

Propiedades Coligativas



VERÓNICA DAIER



1

Unidades de concentración

La discusión de las propiedades físicas de las soluciones requiere de la introducción del concepto de molalidad.

Molalidad (m)= Es el número de moles de soluto por kilogramo de solvente.

$$\text{molalidad, } m = \frac{\text{Moles de soluto}}{\text{Masa de solvente en kilogramos}}$$

A diferencia de la molaridad, esta unidad no cambia con la temperatura.

Fracción Molar

Son los moles de soluto expresados como una fracción del total del número de moles de la solución.

$$\chi_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + \dots}$$

Debido a que el numerador y el denominador tienen las mismas unidades, la fracción molar es adimensional.

La suma de todas las fracciones molares de los componentes de una solución debe ser igual a uno.

Fracciones molares y presiones parciales

Para los gases, podemos relacionar la presión parcial de un gas en una mezcla con la fracción molar de la siguiente manera:

$$P_A = \chi_A P_{\text{total}}$$

Ejemplo. ¿Cuál es la presión de cada gas en una mezcla de 2,43 mol N_2 y 3,07 mol de O_2 si la presión total es 26,9 atm?

$$\chi_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = \frac{2,43 \text{ mol}}{2,43 \text{ mol} + 3,07 \text{ mol}} = 0,442$$

$$\chi_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = \frac{3,07 \text{ mol}}{2,43 \text{ mol} + 3,07 \text{ mol}} = 0,558$$

$$\chi_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{O_2}} = \frac{2,43 \text{ mol}}{2,43 \text{ mol} + 3,07 \text{ mol}} = 0,442$$

$$\chi_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{N_2} + n_{O_2}} = \frac{3,07 \text{ mol}}{2,43 \text{ mol} + 3,07 \text{ mol}} = 0,558$$

$$p_{N_2} = \chi_{N_2} P_{\text{total}} = 0,442 \times (26,9 \text{ atm}) = 11,9 \text{ atm}$$

$$p_{O_2} = \chi_{O_2} P_{\text{total}} = 0,558 \times (26,9 \text{ atm}) = 15,0 \text{ atm}$$

Propiedades que cambian cuando se agrega un soluto no volátil a un solvente.

* Depende de la cantidad de soluto pero no de que tipo de soluto es.

*En el caso de los electrolitos se tiene en cuenta el número de iones agregados.

Propiedades coligativas:

Reducción de la presión de vapor
Depresión del punto de congelación
Elevación del punto de ebullición
Presión osmótica

TIPOS DE SOLUTOS

NO ELECTROLITOS: sustancias que en solución no se disocian, permanecen como moléculas sin carga

Ejemplo: azúcar en agua ($C_{12}H_{22}O_{11}$ (ac))

1 mol azúcar ----- 1 mol sustancia

ELECTROLITOS: sustancias que en solución se disocian en iones, incrementando el número de partículas en solución

Ejemplo: sal común en agua (Na^+ (ac) + Cl^- (ac))

1 mol $NaCl$ ----- 1 mol de Na^+ + 1 mol de Cl^- = 2 moles de iones

1 mol $Na_2(SO_4)$ ----- 2 mol de Na^+ + 1 mol de SO_4^{2-} = 3 moles de iones

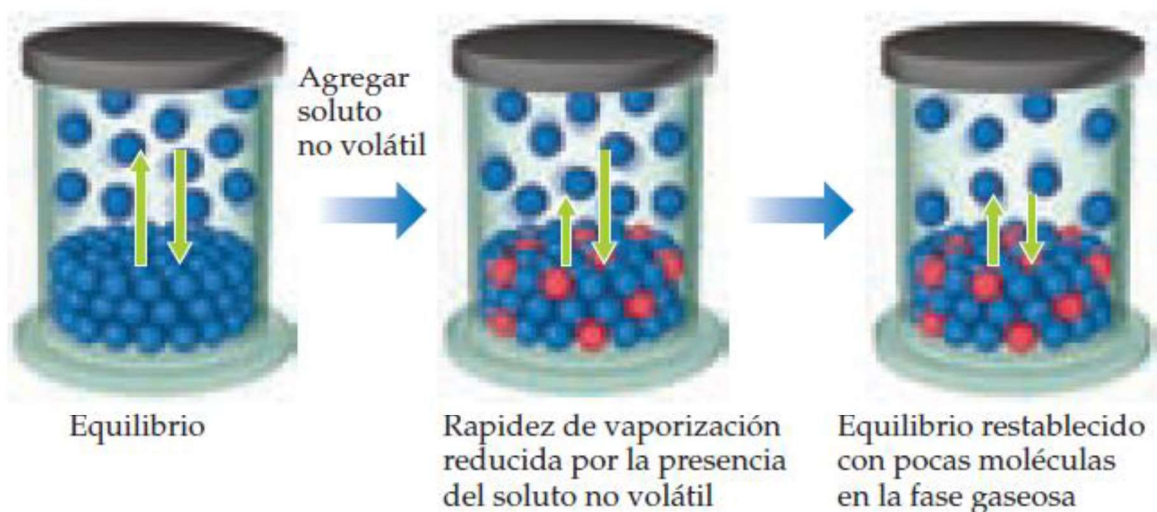
1 mol $Fe_2(SO_4)_3$ ----- 2 mol de Fe^{2+} + 3 mol de SO_4^{2-} = 5 moles de iones

