## PROPIEDADES

**14**

**DE LAS DISOLUCIONES**

### INTRODUCCIÓN

##### Hay una serie de propiedades que poseen las disoluciones que varían, con frecuencia, con la concentración de las partículas del soluto, independientemente de su composición química. En otras palabras, esas propiedades tienden a cambiar con la concentración. Se les llama *propiedades coligativas* y comprenden cambios en el punto de congelación, punto de ebullición, presión de vapor y presión osmótica.

Con mucha frecuencia, los cambios de comportamiento se presentan dentro de un intervalo de concentraciones algo estrecho, pero se pueden calcular dentro de esos límites. En forma notable, hay disoluciones que varían de la misma manera dentro de todo el intervalo de concentraciones y se llaman *disoluciones ideales*. Las fuerzas de inter- acción entre las moléculas de disolvente y de soluto, en la disolución ideal, son iguales que entre las moléculas de cada componente por separado. Durante la formación de una disolución ideal a partir de componentes separados, no hay cambios de volumen (los volúmenes son aditivos sin aumento ni disminución) y hay cambio de entalpía. Ciertos pares de sustancias químicamente similares, como metanol (CH3OH) y etanol (C2H5OH), o benceno (C6H6) y tolueno (C7H8),

forman disoluciones ideales. Las sustancias diferentes, como etanol y benceno, forman disoluciones no ideales.

**ABATIMIENTO DE LA PRESIÓN DE VAPOR**

La presión de vapor del disolvente se reduce a medida que aumenta la concentración del soluto (una relación inversa). En general, el análisis de la presión de vapor se relaciona con la concentración de solutos *no volátiles* y, por consi- guiente, sólo se considera la tendencia del disolvente a dejar la disolución. Se ha determinado, experimentalmente, que las disoluciones *diluidas* de igual molalidad, con el mismo disolvente y distintos solutos no electrólitos (sin disociación) muestran *la misma disminución (abatimiento) de la presión de vapor* en todos los casos.

También de manera experimental se ha determinado algo interesante acerca de los cambios de la presión de vapor. Suponga que se deben preparar dos disoluciones, la disolución I y la disolución II, a partir del mismo disolvente, con solutos no volátiles y no electrólitos. Se toman dos porciones idénticas del disolvente y se colocan en distintos reci- pientes. En el caso de la disolución I, ésta se prepara usando un soluto para alcanzar determinada molalidad. En el caso de la disolución II se prepara una disolución hasta llegar a la misma molalidad, pero con dos solutos diferentes. El abatimiento de la presión de vapor del disolvente es la misma en ambas disoluciones.

**222**

ABATIMIENTO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN, *Tf* **223**

La ***ley de Raoult***establece que *el abatimiento de la presión de vapor es proporcional a la fracción mol del soluto*

(o bien, que *la presión de vapor es proporcional a la fracción mol del disolvente*). En forma de ecuación:

##### Abatimiento de la presión de vapor del disolvente

∆*P* = (presión de vapor del disolvente puro) − (presión de vapor de la disolución)

= (presión de vapor del disolvente puro) × (fracción mol de soluto)

o bien Presión de vapor del disolvente en la disolución

= (presión de vapor del disolvente puro) × (fracción mol del disolvente)

En la segunda forma se ha identificado la presión de vapor de la disolución con la presión de vapor del disolvente en la disolución, porque se supone que el soluto es no volátil.

Además, se puede aplicar la ley de Raoult cuando se mezclan dos componentes volátiles. En sistemas de líquidos que se mezclan en todas proporciones formando disoluciones ideales, la ley de Raoult, en forma de la segunda ecuación, se aplica por separado a la presión parcial de cada componente volátil.

Presión parcial de cualquier componente en la disolución

= (presión de vapor de ese componente puro) × (fracción mol del componente)

La ley de Raoult se explica con la hipótesis de que las moléculas de soluto en la superficie del líquido interfieren con el escape de las moléculas de disolvente hacia la fase vapor. Debido al abatimiento de la presión de vapor, el *punto de ebullición de la disolución se eleva* y el *punto de congelación disminuye*, en comparación con los puntos de ebulli- ción y congelación del disolvente puro.

**ABATIMIENTO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN, *Tf***

Al enfriar la mayor parte de las disoluciones diluidas, el disolvente comienza a cristalizar antes de que lo haga el solu- to. La temperatura a la que empiezan a aparecer los cristales del disolvente es el *punto de congelación* de esa disolución. El punto de congelación de una disolución siempre es *menor* que el punto de congelación del disolvente puro. En disoluciones diluidas, el abatimiento del punto de congelación, ∆*Tf* , es directamente proporcional a la cantidad de moles (cantidad de moléculas) del soluto presentes. El cambio en el punto de congelación se calcula restando al punto de congelación del disolvente puro, el punto de congelación real de la disolución, del: ∆*Tf* (disolvente) − *Tf* (disolución). La ecuación del cambio en el punto de congelación es:

∆*Tf* = *k f m*

donde *m* es la molalidad de la disolución (capítulo 12). Si esta ecuación fuera válida hasta una concentración de 1 *m*, el abatimiento del punto de congelación en una disolución 1 *m* de cualquier no electrólito disuelto en el disolvente sería *kf* , y se llama *constante molal del punto de congelación* o, simplificando, *constante del punto de congelación*. El valor de *kf* es una propiedad característica de cada disolvente.

**EJEMPLO 1** El valor de *kf* para el agua es 1.86°C/*m* (1.86 K/*m*), que se puede expresar en la forma 1.86°C · kg de H2O/mol de soluto (1.86 K · kg de H2O/mol de soluto), después de algunas operaciones algebraicas. Eso quiere decir que la disolución con 1 mol de azúcar de caña (342 g, alrededor de 3 lb) disuelto en 1 kg de agua se debe congelar a −1.86°C.

