: empieza a producirse vapor

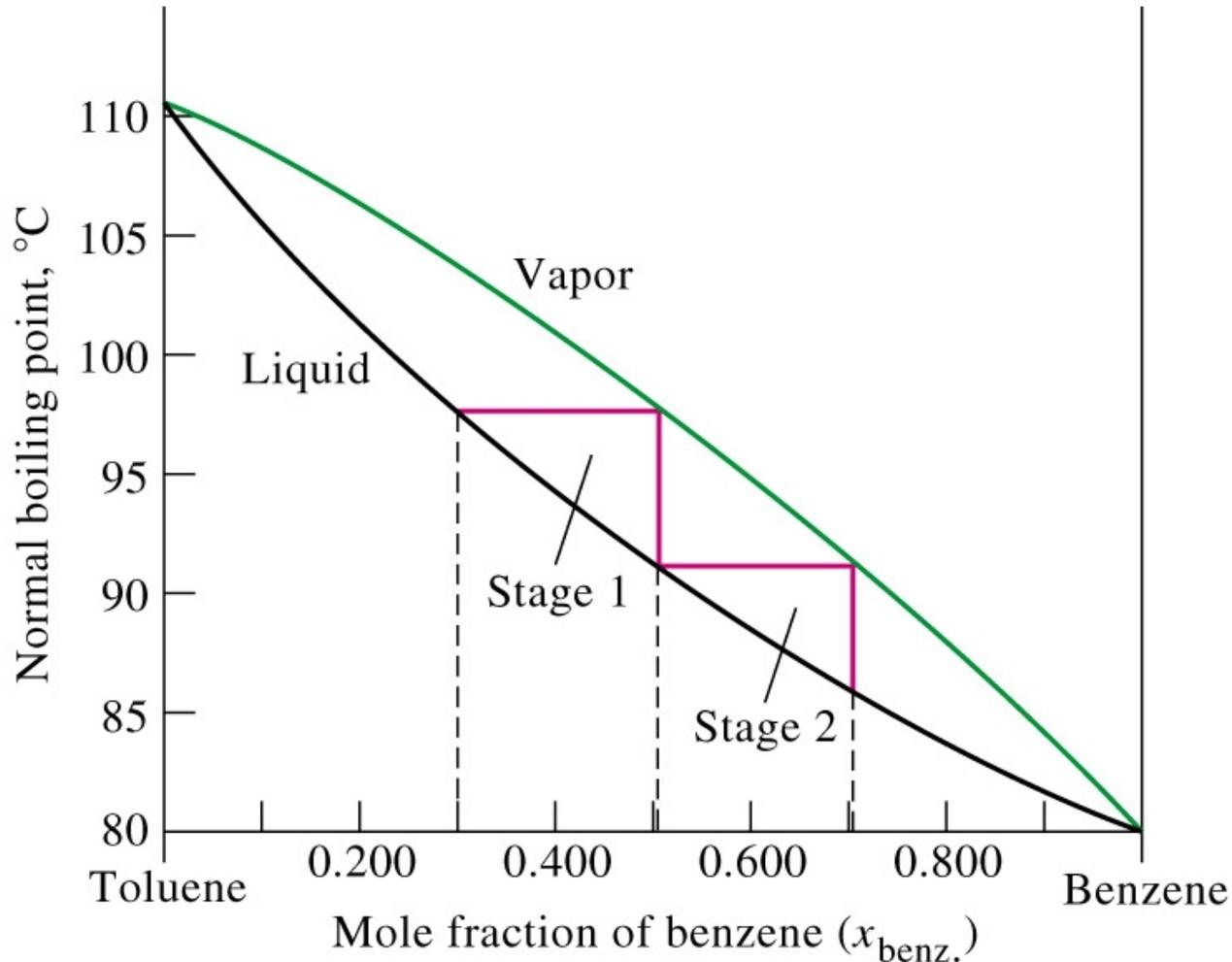
C: líquido + vapor en equilibrio

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.