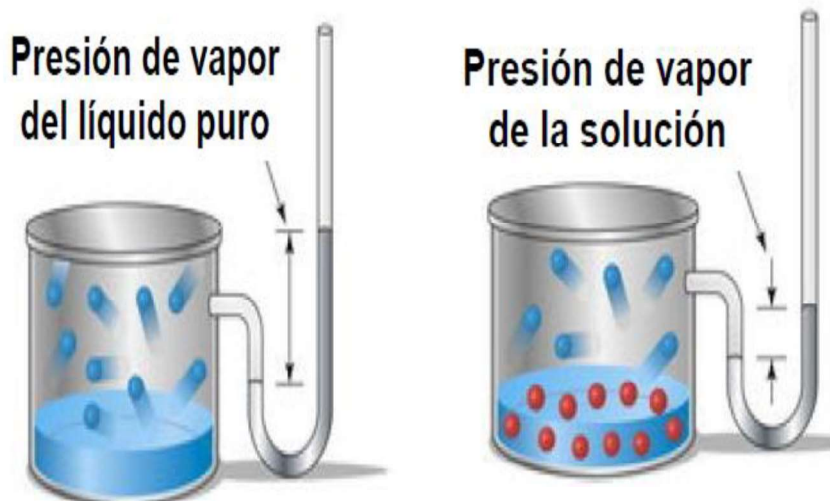
Disminución de la presión de vapor

Recordemos qué es la Pv

● Partículas del disolvente volátil

● Partículas del soluto no volátil





El grado en el que un soluto no volátil disminuye la presión de vapor es proporcional a su concentración.

Esta relación es expresada por la ley de Raoult: la presión parcial ejercida por el vapor del disolvente sobre una disolución, P_A , es igual al producto de la fracción molar del disolvente en la disolución, X_A , por la presión de vapor del disolvente puro, P_A° :

$$P_A = X_A \cdot P_A^\circ$$

P_A : Presión de vapor del componente A

x_A : Fracción molar de A en la mezcla

P_A° : Presión de vapor de A puro

La presión de vapor de un componente no volátil es cero.

Por lo tanto no contribuye a la presión de vapor de la solución.

Sin embargo, la presión de vapor de la solución es dependiente de la fracción molar del solvente.

$$P_A = X_A \cdot P_A^\circ$$

Si se disuelve un soluto no volátil B en el solvente A, la disminución de la presión de vapor de A será:

$$\Delta P = P_A^\circ - P_A = P_A^\circ - X_A P_A^\circ = (1 - X_A) P_A^\circ$$

$$(1 - X_A) = X_B$$

$$\Delta P = X_B P_A^\circ$$

Ej. la presión de vapor del agua es de 17.5 torr a 20 °C. Imagine que mantiene la temperatura constante mientras agrega glucosa ($C_6H_{12}O_6$) al agua, de manera que la disolución resultante tiene una $X_{H_2O} = 0.800$ y una $X_{glucosa} = 0.200$.