4

##### El abatimiento del punto de congelación sugerido en el ejemplo 1 es correcto si la relación es válida para esta disolución concentrada. Como se mencionó antes (y se dirá después), las leyes son más exactas cuando se aplican a concentraciones bajas (diluidas). Además, algunos de esos cálculos serían más exactos si se usara la fracción mol; sin embargo, a bajas concentraciones, el error debido a cálculos basados en la molalidad es muy bajo.

**ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN, *Tb***

En comparación con el punto de ebullición del disolvente puro, las disoluciones diluidas que contienen ese disolvente hierven a *mayor temperatura*. En las disoluciones diluidas, la elevación del punto de ebullición es directamente pro- porcional a la cantidad de moles (o moléculas) de soluto. La ecuación del cambio del punto de ebullición es:

∆*Tb* = *kb m*

##### La *constante molal del punto de ebullición* del disolvente es *kb*. Como en el caso de *kf* , el valor numérico es una pro- piedad del disolvente puro y es independiente del soluto, suponiendo que el soluto sea no volátil y no electrólito. También se supone, en las tablas de valores de *kb*, que la presión es 1 atm (*presión normal*).

**EJEMPLO 2** La constante molal del punto de ebullición para el agua es 0.512°C/*m*. Si se disuelve 1 mol de azúcar de caña (342 g/mol) en 1 kg de agua, la disolución hervirá a 100.512°C, suponiendo presión normal. De acuerdo con esta relación, una disolución con medio mol de azúcar (171 g) herviría a 100.256°C/*m* y con dos moles de azúcar (684 g) lo haría a 101.024°C/*m*. Sin embargo, no necesariamente son disoluciones que se puedan obtener, ¡suponga disolver 684 g de azúcar en un litro de agua!

*Nota: Sería útil memorizar las constantes relacionadas con el agua. Es un compuesto extremadamente importante en este planeta, necesario para la vida, y un disolvente de uso común. ¡Muchos profesores suponen que usted ya las conoce a la hora del examen!*

**PRESIÓN OSMÓTICA**

Imagine un recipiente con una disolución separada de su disolvente puro por una membrana que permita el paso del disolvente a través de ella, pero no el paso del soluto. La membrana que permite que pasen ciertas sustancias pero no otras es una ***membrana semipermeable***. Como las sustancias *se difunden* (tienden a pasar de mayor a menor concen- tración), el disolvente lo hará atravesando la membrana semipermeable y hacia la disolución (*ósmosis*). El concepto se analizará más adelante.

Imagine que el disolvente se separa de la disolución mediante una membrana semipermeable y que un tubo se eleva en la parte del recipiente que contiene la disolución, como se muestra en la figura 14-1. El volumen de la diso- lución aumentará por el disolvente que le llega (al mismo tiempo se diluye con el disolvente) y parte de ella ascenderá por el tubo abierto. En cierto momento, el peso que ejerce la disolución hacia abajo se igualará a la presión que impul- sa a la disolución hacia arriba (*presión osmótica*) y se habrá alcanzado el equilibrio, después de lo cual ya no aumen- tará la altura de la disolución en el tubo. La *presión osmótica* (presión que se mide en esta fase del proceso) se puede expresar en las unidades usuales, como Pa, atm, psi o torr.

La presión osmótica, p, de una disolución diluida de un no electrólito se determina con una ecuación que equiva- le, formalmente, a la *ley de los gaess ideales*:

p = *MRT*

##### donde *M* es la molaridad y *T* está en la escala Kelvin. Si *R* = 0.0821 L · atm/mol · K, el valor de p estará en atm y se podrá expresar en otras unidades de presión, al igual que *R*, mediante la conversión de atm a la unidad que se desee.

**DESVIACIONES DE LAS LEYES DE LAS DISOLUCIONES DILUIDAS.**

Todas las leyes que se han descrito son válidas para **disoluciones diluidas** de no electrólitos. Si hay un soluto que sea un electrólito, sus iones contribuyen en forma independiente a la concentración molal (o molar) efectiva. Debido a las interacciones entre los iones, los efectos no son tan grandes como los que se determinarían con ecuaciones matemá- ticas.

**EJEMPLO 3** Una disolución que contiene 0.100 mol de KCl por kilogramo de agua se congela a −0.345°C. El abatimiento del punto de congelación se calcula usando la cantidad de partículas independientes. Si el KCl se ionizara por completo, la molalidad de las partículas sería 0.200 m y el punto de congelación calculado bajaría respecto de 0°C en:

DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS **225**

Disolvente puro

Disolución

Membrana semipermeable

**Figura 14-1**

*Tf* = *kf m* = 1.86° C/*m* × 0.200 *m* = 0.372° C

el punto de congelación teórico sería −0.372°C en lugar de −0.345°C. Esta diferencia de puntos de congelación indica que los iones no son totalmente independientes entre sí. Se debe notar que una disolución de BaCl2 0.100 *m* se congela a −0.470°C, pero lo calculado (con Ba2+ y 2Cl−, 3 iones) debería ser (3 × 1.86 × 0.1 = 0.558°C) el punto de congelación de −0.558°C.

Al calcular ∆*Tf* y ∆*Tb*, la cantidad teórica de iones se puede indicar con una *i*, como sigue:

*Tf* = *ikf m* y *Tb* = *ikbm*

y el valor de *i*, aunque se supone que debe ser un número entero, en muchos casos no lo es. El valor de *i* para el KCl del ejemplo 3 es en realidad 1.85 y no los 2 que se obtienen al suponer que los iones K+ y Cl− son independientes. En el caso del BaCl2, el valor real de *i* es 2.53 y no 3.

##### Para toda disolución diluida, sea de electrólito o de no electrólito, las desviaciones respecto a cualquiera de las leyes de las disoluciones diluidas son iguales a las desviaciones de cualquier otra, en una base fraccionaria o porcentual. Es decir,

 *Tf* − ( *Tf* )° = *Tb* − ( *Tb*)° = *P* − ( *P*)° = p − p°

( *Tf* )°

( *Tb*)°

##### ( *P*)° p°

en donde los símbolos marcados con ° indican los valores calculados con las leyes de las disoluciones diluidas.

**DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS**

La ***ley de Henry***establece que, a temperatura constante, la concentración de un gas poco soluble en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas en el espacio sobre el líquido. La concentración se puede expresar en masa o en cantidad de moles del gas disuelto en un volumen específico de líquido.

**Cuando se pone en contacto una mezcla de dos gases con un disolvente, la cantidad de cada gas que se disuelve es igual que si estuviera presente él solo, a una presión igual a su presión parcial en la mezcla de gases.**

La ley de Henry sólo se aplica a **disoluciones diluidas** y a bajas presiones. Si el gas es muy soluble en el disolven- te, es muy probable que reaccione con el disolvente. Por ejemplo, el CO2 parece disolverse bastante bien en agua, pero en realidad reacciona y produce H2CO3. Las disoluciones que se comportan de esta manera no se apegan en absoluto a la ley de Henry.

**LEY DE DISTRIBUCIÓN**

**Un soluto se distribuye entre dos disolventes *inmiscibles* (sustancias que no se mezclan) de modo que la relación de su concentración en disoluciones diluidas en los dos disolventes es constante, independientemente de la concentración real en cada disolvente. Los disolventes se separan en capas o fases, porque no se mezclan. En este caso se supone que ambas concentraciones tienen base volumétrica (por ejemplo, mol/L).**

**EJEMPLO 4** Para la distribución de **yodo** = soluto, entre **éter dietílico y agua** =solventes inmiscibles, a temperatura ambiente, el valor aproximado de la constante es 200. Eso quiere decir que:

*K* = concentración de yodo en éter dietílico concentración de yodo en agua

= 200

##### El valor de esta relación de concentraciones se llama ***relación de distribución* o *coeficiente de distribución***. Es igual a la relación de las solubilidades (por unidad de volumen) en los dos disolventes, si las disoluciones saturadas en esos disolventes están lo suficientemente diluidas para que se aplique la ley de distribución.

**PROBLEMAS RESUELTOS**

**ABATIMIENTO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN**

* 1. El punto de congelación del alcanfor puro es 178.4°C y su constante molal del punto de congelación, *kf*, es 40.0°C/*m*. Calcule el punto de congelación de una disolución que contiene 1.50 g de un compuesto de masa molarPM = 125 g/mol, disuelto en 35.0 g de alcanfor.

Como para resolver este problema se debe calcular ∆*T*, que depende de la concentración molal, se tienen que calcular los moles de soluto.

*m* = moles de soluto kg de disolvente

= **g de soluto/M** kg de disolvente

= (1.50/125) moles de soluto (35/1 000) kg de disolvente

= 0.343 mol/kg

A continuación se puede calcular, por sustitución, el abatimiento del punto de congelación.

***Tf* = *kf m*** *Tf* = (40.0°C/ *m*)(0.343 *m*) = 13.7°C

Punto de congelación de la disolución = (punto de congelación del disolvente) − ∆*Tf* = 178.4°C −13.7°C = 164.7°C

El resultado para el abatimiento del punto de congelación se podría obtener sustituyendo directamente en la ecuación de *T*, al desarrollar *m*, como sigue:

1.50 g de soluto

125 g mol

0.0350 kg disolvente

*T* = *k m* = *k* g de soluto/ M

*f f f*

kg de disolvente

= 40.0 °C· kg

mol

= 13.7°

##### Una disolución que contiene 4.50 g de un no electrólito (*i* = 1) disuelto en 125 g de agua se congela a −0.372°C. Calcule la masa molar M del soluto.

Primero se calcula la molalidad a partir de la ecuación del punto de congelación.

*T* = *k m* 0.372°C = (1.86°C/ *m*)*m m* = 0.372°C = 0.200 *m*

*f f*

1.86°C/ *m*

Entonces, de acuerdo con la definición de molalidad, se calcula la cantidad de moles de soluto, *n*(soluto), en la muestra.

*m* = *n*(soluto)

kg de disolvente

por reorganización *n*(soluto) = *m* × kg de disolvente

*n*(soluto) = (0.200 mol de soluto/kg de disolvente)(0.125 kg de disolvente)= 0.0250 mol de soluto

Y como mol de soluto = masa de soluto

M

por reorganización M = masa de soluto

mol de soluto

Se despeja M:

M = 4.50 g

0.0250 mol

= 180 g/mol

**ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN**

##### La masa molar de un soluto no volátil es 58.0. Calcule el punto de ebullición de una disolución que contiene

24.0 g del soluto disueltos en 600 g de agua. La presión barométrica es tal que el agua pura hierve a 99.725°C.

*Nota:* Se espera que *i* sea 1, porque no se mencionó alguna disociación.

Molalidad = *n*(soluto)

kg de disolvente

= (24.0/ 58.0) mol de soluto 0.600 kg de disolvente

= 0.690 *m*

Elevación del punto de ebullición = ∆*Tb* = *kbm* = (0.512°C/*m*)(0.690 *m*) = 0.353°C

Punto de ebullición de la disolución = (punto de ebullición del agua) + ∆*Tb* = 99.725°C + 0.353°C = 100.079°C

##### Se obtuvo una disolución disolviendo 3.75 g de un soluto no volátil en 95 g de acetona. Se observó que el punto de ebullición de la acetona pura fue 55.95°C y que el punto de ebullición de la disolución fue 56.50°C. Si el valor de *kb* de la acetona es 1.71°C/*m*, ¿cuál es la masa molar aproximada del soluto?

Este problema es parecido al problema 14.2, pero el disolvente es acetona en lugar de agua (en los disolventes orgá- nicos no hay disociación, por tanto *i* = 1). Se usará la misma técnica que en el problema 14.2.

Primero, se calcula la molalidad a partir de la ecuación del punto de ebullición.