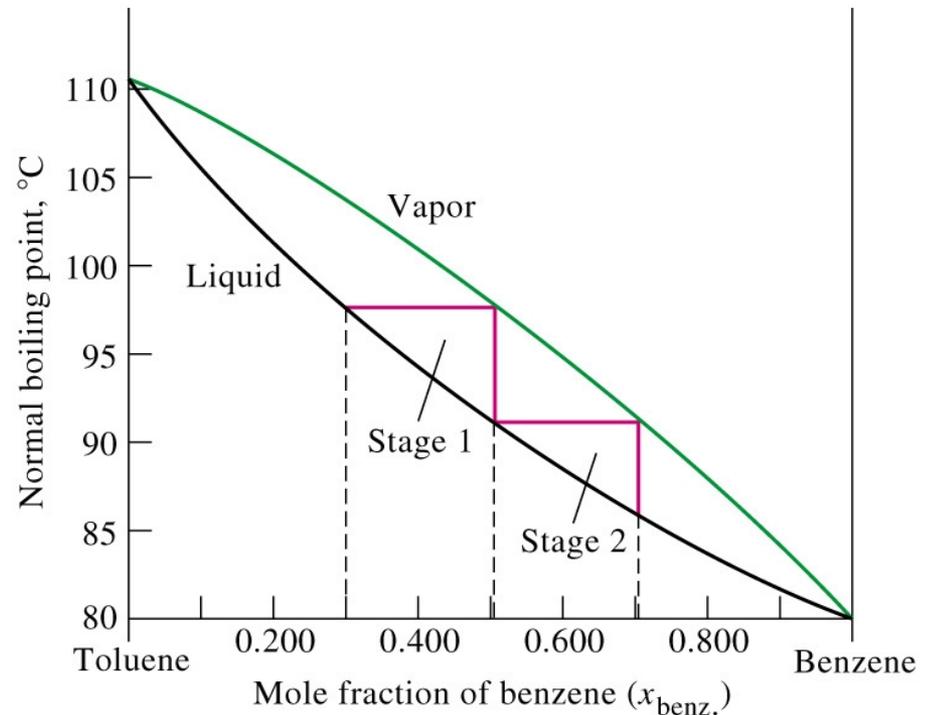


# Aplicación: Destilación



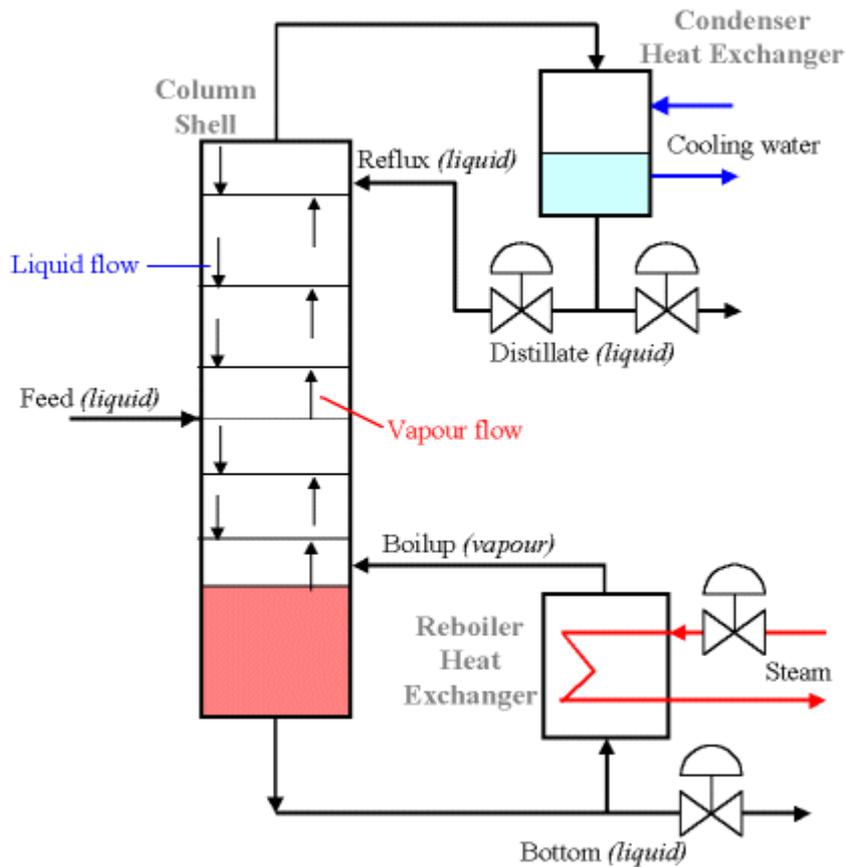
## Destilación simple

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)



# 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

- 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.