$$P_A = X_A \cdot P_A^\circ$$

$$P_{\text{agua}} = (0.800)(17.5 \text{ torr}) = 14.0 \text{ torr}$$

$$\Delta P = X_B P_A^\circ = 0.2 \cdot 17.5 \text{ torr} = 3.5 \text{ torr}$$

$$\Delta P = P_A^\circ - P_A = 17.5 - 14 = 3.5 \text{ torr}$$

6

Ej 1. Calcular la presión de vapor de una mezcla de agua y azúcar (no electrolito) en proporciones de 95 % V/V y 5 % V/V respectivamente en condiciones normales de temperatura: $P_{\text{agua}}^\circ = 0,0231 \text{ atm}$

$$\% V_A = \frac{V_A}{V_T} \times 100$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_T} = \frac{PV_A/RT}{PV_T/RT} = \frac{V_A}{V_T}$$

$$X_A = \frac{\% V_A}{100}$$

$$X_{\text{agua}} = 0,95 ; P_{\text{agua}}^\circ = 0,0231 \text{ atm}$$

$$X_{\text{azúcar}} = 0,05 ; P_{\text{azúcar}}^\circ = 0 \text{ atm}$$

Se calcula con la ley de Raoult:

$$P_{\text{mezcla}} = (0,95 \times 0,0231 \text{ atm})$$

Por lo que:

$$P_{\text{mezcla}} = 0,0220 \text{ atm}$$

Claramente ha habido una depresión de la presión de vapor del agua por efectos de las fuerzas intermoleculares.

Ej 2. Calcule la disminución de la presión de vapor del agua en el ejercicio anterior

Sustancias iónica y covalentes

Las sustancias iónicas tienen mas efecto que las covalentes por mol de sustancia.

- 1 mol/kg de glucosa en agua = 1 molal
- 1 mol/kg de NaCl en agua = 2 molal en iones
- 1 mol/kg de CaCl_2 en agua = 3 molal en iones

Los efectos dependen del número de partículas!

Una medida del grado al cual los electrolitos se disocian es **el factor de van't Hoff, i** . Este factor representa la relación del valor real de una propiedad coligativa con respecto al valor calculado, suponiendo que la sustancia es un no electrólito. Por ejemplo, mediante la disminución del punto de congelación, tenemos

$$i = \frac{\Delta T_f (\text{medido})}{\Delta T_f (\text{calculado para el no electrólito})}$$

TABLA 13.5 Factores de van't Hoff para varias sustancias a 25 °C

Compuesto	Concentración			Valor limitante
	0.100 <i>m</i>	0.0100 <i>m</i>	0.00100 <i>m</i>	
Sacarosa	1.00	1.00	1.00	1.00
NaCl	1.87	1.94	1.97	2.00
K_2SO_4	2.32	2.70	2.84	3.00
MgSO_4	1.21	1.53	1.82	2.00

12

Elevación del punto de ebullición- Ascenso ebulloscópico

Cuando se agrega un soluto no volátil a un determinado solvente, el punto de ebullición aumenta.

Esto es porque disminuye la presión de vapor.

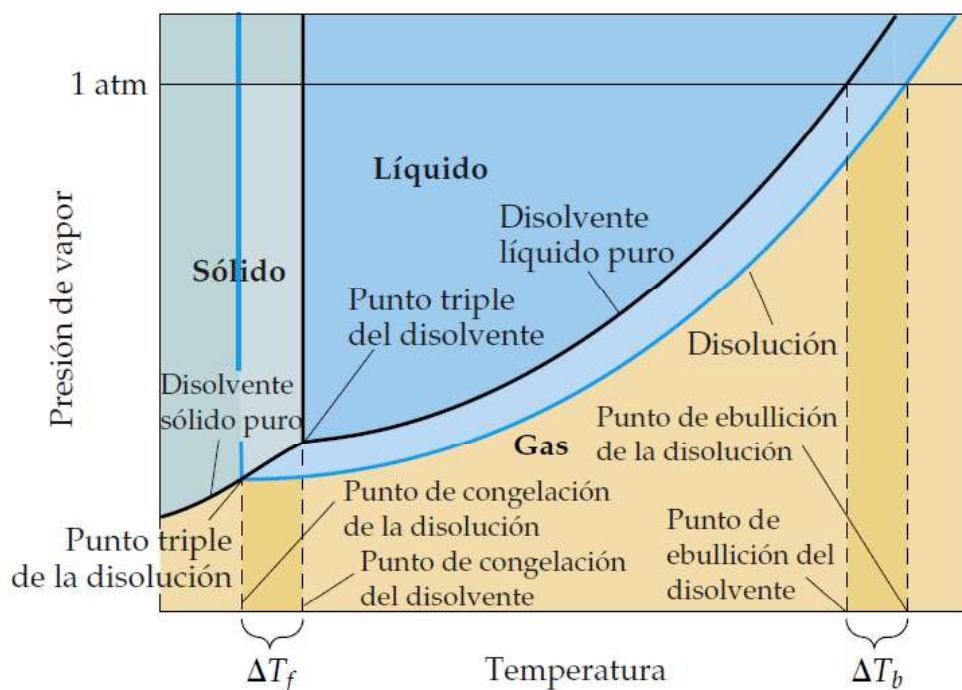
$$\Delta T_{eb} = i \cdot K_{eb} \cdot \text{molalidad}$$