*T* = *k m* (56.50 − 55.95)°C = (1.71°C/ *m*)*m m* = 0.55°C

*b b*

1 .71°C/*m*

= 0.322 *m*

Después, según la definición de la molalidad, se calcula la cantidad de moles de soluto, *n*(soluto), en la muestra.

*m* = *n*(soluto)

kg de disolvente

por reorganización *n*(soluto) = *m* × kg de disolvente

*n*(soluto) = (0.322 mol de soluto/kg de diso.lvente)(0.095 kg de disolvente) = 0.0306 mol de soluto

Y como

mol de soluto = masa de soluto

M

por reorganización M = masa de soluto

mol de soluto

se despeja M:

M = 3.75 g

0.0306 mol

= 123 g/mol

#### PRESIÓN DE VAPOR

##### La presión de vapor de agua a 28°C es 28.35 torr. ¿Cuál es la presión de vapor de una disolución con 68 g de azúcar de caña, C12H22O11, en 1 000 g de agua, a 28°C?

Moles de C H O = 68 g

12 22 11

342 g/mol

Moles de H O = 1 000 g

2

18.02 g/mol

= 0.20 mol de azúcar de caña

= 55.49 mol de agua

Cantidad total de moles = 0.20 + 55.49 = 55.69 mol

Fracción mol de C12H22O11 = 0.20

55.69

= 0.0036 Fracción mol de H O = 55.49 = 0.9964

55.69

2

*Primer método*

Presión de vapor de la disolución = ∆*P* = (presión de vapor del disolvente) × (fracción mol del disolvente)

= ∆*P* = (28.35 torr)(0.9964) = 28.25 torr

*Segundo método*

Abatimiento de la presión de vapor = ∆*P* = (presión de vapor del disolvente) × (fracción mol del soluto)

= ∆*P* = (28.35 torr)(0.0036) = 0.10 torr

Presión de vapor de la disolución = ∆*P* = (28.35 − 0.10) torr = 28.25 torr

##### A 30°C, el benceno (M = 78.1) tiene una presión de vapor de 121.8 torr. Al disolver 15.0 g de un soluto no volátil en 250 g de benceno se obtuvo una disolución cuya presión de vapor fue 120.2 torr. Calcule la masa molar aproximada del soluto.

Moles de benceno = g de benceno

M

= 250 g

78.1 g/mol

= 3.20 moles de benceno

Moles de soluto = 15.0 g

M

Al sustituir en la ecuación anterior p.v. disolución = (p.v. disolvente puro) × (fracción mol de disolvente),

120.2 torr = (121.8 torr) o sea 120 .2 = (121.8 torr)

3.20 mol

(15.0/ M) mol + 3.20 mol

3.20 M

15.0 + 3.20 M

Al despejar M, la masa resulta 350 g/mol. Observe que la exactitud del cálculo está limitada por el término 121.8 − 120.2, que aparece en el cálculo. La exactitud del resultado sólo es de una parte en 16.

##### A 20°C, la presión de vapor del metanol, CH3OH, es 94 torr, y la presión de vapor del etanol, C2H5OH, es 44 torr. Como están muy relacionados, esos dos alcoholes mezclados forman un sistema de dos componentes que se comporta casi como lo predice la ley de Raoult a lo largo de todo el intervalo de concentraciones. Una diso- lución se obtiene mezclando 20 g de CH3OH y 100 g de C2H5OH. *a*) Determine la presión parcial de cada uno de los alcoholes y la presión total de vapor de la disolución. *b*) Calcule la composición del vapor sobre la diso- lución aplicando la ley de Dalton (capítulo 5).

* + 1. En una disolución ideal de dos líquidos no existe distinción entre soluto y disolvente. La ley de Raoult es válida para cada uno de los componentes de las disoluciones ideales. Cuando se mezclan dos líquidos para obtener una disolución ideal, la presión parcial de cada líquido es igual a la presión parcial que ejerce la sustancia pura, multiplicada por su fracción mol en la disolución. La masa molar del CH3OH es 32 y la del C2H5OH es 46.

20 mol CH3OH

Presión parcial CH3OH = (94 torr) 20

32

100

32 mol CH3OH +

= (94 torr)(0.22) = 21 torr

46 mol C2H5OH

100 mol C2H5OH

Presión parcial C2H5OH = (44 torr) 20

46

100

32 mol CH3OH +

= (44 torr)(0.78) = 34 torr

46 mol C2H5OH

La presión total de la mezcla gaseosa es igual a la suma de las presiones parciales de todos los componentes (ley de Dalton). La presión total es 55 torr (21 + 34).

* + 1. La ley de Dalton indica que la fracción mol de cualquier componente en una mezcla gaseosa es igual a su presión fraccionaria, es decir, su presión parcial dividida entre la presión total.

Fracción mol de CH OH = presión parcial CH3OH

3

presión total

= 21 torr = 0.38

55 torr

Fracción mol de C2H5OH = presión parcial C 2H5OH = 34 torr = 0.62

presión total 55 torr

Como la fracción mol de los gases (ideales) es igual a su fracción en volumen, también se puede decir que el vapor consis- te en 38% de CH3OH en volumen. Observe que el vapor es relativamente más rico en el componente más volátil, el alcohol metílico (fracción mol 0.38), que en el líquido (fracción mol 0.22).

#### PRESIÓN OSMÓTICA

##### ¿Cuál sería la presión osmótica, a 17°C, de una disolución acuosa que contiene 1.75 g de sacarosa (C12H22O11, llamada también azúcar de caña) en 150 mL de disolución?

Concentración molar = M = moles de soluto

litro de disolución

= 175 g/ 342 g/mol = 0.0341 mol/L

0.150 L

Presión osmótica = p = *MRT* = 0.0341 mol

L

0.0821 L · atm mol · K

(290 K) = 0.812 atm

##### Se determinó la presión osmótica de una disolución de un poliisobutileno sintético en benceno a 25°C. Con una muestra que contenía 0.20 g de soluto en 100 mL de disolución se observó un aumento de la presión osmótica de 2.4 mm en el equilibrio. La densidad de la disolución fue 0.88 g/mL. ¿Cuál es la masa molar del poliisobu- tileno?