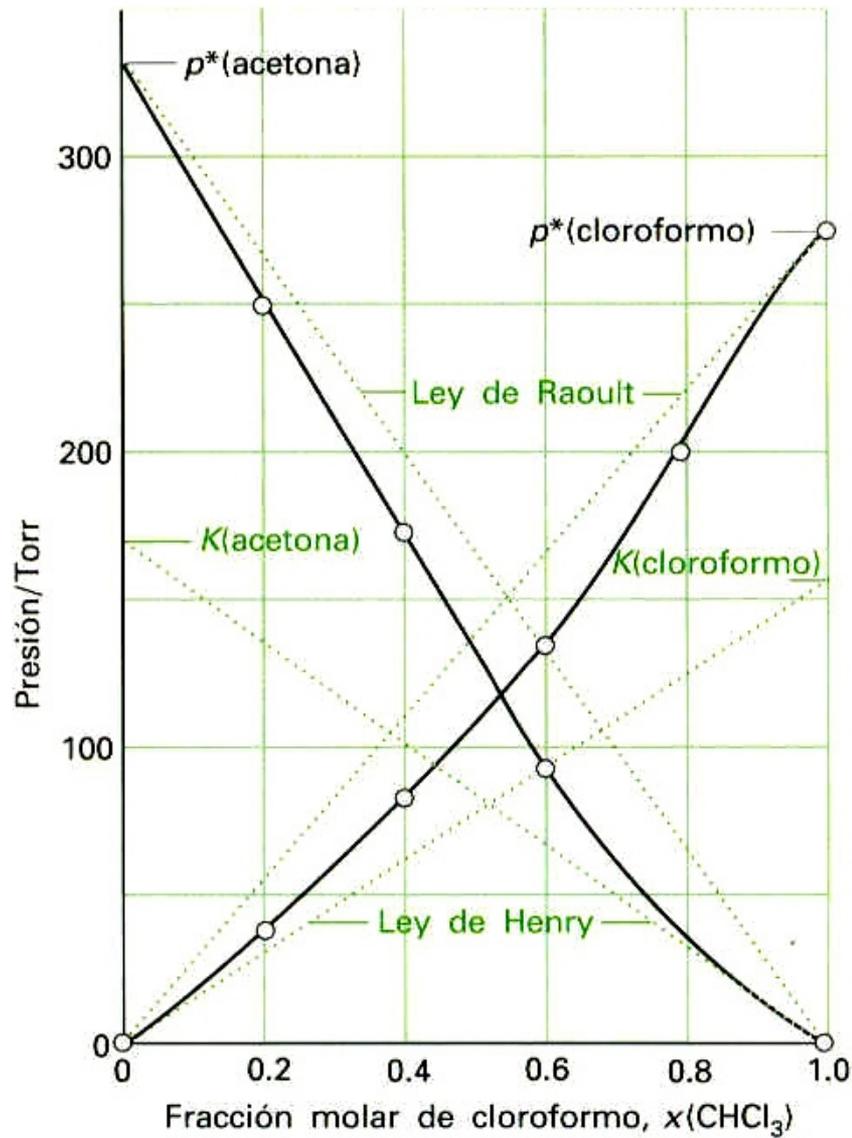
1803: Estudio de la solubilidad de gases en líquidos a distintas presiones: observó que un aumento de la presión parcial favorecía la solubilidad del gas



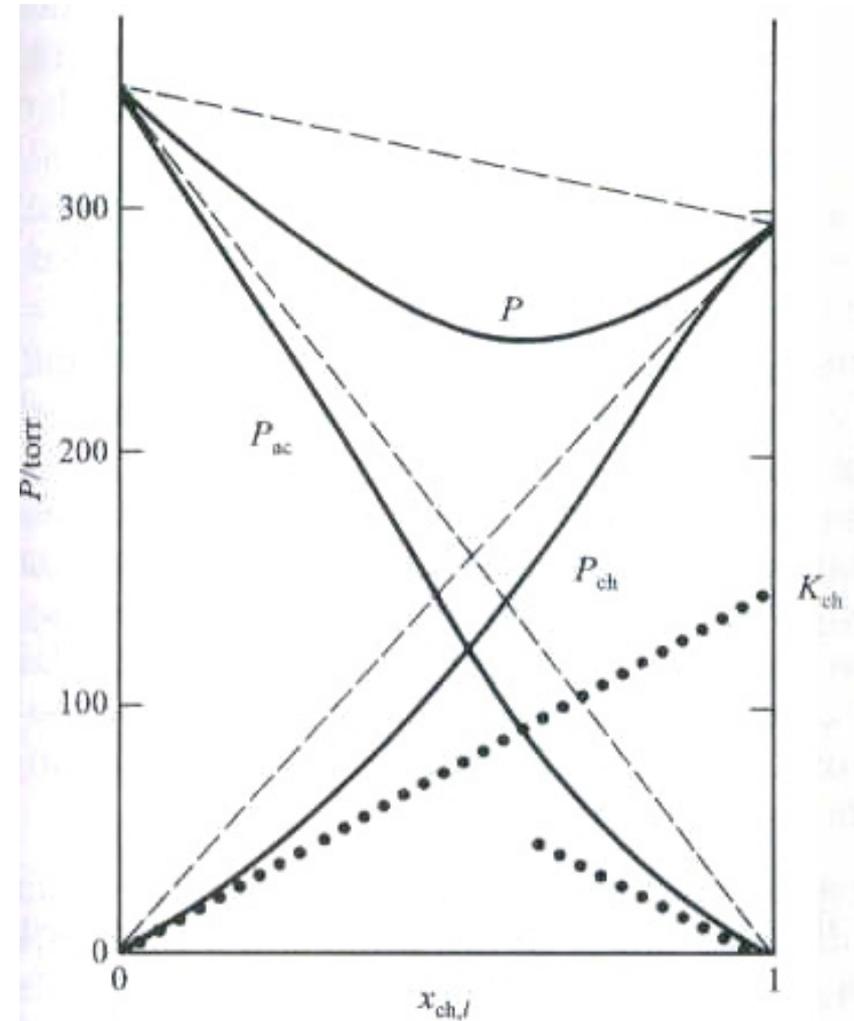
**William Henry**

(1775-1836)