Factor de van't Hoff = i

K_{eb} : constante molal de elevación del punto de ebullición
(sólo depende del disolvente)

El punto de ebullición aumenta hasta que se llegue a la saturación. Ej. Cocción de pasta con agua y sal

Los valores de K_e y K_c se encuentran en Tabla de constantes pag 6



P. de ebullición = punto de ebullición normal del solvente + Δt_b

P. de fusión = punto de fusión normal del solvente + Δt_f

8

Ejemplo

Determine el punto de ebullición de una solución acuosa de sacarosa 0,222 m

$K_{eb} = 0,512 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1}$ para el agua

$\Delta T_{eb} = 1. 0,512 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1} (0,222 \text{ m}) = 0,114 \text{ } ^\circ\text{C}$

$T_{eb} = 100,00 \text{ } ^\circ\text{C} + 0,114 \text{ } ^\circ\text{C} = 100,11 \text{ } ^\circ\text{C}$

Solvent	Normal Boiling Point ($^\circ\text{C}$)	$K_b(^\circ\text{C}/\text{m})$	Normal Freezing Point ($^\circ\text{C}$)	$K_f(^\circ\text{C}/\text{m})$
Water, H_2O	100.0	0.51	0.0	1.86
Benzene, C_6H_6	80.1	2.53	5.5	5.12
Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78.4	1.22	-114.6	1.99
Carbon tetrachloride, CCl_4	76.8	5.02	-22.3	29.8
Chloroform, CHCl_3	61.2	3.63	-63.5	4.68

9

Disminución del punto de congelación- Descenso crioscópico

Cuando se agrega un soluto a un solvente, el punto de congelación baja.

$$\Delta T_f = i \cdot K_f \cdot \text{molalidad}$$

El punto de congelamiento baja hasta alcanzar la saturación.

Ejemplos. Sal en las calles los días de nieve, producción de helados, enfriar bebidas

Ejemplo: Determine el punto de congelamiento de una solución acuosa de sacarosa 0,222 m

$K_f = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1}$ para el agua

$$\Delta T_f = 1 \cdot 1,86 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1} (0,222 \text{ m}) = 0,413 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$PF = 0,00 \text{ } ^\circ\text{C} - 0,413 \text{ } ^\circ\text{C} = -0,41 \text{ } ^\circ\text{C}$$

10

Ejemplos de constantes

Solvente	Normal bp, $^\circ\text{C}$	K_b $^\circ\text{C/m}$	Normal fp, $^\circ\text{C}$	K_f $^\circ\text{C/m}$
agua	100,0	0,512	0,0	1,86
Benceno	80,1	2,53	5,5	5,12
Alcanfor	207,4	5,61	178,8	39,7
Etanol	78,3	1,22	-117,3	1,99

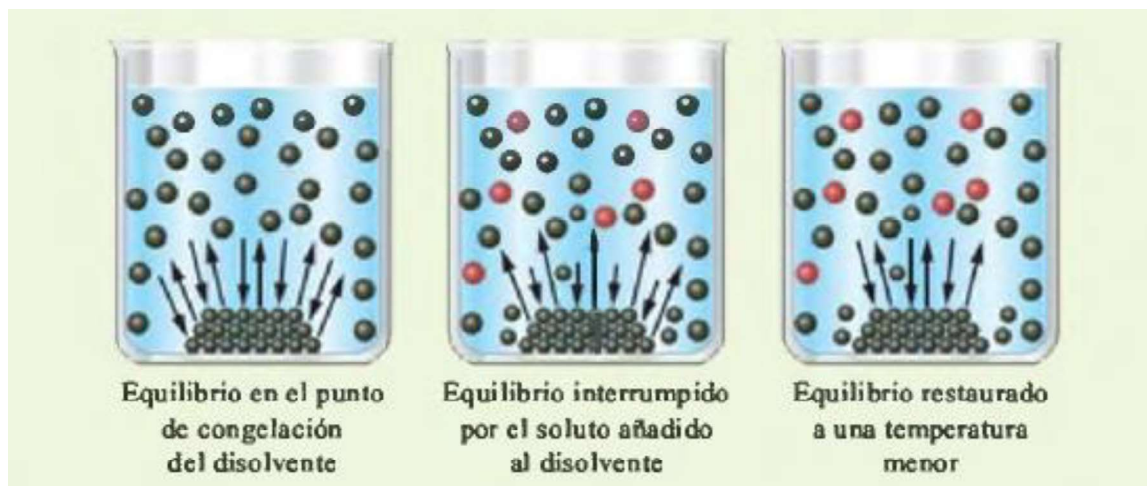
Se añade un soluto al líquido coexistiendo con su fase sólida.