La presión osmótica es igual a aquella de una columna de 2.4 mm de altura. Según la fórmula del capítulo 5:

p = altura × densidad × *g* = (2.4 × 10−3 m)(0.88 × 103 kg/m3)(9.81 m/s2) = 20.7 Pa

Ya se puede determinar la concentración molar con la ecuación de la presión osmótica.

p 20.7 N/m2

−3 3 −6

*M* = *RT* = (8.3145 J · K−1 · mol−1)(298 K) = 8.3 × 10

mol/m = 8.3 × 10

mol/L

La disolución contenía 0.20 g de soluto por 100 mL de disolución, es decir, 2.0 g/L, y su contenido determinado fue

8.3 × 10−6 mol/L. Entonces,

Masa molar = 2.0 g

8.3 × 10−6 mol

= 2.4 × 105 g/mol

##### Una disolución acuosa de urea tuvo un punto de congelación de −0.52°C. Calcule la presión osmótica de esa disolución a 37°C. Suponga que la concentración molar y la molalidad son numéricamente iguales.

Se calcula la molalidad de acuerdo con el abatimiento del punto de congelación, 0.52°C.

*m* = *Tf* = 0.52°C = 0.280 *m*

*kf* 1.86°C/ *m*

La hipótesis de que molalidad y molaridad son iguales no introduce un error grave en los cálculos cuando se trata de diso- luciones acuosas diluidas. Las relaciones descritas en el capítulo 12 demuestran que *M* ≈ *m* cuando la densidad es 1 g/mL (1 g/cm3) y M < 1 000/*m*. La masa molar de la urea es 60.0 g/mol. Entonces se puede usar 0.280 mol/L como molaridad en la ecuación de la presión osmótica.

p = *MRT* = 0.280

0.0821

mol

L

L · atm ·K (310 K) = 7.1 atm mol

#### DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS

##### A 20°C y a una presión total de 760 torr, 1 L de agua disuelve 0.043 g de oxígeno puro o 0.019 g de nitrógeno puro. Suponiendo que el aire puro esté formado por 20% de oxígeno y 80% de nitrógeno, ambos en volumen, calcule la masa de oxígeno y de nitrógeno que disuelve 1 L de agua a 20°C, expuesta al aire a una presión total de 760 torr.

La *solubilidad* de un gas, es decir, la concentración del gas disuelto, se puede expresar como sigue:

Solubilidad de Y = *k*H(Y) × *P*(Y)

Esta ecuación indica que la solubilidad de un gas disuelto, de una mezcla de gases (en este problema, de aire) es directa- mente proporcional a la presión parcial del gas. A la constante de proporcionalidad *k*H se le llama *constante de la ley de Henry*. (*Nota:* Algunos autores definen la constante de la ley de Henry como el recíproco de *k*H que aquí usamos.) Para calcular *k*H con estos datos se observa que cuando el oxígeno puro está en equilibrio con el agua a una presión total de 760 torr,

*P*(O2) = (760 torr) − (presión de vapor del agua) Entonces, si p.v. es la presión de vapor del agua, de acuerdo con los datos,

*k*H(O2) = solubilidad de O2 = 0.043 g/L

*P*(O2) 760 torr − p.v.

*k*H(N2) = solubilidad de N2 = 0.019 g/L

*P*(N2) 760 torr − p.v.

Cuando el agua está expuesta al aire a una presión total de 760 torr,

*P*(O2) = (0.20)(760 − p.v.) y *P*(N2) = (0.80)(760 torr − p.v.)

Por consiguiente,

Solubilidad = *k*H(O2) × P(O2) =

(0.20)(760 torr − p.v.) = 0.0086 g/L

0.043 g/L

760 torr − p.v.

Si se aplica la misma técnica, resulta que la solubilidad del N2 del aire en el agua es (0.80)(0.019 g/L) = 0.015 g/L

##### Una mezcla gaseosa de H2 y O2 contiene 70% de H2 y 30% de O2, en volumen. Si esa mezcla de gases está a

2.5 atm (sin tomar en cuenta la presión de vapor de agua) y se deja saturar con agua a 20°C, se observa que el agua contiene 31.5 cm3 (en condiciones normales) de H2/L. Calcule la solubilidad de H2 (reducida a condicio- nes normales) a 20°C y 1 atm de presión parcial de H2.

Como el volumen de un gas en condiciones normales es proporcional a su masa, el volumen del gas disuelto (redu- cido a condiciones normales) es proporcional a la presión parcial de ese gas.

Presión parcial de H2 = (0.70)(2.5 atm) = 1.75 atm

Solubilidad de H a 20°C y 1 atm = 1.00 atm (31.5 cm3/ L) = 18.0 cm3(S.T.P.)/L

2

1.75 atm

#### LEY DE DISTRIBUCIÓN: EXTRACCIÓN

##### Una muestra de 25 mL de una disolución acuosa con 2 mg de yodo se agitó con 5 mL de CCl4 y se dejó sepa- rar (el CCl4 y el agua no se mezclan). La solubilidad del yodo por unidad de volumen es 85 veces mayor en CCl4 que en agua, a la temperatura del experimento, y se puede considerar que las dos disoluciones saturadas están “diluidas”. *a*) Calcule la cantidad de yodo que queda en la fase acuosa. *b*) Si se hace una segunda extrac- ción de la fase acuosa con otros 5 mL de CCl4, calcule la cantidad de yodo que queda en el agua después de esta extracción.