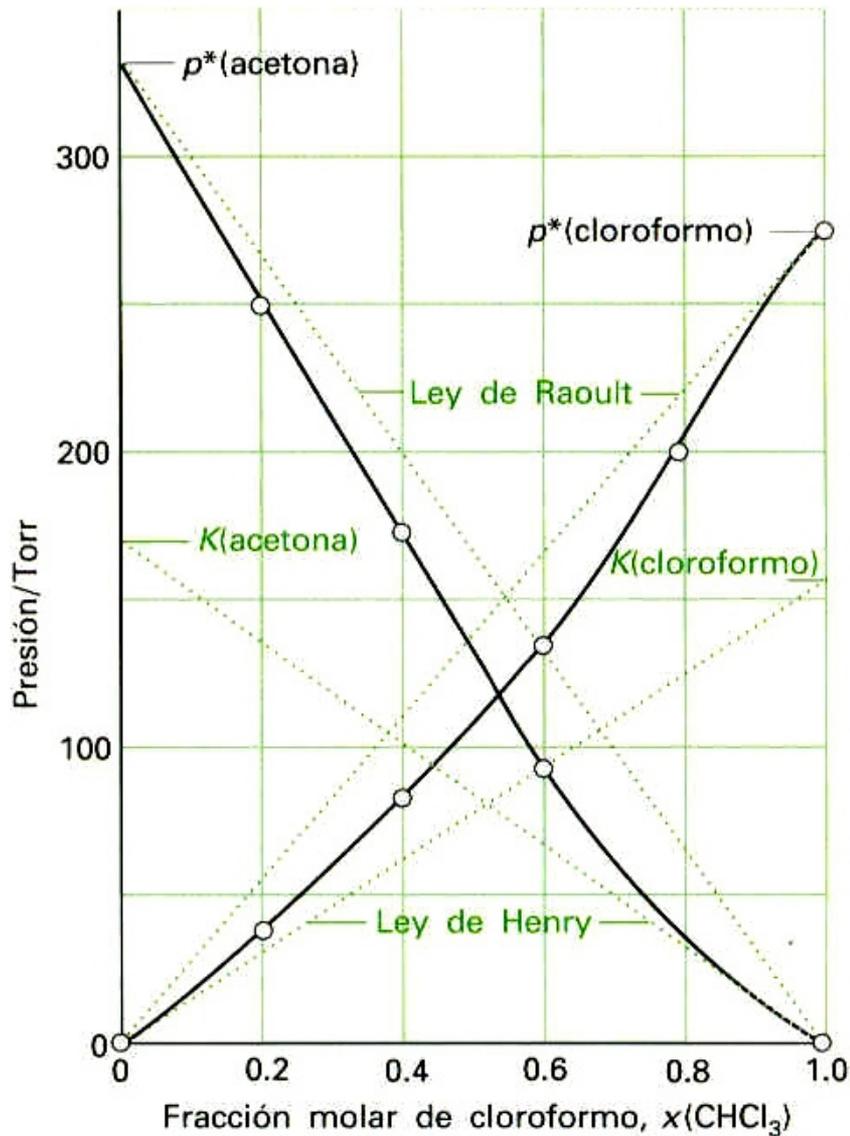
# Diagramas P-x



Acetona + cloroformo



# Diagramas P-x



Acetona + cloroformo

Desviaciones negativas  
de la ley de Raoult

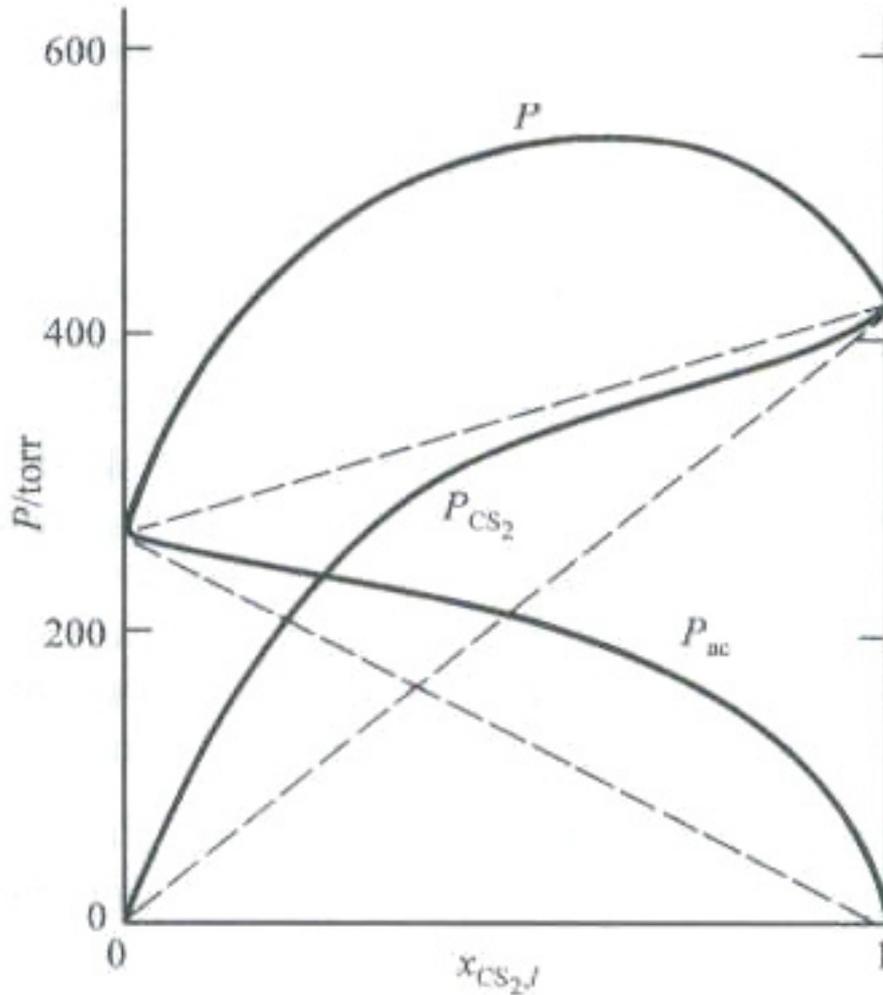
Ocurre cuando las interacciones  
A-B son mayores  
que las A-A y B-B

$$\Delta H_M < 0$$

$$\Delta V_M < 0$$

# Diagramas P-x

Acetona + CS<sub>2</sub>



Desviaciones positivas  
de la ley de Raoult

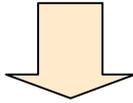
Ocurre cuando las interacciones  
A-B son menores  
que las A-A y B-B

$$\Delta H_M > 0$$

$$\Delta V_M > 0$$

# 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).

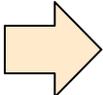
- 1) Disminución de la presión de vapor
- 2) Aumento de la temperatura de ebullición
- 3) Descenso de la temperatura de fusión/congelación