En la disolución que se forma sobre la fase sólida, las moléculas de soluto sustituyen a algunas moléculas de disolvente y, como consecuencia, un volumen determinado de disolución contiene un número mas pequeño de moléculas de disolvente que el mismo volumen de disolvente puro.

El equilibrio dinámico entre el disolvente líquido y sólido que existió en el disolvente puro se rompe porque un menor número de moléculas de disolvente en el líquido pueden alcanzar la superficie del sólido en un tiempo determinado.

La velocidad con que las moléculas dejan la fase líquida se reduce y ya no se iguala a la velocidad con que las moléculas dejan la fase sólida pura.

Sin embargo, al enfriarse la disolución, se restablece el equilibrio dinámico porque simultáneamente se reduce el numero de moléculas que tienen suficiente energía para salir de la superficie del sólido y aumenta el número de moléculas en la fase líquida con energía cinética suficientemente pequeña para ser capturadas por el sólido. La temperatura de equilibrio rebajada corresponde al descenso del punto de congelación.



1- En una solución acuosa de glucosa 0,0222m ¿calcule el punto de ebullición y el punto de congelación de esta solución?(Rta:100,011°C y -0,041°C)

2- ¿Cuántos gramos de etilenglicol, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$, se deben adicionar a 37,8 g de agua para que su punto de congelación sea -0,150°C?(Rta:0,189g)

3- Se disolvió una muestra de 0,205 g de fósforo blanco en 25,0 g de CS_2 . Se encontró que la elevación del punto de ebullición de la solución de CS_2 fue 0,159°C.Cuál es el peso molecular del fósforo en solución?¿Cuál es la fórmula del fósforo molecular?($K_e=2,47$)(Rta:127,38g/mol)

1- Una solución acuosa de glucosa es 0,0222m ¿cuáles son el punto de ebullición y el punto de congelación de esta solución? (Rta:100,011°C y -0,041°C)

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

$$\Delta T_{eb} = 0,512 \text{ } ^\circ\text{C}/m \quad 0,0222 \text{ m} = 0,01137 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_{eb} = 100 \text{ } ^\circ\text{C} + 0,01137 \text{ } ^\circ\text{C} = 100,01137 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = i \cdot K_f \cdot m$$

$$\Delta T_f = 1,86 \text{ } ^\circ\text{C}/m \quad 0,0222 \text{ m} = 0,041 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_f = 0 \text{ } ^\circ\text{C} - 0,041 \text{ } ^\circ\text{C} = -0,041 \text{ } ^\circ\text{C}$$

2- ¿Cuántos gramos de etilenglicol, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$, se deben adicionar a 37,8 g de agua para que su punto de congelación sea $-0,150^\circ\text{C}$? (Rta: 0,189g)

$$\Delta T_f = i \cdot K_f \cdot m$$

$$m = \Delta T_f / K_f = 0,15^\circ\text{C} / 1,86^\circ\text{C m}^{-1} = 0,0806 m$$

1000 g agua ----- 0,0806 moles de etilenglicol
 37,8 g agua ----- x: 0,00325 moles

1 mol etil. ----- 62 g
 0,00325 moles ----- x: 0,189 g etilenglicol

$$0,0806 m = (m/MM) / m_{\text{agua}} =$$

3- Se disolvió una muestra de 0,205 g de fósforo blanco en 25,0 g de CS_2 . Se encontró que la elevación del punto de ebullición de la solución de CS_2 fue $0,159^\circ\text{C}$. Cuál es el peso molecular del fósforo en solución? ¿cuál es la fórmula del fósforo molecular? ($K_e = 2,47^\circ\text{C m}^{-1}$) (Rta: 127,38g/mol)