* + 1. Se definirán *w* = mg de yodo en la fase acuosa, en el equilibrio y entonces, 2 − *w* = mg de yodo en la fase de CCl4 en el equilibrio

La concentración de yodo en el agua será *w* mg de yodo/25 mL de agua. La concentración de yodo en la fase de CCl4

será (2 − *w*)/5 (mg por mL de CCl4). La relación se transforma en:

conc. I2 en CCl4 = 85

es decir (2 − *w*)/ 5 = 85

es decir 2 − *w* = 17

conc. I2 en H2O

1 *w*/ 25 1 *w*

*w* = 0.11 mg yodo remanente

*Nota:* Aunque este problema se presentó y se resolvió en mg/mL, se podría haber usado cualquier unidad de concen- tración volumétrica, siempre y cuando se utilizaran las mismas unidades, porque se simplifican los factores de con- versión.

* + 1. Sea *y* = mg de yodo en la fase acuosa después de la segunda extracción y entonces, 0.11 − *y* = mg de yodo en la fase de CCl4 después de la segunda extracción

La concentración de yodo en la fase acuosa será *y*/25 y la concentración en la fase de CCl4 será (0.11 − *y*)/5. Esta

segunda relación se transforma en:

conc. I2 en CCl4 = 85

o sea (0.11 − *y*)/5 = 85

o sea 0.11 − *y* = 17

conc. I2 en H2O 1

*y*/ 25 1 *y*

*w* = 0.0061 mg de yodo que quedan en el agua después de la segunda extracción

### PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

#### ABATIMIENTO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN Y ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN

* 1. Una disolución que contiene 6.35 g de un no electrólito disuelto en 500 g de agua se congela a −0.465°C. Calcule la masa molar del soluto.

*Resp.* 50.8 g/mol

* 1. Una disolución que contiene 3.24 g de un no electrólito no volátil y 200 g de agua, hierve a 100.130°C, a 1 atm. ¿Cuál es la masa molar del soluto?

*Resp.* 63.9 g/mol

* 1. Calcule el punto de congelación y el punto de ebullición, a 1 atm, de una disolución que contiene 30.0 g de azúcar de caña (masa molar = 342) y 150 g de agua.

*Resp.* −1.09°C; 100.300°C

* 1. Suponga que tiene que preparar una disolución de azúcar de caña, C12H22O11, 1.000 *m*, con un kilogramo de agua. *a*) ¿Cuál es el punto de congelación calculado de la disolución? *b*) ¿Es práctico preparar tal disolución?

*Resp. a*) −1.86°C; *b*) No, para esta disolución se necesitarían 342 g de azúcar (± 3 lb) disueltos en ±1 L de agua, lo que

4

no es probable que suceda cerca del punto de congelación del agua.

* 1. Se va a usar una disolución de nitrato de oro(III) en galvanoplastia; la disolución se preparó disolviendo 12.75 g de Au(NO3)3 en 500 mL de H2O (densidad 1.000). ¿Cuáles son el punto de congelación y el punto de ebullición esperados?

*Resp.* Suponiendo que *i* = 4 (1 ion oro y 3 iones nitrato) cabe esperar un punto de congelación de −0.495°C y uno de ebullición de 100.14°C.

* 1. Si la glicerina, C3H5(OH)3 y el metanol, CH3OH, se venden al mismo precio por kilogramo, ¿cuál sería el más barato para preparar una disolución anticongelante para el radiador de un automóvil?

*Resp.* El metanol (alcohol metílico). Dado que la masa molecular del metanol es mucho menor que la de la glicerina, un kilogramo de metanol contiene más moléculas que un kilogramo de glicerina. El grado de abatimiento del punto de conge- lación depende de la cantidad de partículas (en este caso, de moléculas) en la disolución. Para este argumento se requiere que las dos sustancias sean solubles en agua, que es el otro componente del anticongelante.

* 1. ¿Cuánto etanol, C2H5OH, debe agregarse a 1 L de agua para que la disolución no se congele a más de −4°F?

*Resp.* 495 g de etanol (alcohol etílico)

* 1. Se cree que un polvo blanco contiene nitrato de talio(I) (peso molecular = 266). El punto de congelación de una disolución de 0.75 g del polvo disuelto en 50 g de H2O fue −0.13°C. Suponiendo que la disociación fue completa, ¿podría ser TlNO3?

*Resp.* No, ya que el punto de congelación debería ser −0.21°C.

* 1. ¿Cuál es la masa molecular del polvo blanco que se utilizó en el problema 14.21?

*Resp.* 215 g/mol

* 1. Se debe determinar la masa molar de un compuesto desconocido, usando un disolvente que tiene un punto de congelación de 30.16°C. Una disolución de 0.617 g de *para-*diclorobenceno, C6H4Cl2, en 10.00 g del disolvente, tuvo un punto de congelación de 27.81°C, mientras que 0.526 g del compuesto desconocido en 10.00 g del disolvente causó que el punto de congelación bajara hasta 26.47°C. Calcule la masa molar del compuesto desconocido.

*Resp.* 79.8 g/mol

* 1. Para preservar tejidos a corto plazo se puede emplear etanol. Calcule el punto de congelación de una disolución mezclada si se tuviera que disolver 0.500 g de una triosa no volátil, C3H6O3, en 25 g de etanol (C2H5OH, punto de congelación puro

= −114.6°C, *kf* = 1.99°C/*m*).

*Resp.* −115.0°C

* 1. ¿Cuál es el punto de congelación de una disolución de CH3OH al 10% (en peso) en agua?

*Resp.* −6.5°C

* 1. Una disolución contiene 10.6 g de una sustancia no volátil disuelta en 740 g de éter dietílico. El punto de ebullición de la disolución es 0.284°C mayor que el punto de ebullición del éter dietílico puro. La constante molal del punto de ebullición es 2.11°C · kg/mol para el éter dietílico. ¿Cuál es la masa molar de la sustancia?

*Resp.* 106 g/mol

* 1. Se determinó el punto de congelación de una muestra de naftaleno puro y fue 80.6°C. Cuando se disolvió 0.512 g de una sustancia en 7.03 g de naftaleno, el punto de congelación de la disolución fue 75.2°C. ¿Cuál es la masa molar del soluto? (La constante molal del punto de congelación del naftaleno es 6.80°C · kg/mol.)