- 4) Presión osmótica

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 (P) corresponderá a la presión de vapor del disolvente ( $P_1$ ).

$P = P_1 = x_1^L P_1^*$       pues el disolvente obedece la ley de Raoult)

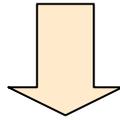
Como  $x_1^L < 1 \Rightarrow P < P_1^*$             **La presión de vapor de la disolución es menor que la del disolvente puro.**

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

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

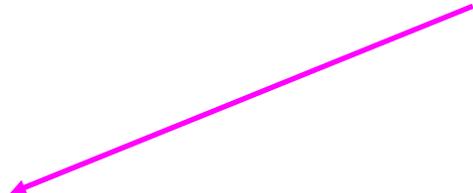
# Aumento ebulloscópico

Consecuencia de la  
disminución de la presión de vapor



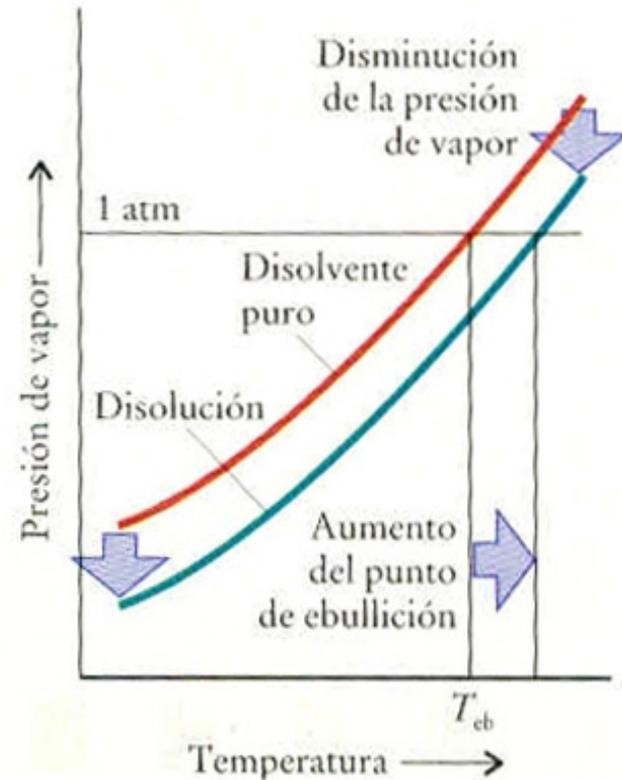
la temperatura de ebullición  
de la disolución es mayor  
que la del disolvente puro.