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

$$0,159^\circ\text{C} = 2,47^\circ\text{C m}^{-1} \cdot m$$

$$m = 0,159^\circ\text{C m} / 2,47^\circ\text{C} = 0,064 m$$

1000 g CS_2 ----- 0,064 moles P
 25 g CS_2 ----- x: 0,00161 moles

0,00161 moles P ----- 0,0205 g P
 1 mol P ----- x: 127,38 g

PM: 127,38 g/mol

31 g ----- 1 mol P
 127,38 ----- x: 4 P_4

Osmosis

El movimiento de solvente a través de una membrana semipermeable desde una solución diluida a una mas concentrada.

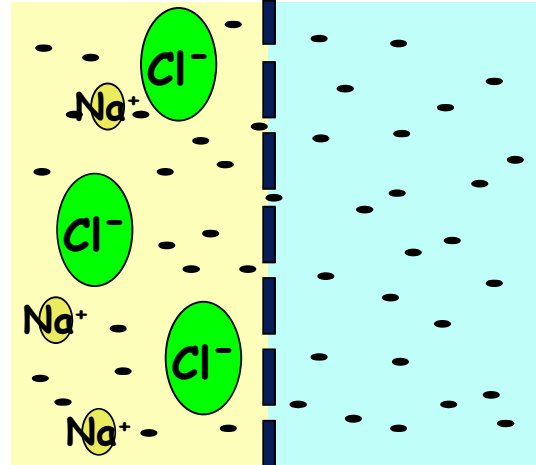
Membranas semipermeables

Pasan sólo el solvente o moléculas muy pequeñas

Las paredes celulares son membranas semipermeables.

La presión necesaria para detener la osmosis:

Presión Osmótica = MRT



13

La presión necesaria para detener la osmosis:

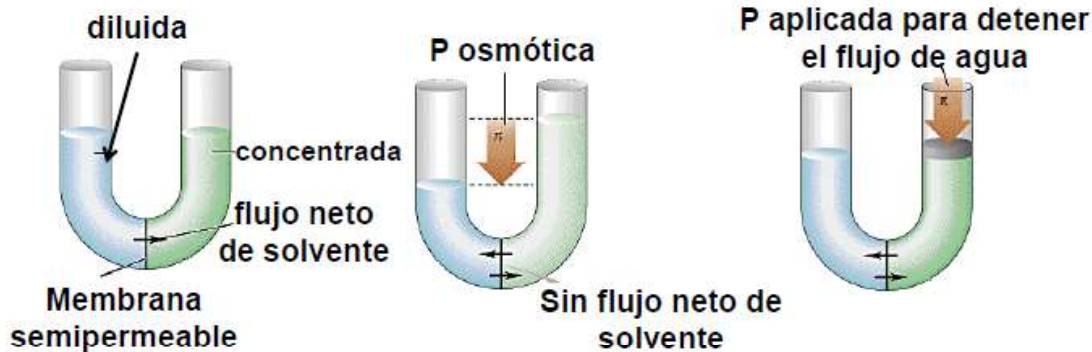
Presión Osmótica = MRT

Dado que la M es moles por litro

M = concentración molar
 T = temperatura en Kelvin
 R = constante general de los gases
 i = Factor Vant ' Hoff

$$P = \frac{nRT}{V} \quad P = inRT / V$$

$$\pi = i M R T$$



14

Si el volumen de la solución fuera un litro, entonces:

$n/V = \text{Molaridad}^*$, por lo tanto, nuestra relación puede formularse como:

$$\pi = M R T$$

*Cuando las soluciones son muy diluidas (menores a 0,1 M) se puede considerar que la Molaridad es igual a la Molalidad.

Ejercicio N°1: Calcular el valor de la presión osmótica que corresponde a una solución que contiene 2 moles de soluto en un litro de solución a una temperatura de 17° C.

Soluto : masa = 2 moles

Solvente : no hay datos

Solución : volumen = 1 L

temperatura = 17 °C + 273,15 = 290,15

$$\pi = M R T$$

$$\pi = (2 \text{ mol/L})(0,082 \text{ atm L/mol } ^\circ\text{K})(290,15 ^\circ\text{K})$$

$$\pi = 47,585 \text{ atm}$$

RESPUESTA: La presión osmótica de la solución es 47,585 atm.