*Resp.* 92 g/mol

* 1. El benceno puro se congela a 5.45°C. Se observó que una disolución con 7.24 g de C2Cl4H2 (tetracloroetano) en 115.3 g de benceno se congela a 3.55°C. Con estos datos, calcule la constante molal del punto de congelación para el benceno.

*Resp.* 5.08°C · kg/mol

* 1. ¿Cuál es la presión osmótica, a 0°C, de una disolución acuosa que contiene 46.0 gramos de glicerina, C3H5(OH)3, por litro?

*Resp.* 11.2 atm

* 1. Se sabe que un compuesto orgánico es no volátil y es no electrólito. Una muestra de 0.35 g del mismo se disuelve en agua y se diluye hasta 150 mL. Se mide la presión osmótica y resulta 0.04 atm a 25°C. ¿Cuál es el número de masa aproximado de este compuesto?

*Resp.* Unos 1 400 g/mol

* 1. Con los datos del problema 14.30, y sabiendo que la densidad de la disolución es 1.00 g/mL, *a*) calcule el punto de conge- lación de la disolución, y *b*) indique si el cambio en el punto de congelación sería adecuado para determinar la masa mole- cular del compuesto. *c*) ¿Sería mejor el cambio en el punto de ebullición para determinar la masa molecular, que el cambio en el punto de congelación?

*Resp. a*) 0.0031°C; *b*) el pequeño cambio en el punto de congelación sería difícil de medir y haría que el cambio en el punto de congelación no fuera adecuado para esta determinación. *c*) El cambio en el punto de ebullición sólo es 0.00087°C y entonces sería todavía más difícil de medir con exactitud.

* 1. Con frecuencia, durante el invierno se usa sal para fundir el hielo y la nieve de las carreteras; en esos momentos, la tempe- ratura es −4.500°C. ¿Cuánto NaCl (disociación completa) se necesitaría para fundir 1 000 kg de hielo, bajando a −4.500°C su temperatura de congelación?

*Resp.* 70.7 kg

#### PRESIÓN DE VAPOR Y PRESIÓN OSMÓTICA

* 1. Se preparó una disolución de hemocianina de cangrejo, una proteína pigmentada que se extrae de tal especie, disolviendo 0.750 g en 125 mL de un medio acuoso. A 4°C se detectó un aumento de 2.6 mm en la presión osmótica de la disolución, cuya densidad era 1.00 g/mL. Calcule la masa molar de la proteína.

*Resp.* 5.4 × 105 g/mol. (*Nota*: La hemocianina es en los cangrejos lo que la hemoglobina en los humanos.)

* 1. La presión osmótica de la sangre es 7.65 atm a 37°C. ¿Cuánta glucosa, C6H12O6, se debe utilizar por litro para que una inyección intravenosa tenga la misma presión osmótica que la sangre?

*Resp.* 54.2 g/L

* 1. La presión de vapor del agua a 26°C es 25.21 torr. ¿Cuál es la presión de vapor de una disolución que contiene 20.0 g de glucosa en 70 g de agua?

*Resp.* 24.51 torr

* 1. La presión de vapor de agua a 25°C es 23.76 torr. La presión de vapor de una disolución que contiene 5.40 g de una sus- tancia no volátil en 90 g de agua es 23.32 torr. ¿Cuál es la masa molar del soluto?

*Resp.* 57 g/mol

* 1. El bromuro de etileno, C2H4Br2, y el 1,2-dibromopropano, C3H6Br2, forman disoluciones ideales en todo el intervalo de composiciones. A 85°C, las presiones de vapor de los líquidos puros son 173 torr y 125 torr, respectivamente. *a*) Calcule la presión parcial de cada componente y la presión total de la mezcla a 85°C, si se disuelven 10.0 g de bromuro de etileno en

80.0 g de 1,2-dibromopropano. *b*) Calcule la fracción mol de bromuro de etileno en el vapor en equilibrio con la disolución anterior. *c*) ¿Cuál sería la fracción mol del bromuro de etileno en una disolución a 85°C, en equilibrio con una mezcla de vapores de las dos sustancias al 50:50?

*Resp. a*) bromuro de etileno, 20.5 torr; 1,2-dibromopropano, 112 torr; total, 132 torr; *b*) 0.155; *c*) 0.42

* 1. A 25°C, el etanol, C2H5OH, tiene una presión de vapor de 63 mmHg, mientras que la presión de vapor del 2-propanol, C3H7OH, es 45 mmHg. ¿Cuál es la presión de vapor de una disolución formada por 12 g de etanol y 27 g de 2-propa- nol?

*Resp.* 53 mmHg (53 torr)

* 1. Se determinó, por análisis de combustión, que un compuesto orgánico contiene 38.7% de C, 9.7% de H y el resto es de oxígeno. Para determinar su fórmula molecular se agregó una muestra de 1.00 g a 10.00 g de agua. Se determinó el punto de congelación de la disolución y resultó −2.94°C. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

*Resp.* C2H6O2

* 1. *a*) Una disolución de NaClO3 0.100 molal se congela a −0.3433°C. ¿Cuál esperaría que fuera el punto de ebullición de esta disolución acuosa a 1 atm? *b*) A la concentración 0.001 molal de esta misma sal, las interferencias eléctricas entre los iones ya no existen, porque en promedio los iones se encuentran muy alejados entre sí para que presenten interacciones. Calcule el punto de congelación de la disolución más diluida.