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



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

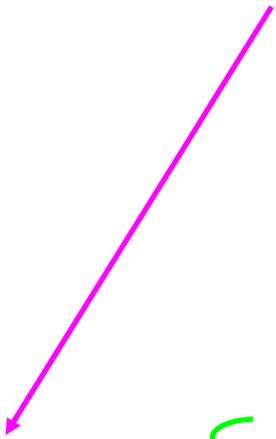
Aplicación: determinación de pesos moleculares  $\Rightarrow$  ebulloscopía.



# Descenso crioscópico.

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

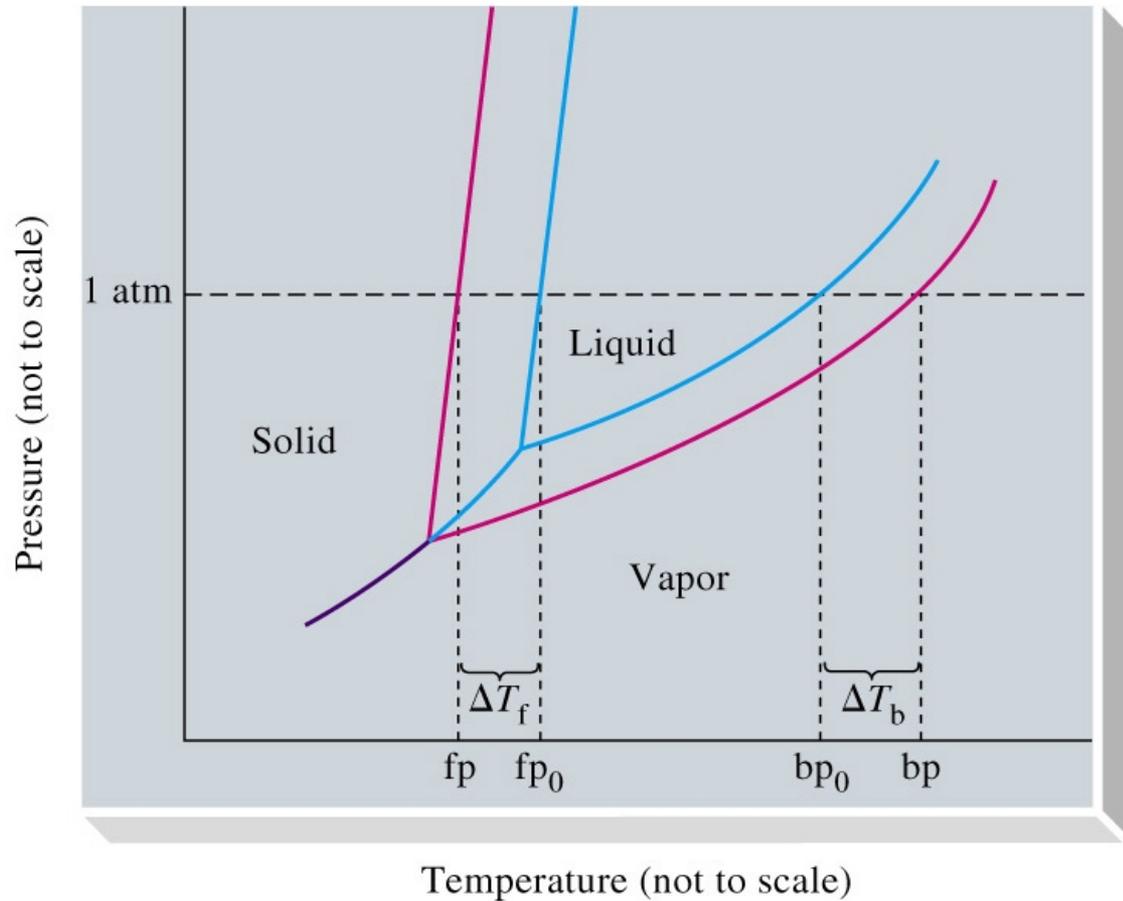
$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = k_f \cdot m$$