La presión osmótica promedio de la sangre es de 7.7 atm a 25°C. ¿Qué concentración de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) será isotónica con la sangre?

Solución

Análisis y estrategia: Como nos dan la presión osmótica y la temperatura, podemos despejar la concentración de la ecuación 13.13.

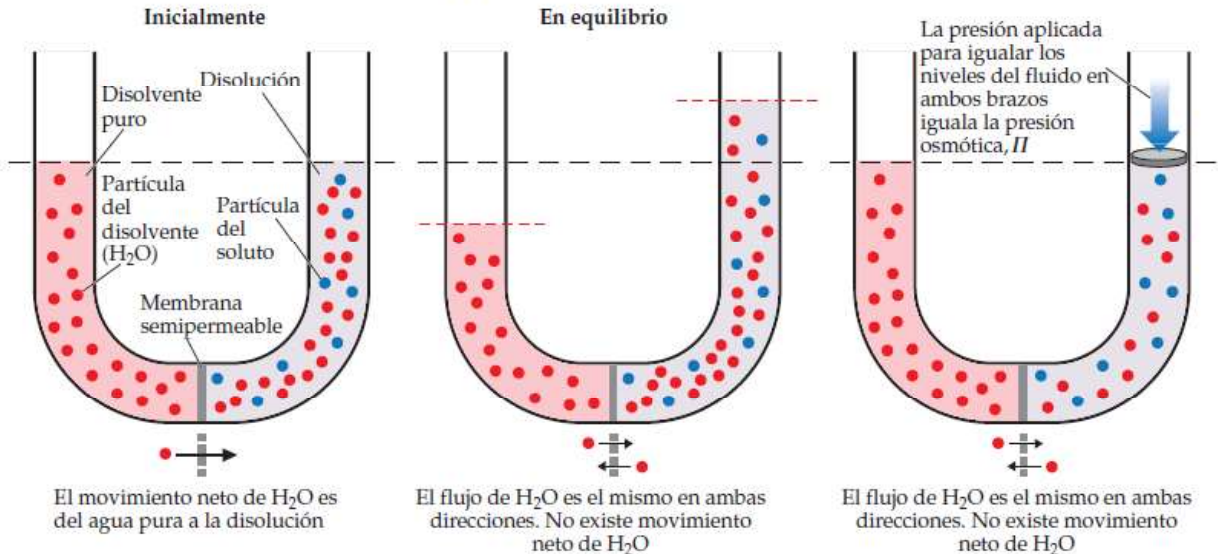
Resolución:

$$\pi = MRT$$

$$M = \frac{\pi}{RT} = \frac{7.7 \text{ atm}}{\left(0.0821 \frac{\text{L-atm}}{\text{mol-K}}\right)(298 \text{ K})} = 0.31 \text{ M}$$