*Resp. a*) 100.095°C; *b*) −0.0037°C

* 1. La masa molar de un compuesto orgánico recién sintetizado se determinó por el método de *destilación isotérmica*. En tal procedimiento se colocan dos disoluciones, cada una en un frasco calibrado, lado a lado en una cámara cerrada. Una de las disoluciones contenía 9.3 mg del nuevo compuesto y la otra 13.2 mg de azobenceno (masa molar 182). Ambas se disolvie- ron en el mismo disolvente. El experimento se dejó por tres días, durante los cuales el disolvente se destiló de uno a otro frasco, hasta que se alcanzó la misma presión parcial del disolvente en ambos frascos. Después de esto, no hubo más des- tilación del disolvente. Ninguno de los dos solutos destiló. La disolución que contenía el nuevo compuesto ocupó 1.72 mL y la disolución de azobenceno ocupó 1.02 mL. ¿Cuál es la masa molar del nuevo compuesto? Se puede suponer que la masa de disolvente en la disolución es proporcional al volumen de la disolución.

*Resp.* 76 g/mol

* 1. Calcule el punto de congelación de una disolución con 3.46 g de un compuesto X en 160 g de benceno, C6H6. Cuando se evaporó otra muestra de X se vio que su densidad fue 3.27 g/L a 116°C y 773 torr. El punto de congelación del benceno es 5.45°C y su *kf* es 5.12°C · kg/mol.

*Resp.* 4.37°C

* 1. En cierto proceso químico es necesario monitorizar una corriente de benceno, C6H6, que puede estar contaminada con tolueno, C7H8. ¿Qué tan precisa debe ser la escala de un termómetro para detectar 0.10% de tolueno en el benceno, midien- do el punto de congelación? (Vea el problema 14.42.)

*Resp.* El punto de congelación baja a 0.056°C. Se necesitarían divisiones cada 0.1°C, cuando menos, y de 0.01°C serían aún mejores. Esos termómetros no son raros.

* 1. Una alternativa para el método del problema 14.43 sería medir la presión de vapor de la corriente de benceno a 25°C. Compare los dos métodos. El benceno y el tolueno forman disoluciones ideales. La presión de vapor aproximada a 25°C es 95 torr para el benceno y 30 torr para el tolueno.

*Resp.* El abatimiento de la presión de vapor total del líquido, al agregar 0.10% de tolueno, es alrededor de 0.06 torr (0.06 mmHg). ¡Para esa observación se necesitaría un microscopio! Lo peor es que como la presión de vapor del benceno aumen- ta unos 3 torr/°C, sería extremadamente difícil controlar en forma adecuada la temperatura de la muestra para evitar errores (es mejor el método anterior).

* 1. Un método para obtener agua potable a partir de agua salada es el de la ósmosis inversa, donde a la disolución se aplica una presión en exceso respecto de la presión osmótica, para invertir el flujo del disolvente (H2O). En principio, ¿qué presión se necesitaría para producir agua pura partiendo de agua de mar a 25°C? Suponga que la densidad del agua de mar es 1.021 g/mL, la cual se puede considerar equivalente a una disolución de NaCl al 3.00% en peso, y que está 100% ionizada. Exprese su resultado en atm, kPa y psi.

*Resp.* 25.6 atm; 2.59 × 103 kPa; 376 psi

#### DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS

* 1. A 20°C y 1.00 atm de presión parcial de hidrógeno, 18 cm3 de H2 (medidos en condiciones normales) se disuelven en 1 L de agua. Si se expone agua, a 20°C, en una mezcla gaseosa con una presión total de 1 400 torr (aire seco) con 68.5% de H2 en volumen, ¿qué volumen de H2 (medido en condiciones normales) se disolverá en 1 L de agua?

*Resp.* 23 cm3

* 1. Un litro de CO2 gaseoso a 15°C y 1.00 atm se disuelve en un litro de agua, también a 15°C. Calcule la concentración molar del CO2 en una disolución sobre la cual la presión parcial del CO2 es 150 torr, también a 15°C.

*Resp.* 0.0083 M

* 1. *a*) La solubilidad del yodo por unidad de volumen es 200 veces mayor en éter dietílico que en agua, a determinada tempe- ratura. Si 30 mL de una disolución acuosa de yodo, con 2.0 mg de yodo, se agita con 30 mL de éter dietílico y se deja que se separen las fases, ¿qué cantidad de yodo permanece en la fase acuosa? *b*) ¿Qué cantidad de yodo permanecería en el agua si sólo se usaran 3 mL de éter dietílico? *c*) ¿Cuánto yodo quedaría en la fase acuosa si a la extracción en *b*) le siguie- ra una segunda extracción, otra vez con 3 mL de éter dietílico? *d* ) ¿Qué método es más eficiente: un solo lavado grande o pequeños lavados repetidos?

*Resp. a*) 0.010 mg; *b*) 0.095 mg; *c*) 0.0045 mg; *d* ) lavados pequeños y repetidos

* 1. La relación de solubilidades de ácido esteárico por unidad de volumen de *n*-heptano y de ácido acético al 97.5% es 4.95.

¿Cuántas extracciones de una disolución de 10 mL de ácido esteárico en ácido acético al 97.5% se deben hacer con porcio- nes sucesivas, cada una de 10 mL de *n*-heptano, para reducir el contenido de ácido esteárico residual en la capa de ácido acético, a menos de 0.5% de su valor original?

*Resp.* 3 extracciones

#### LEY DE DISTRIBUCIÓN: EXTRACCIÓN

* 1. La penicilina se puede purificar por extracción. El coeficiente de distribución de la penicilina G entre el éter diisopropí- lico y un medio acuoso de fosfato es 0.34 (menor solubilidad en éter diisopropílico). La relación correspondiente para la penicilina F es 0.68. Una preparación de penicilina G tiene penicilina F como impureza al 10.0%. *a*) Si una disolución acuosa de fosfato de esta mezcla se extrae con un volumen igual de éter diisopropílico, ¿cuál será el porcentaje de recu- peración de la penicilina G inicial en el producto residual en la fase acuosa después de una extracción? ¿Cuál será el porcentaje de la impureza de este producto? *b*) Calcule estas dos cantidades para el producto que queda en la fase acuosa después de una segunda extracción con un volumen igual de éter diisopropílico.

*Resp. a*) 75% de recuperación y 8.1% de impureza; *b*) 56% de recuperación y 6.6% de impureza