Constante crioscópica



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



# Constantes crioscópicas y ebulloscópicas

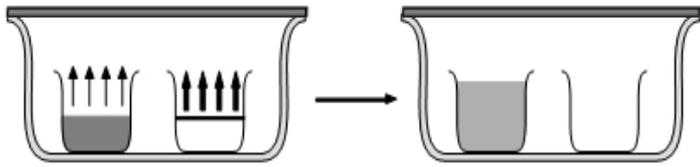
Disolvente	Pto.fusión(°C)	$k_f$ (K·kg·mol <sup>-1</sup> )	Pto.ebull. (°C)	$k_{eb}$ /(K·kg·mol <sup>-1</sup> )
Acetona	-95,35	2,40	56,2	1,71
Benceno	5,5	5,12	80,1	2,53
Alcanfor	179,8	39,7	204	5,61
CCl <sub>4</sub>	-23	29,8	76,5	4,95
Ciclohexano	6,5	20,1	80,7	2,79
Naftaleno	80,5	6,94	212,7	5,80
Fenol	43	7,27	182	3,04
Agua	0	1,86	100	0,51

$$k_f > k_{eb}$$

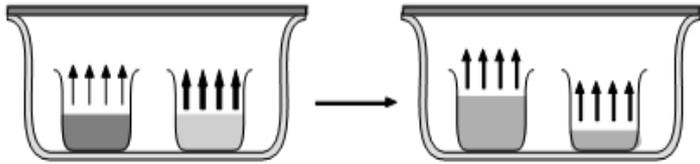
El descenso crioscópico es más acusado que el aumento ebulloscópico

Aplicaciones {  
Determinación de pesos moleculares  $\Rightarrow$  crioscopía  
Anticongelantes, añadir sal a las carreteras, ...

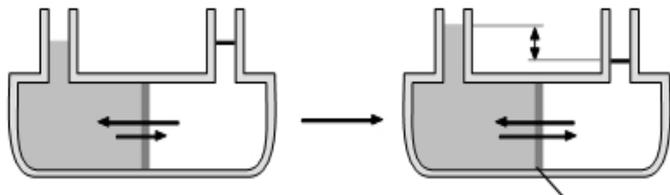
# Presión osmótica



a) Disolución y disolvente. La  $P_v$  en el vaso de disolvente es mayor. El disolvente se evapora del segundo vaso y condensa en el primero



b) Disolución concentrada y disolución diluída. La  $P_v$  en la disolución diluída es mayor que en la concentrada. El disolvente se evapora de la diluída y condensa en la concentrada hasta que las concentraciones se igualen momento en el que la  $P_v$  es igual en ambas.

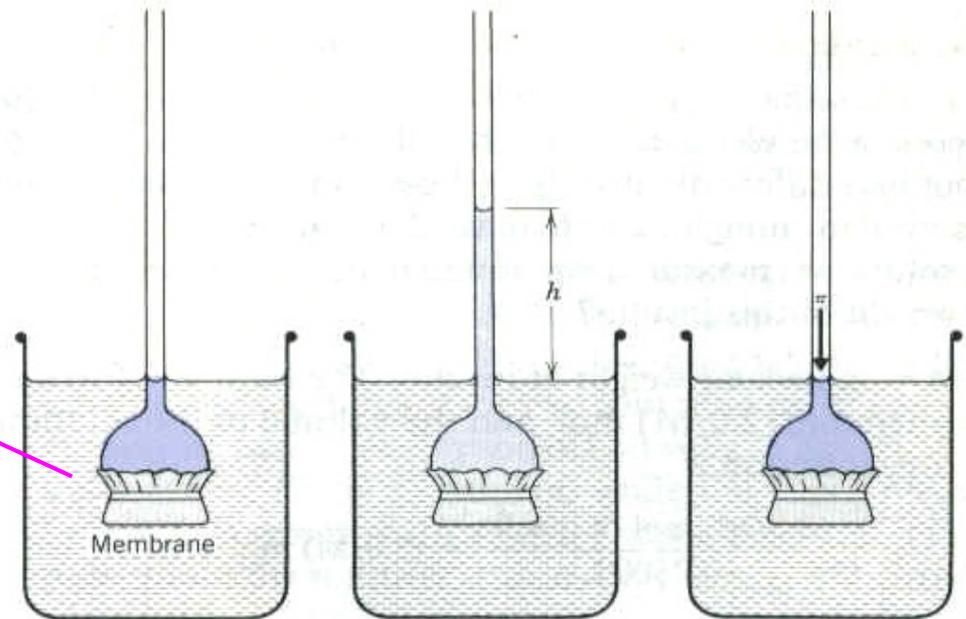


c) Una membrana semipermeable (solo deja pasar el disolvente) separa la disolución concentrada del disolvente. Se consigue el mismo efecto que en a) y b). El disolvente atraviesa la membrana hasta que la presión hidrostática compense la diferencia de  $P_v$