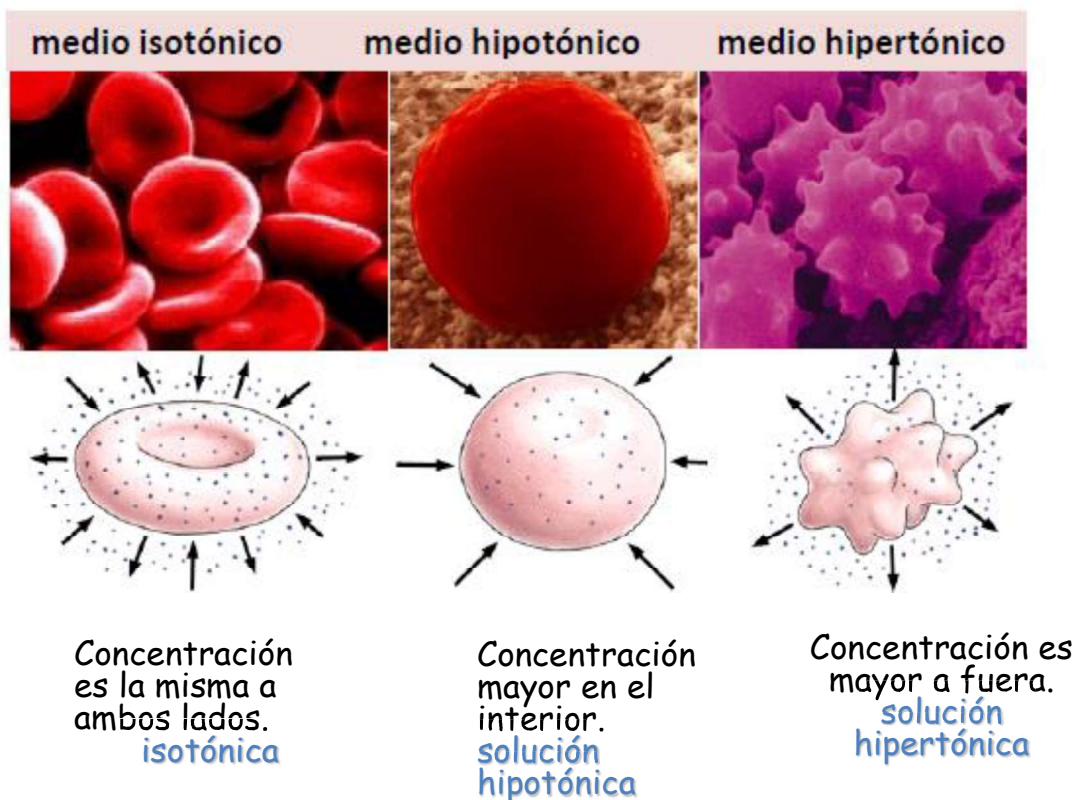
Comentario: En situaciones clínicas, las concentraciones de las disoluciones generalmente se expresan en términos de porcentaje en masa. El porcentaje en masa de una disolución 0.31 M de glucosa es 5.3%. La concentración de NaCl que es isotónica con la sangre es 0.16 M porque el NaCl se ioniza para formar dos partículas, Na^+ y Cl^- (una disolución 0.155 M de NaCl es 0.310 M en partículas). Una disolución 0.16 M de NaCl tiene un 0.9% en masa de NaCl. Tal disolución se conoce como disolución salina fisiológica.

Si el agua pura en el brazo izquierdo del tubo en U se sustituye por una disolución más concentrada que la del brazo derecho, ¿qué ocurrirá?



16

Las células se pueden encontrar en tres condiciones



Diálisis

Proceso en el cual el solvente y otras moléculas pequeñas pasan a través de la membrana.

Es similar a la osmosis pero los agujeros de la membranas son mas grandes, como resultado algunos iones hidratados pueden pasar.

Es el proceso de separar las moléculas en una solución por la diferencia en sus índices de difusión o presión osmótica a través de una membrana semipermeable

19

1- La presión osmótica promedio del agua de mar es aproximadamente de 30,0 atm a 25°C. Calcule la concentración molar de una disolución acuosa de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) que es isotónica con el agua de mar.

2- Una muestra de 7,85 g de un compuesto con la fórmula empírica C_5H_4 se disuelve en 301 g de benceno. El punto de congelación de la disolución es de 1,05°C por debajo del punto de congelación del benceno puro. ¿Cuál será la masa molar y la fórmula molecular de este compuesto?

1- La presión osmótica promedio del agua de mar es aproximadamente de 30,0 atm a 25°C. Calcule la concentración molar de una disolución acuosa de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) que es isotónica con el agua de mar.

$$\pi = i M R T$$

$$M = \pi / R T$$

$$M = 30 \text{ atm} / (0,082 \text{ L atm} / \text{mol K} \cdot 298 \text{ K})$$

$$M = 1,23 \text{ M}$$

2- Una muestra de 7,85 g de un compuesto con la fórmula empírica C_5H_4 se disuelve en 301 g de benceno. El punto de congelación de la disolución es de 1,05°C por debajo del punto de congelación del benceno puro. ¿Cuál será la masa molar y la fórmula molecular de este compuesto?

$$\Delta T_f = i \cdot K_f \cdot m$$

$$1,05^\circ\text{C} = 5,12^\circ\text{C mol}^{-1} m$$

$$m = 1,05 / 5,12 m = 0,205 m$$

$$1000 \text{ g benceno} \text{-----} 0,205 \text{ moles de } C_5H_4$$

$$301 \text{ g benceno} \text{-----} x: 0,06173 \text{ moles}$$

$$0,06173 \text{ mol } C_5H_4 \text{-----} 7,85 \text{ g}$$

$$1 \text{ moles} \text{ -----} x: 127,17 \text{ g}$$

$$MM = 127,17 \text{ g/mol}$$

$$C_5H_4 \text{ pesa } 64 \text{ g}$$

$$\text{formula molecular} = C_{10} H_8$$