# 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 ( $\pi$ )**

# Presión osmótica

$$\pi = c R T$$

Ecuación de van't Hoff

Molaridad

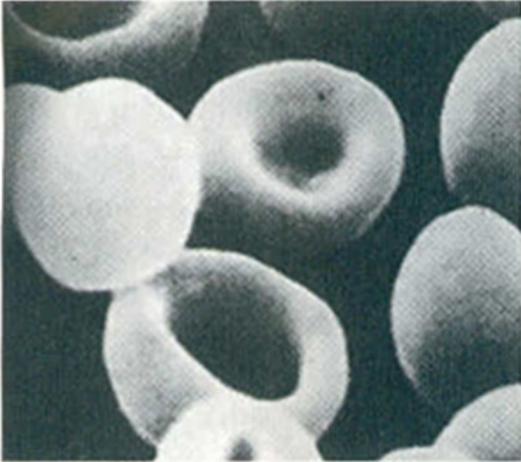
Aplicaciones

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

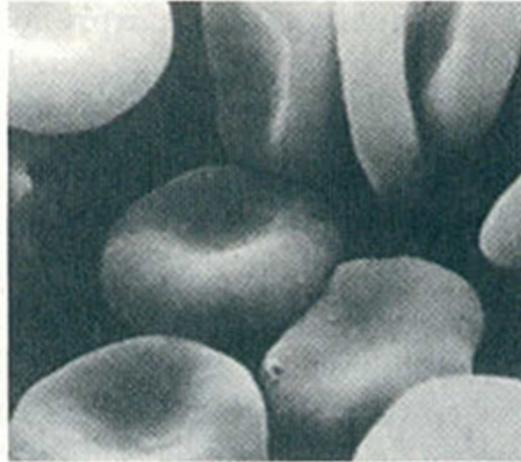
*Importancia en los seres vivos:*

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

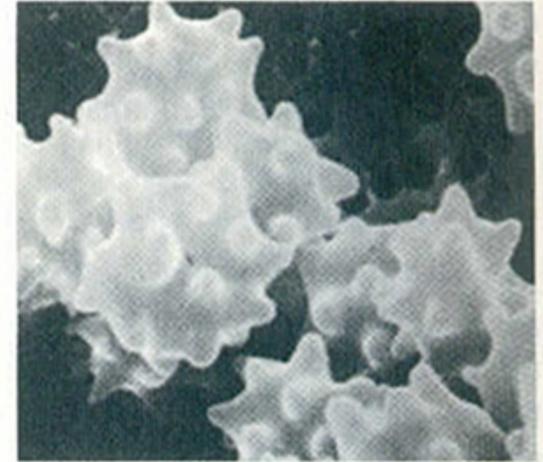
## Glóbulos rojos de la sangre



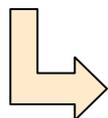
Disolución **isotónica**  
misma  $\pi$  que los  
fluidos intracelulares  
de los glóbulos



Disolución **hipotónica**  
menor  $\pi$   
entra agua y puede causar  
la ruptura: hemólisis



Disoluc. **hipertónica**  
mayor  $\pi$   
sale agua: crenación

 Suero fisiológico

# Disociación de electrolitos y propiedades coligativas

- Las propiedades coligativas dependen de la concentración de *partículas* de soluto
- Los electrolitos al disociarse poseen concentraciones *efectivas* mayores que las nominales
- El factor de van't Hoff,  $i$ , es la relación entre la propiedad coligativa *real* y el valor que se observaría si *no hubiese disociación*

$$i = \frac{\Delta T_f(\text{real})}{\Delta T_f(\text{no disociado})} = \frac{K_f c_m(\text{efectiva})}{K_f c_m(\text{nominal})} = \frac{c_m(\text{efectiva})}{c_m(\text{nominal})}$$

$$\Delta T_f(\text{real}) = K_f c_m(\text{efectiva}) = i K_f c_m(\text{nominal})$$

# Factores de van't Hoff reales e ideales

<i>Compuesto</i>	<i>KBr</i>	<i>NaCl</i>	<i>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	<i>K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></i>	<i>K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]</i>
<i>i</i> ideal (disol. Inf.)	2,00	2,00	3,00	3,00	4,00
<i>i</i> real (0,1 m)	1,88	1,87	2,45	2,39	2,85
<i>i</i> real (1,0 m)	1,77	1,83	2,39	1,95	

Los *i* reales están calculados a partir de los descensos crioscópicos, tomando  $K_f = 1,86 \text{ }^\circ\text{C/m}$  para el agua

# Algunos métodos de separación de mezclas

- Separación de mezclas heterogéneas
  - Líquidos inmiscibles    Decantación
  - Sólido y líquido        Filtración
  - Sólidos                    Extracción de uno de los componentes con disolvente
- Separación de mezclas homogéneas:
  - Líquidos o gases        Cromatografía (de líquidos o gases)
  - Líquidos                    Destilación
  - Sólido en líquido        cristalización por evaporación o descenso de T
- Purificación de coloides:
  - Sólido en líquido        Filtración (partículas grandes)  
  
Ultrafiltración (filtración a presión a través de membranas pequeñas)  
  
Diálisis y electrodiálisis (para soles liófilos)