

COMPLEMENTO 3-II: PROPIEDADES DISOLUCIONES MOLECULARES

1. - PRINCIPIOS DE SOLUBILIDAD

DISOLUCIONES LÍQUIDO-LÍQUIDO

Las sustancias con estructuras moleculares semejantes tendrán fuerzas intermoleculares de la misma magnitud; por ello, las moléculas de una podrán dispersarse fácilmente entre las de la otra. En otras palabras, **dos sustancias líquidas con análoga estructura molecular serán solubles mutuamente en todas las proporciones.**

EL AGUA COMO DISOLVENTE:

Las sustancias no polares, como los hidrocarburos, son poco solubles en disolventes muy polares como el agua. Si la diferencia de polaridad es pequeña las sustancias pueden ser solubles unas en otras, pero la existencia de PUENTES DE HIDRÓGENO en la molécula de agua caracteriza las fuerzas intermoleculares entre sus moléculas. Por ello, con respecto a los compuestos orgánicos, sólo los que tengan grupos -OH y cuyo tamaño no sea muy grande comparado con el agua (para que las fuerzas de dispersión de Van der Waals sean de la misma magnitud) serán solubles en agua: el metanol y el etanol son buenos ejemplos de ello.

La solubilidad de los ácidos, bases y sales inorgánicas en agua se estudia en el tema 5

DISOLUCIONES SÓLIDO-LÍQUIDO

Mientras dos líquidos, con fuerzas intermoleculares análogas, son solubles en todas proporciones de forma que no se puede preparar una disolución SATURADA de ellos, no ocurre esto con las disoluciones de sólidos en líquidos. De hecho, la solubilidad de los sólidos está muy condicionada por la temperatura.

Para entender este hecho se puede desglosar el proceso de disolución de un sólido en un líquido en dos pasos:

- 1) Fusión de la sustancia sólida.
- 2) Disolución de los dos líquidos resultantes.

El proceso global estará condicionado por el paso 1, ya que el paso 2 se da en todas las proporciones si las fuerzas intermoleculares de las sustancias son análogas.

Así pues, mientras más cerca esté el sólido de su temperatura de fusión (temperatura de fusión más baja) más soluble será. Esto se puede aplicar a los sólidos iónicos con respecto a la solubilidad de los mismos en agua (las fuerzas electrostáticas de los iones son semejantes a las fuerzas electrostáticas de los puentes de hidrógeno). Se debe recordar que a mayor energía reticular el punto de fusión es mayor y la solubilidad menor.

DISOLUCIONES GAS-LÍQUIDO

Igualmente, el proceso de disolución de un gas en un líquido se puede desglosar en dos pasos:

- 1) Licuación del gas.
- 2) Disolución de los dos líquidos resultantes.

Por lo tanto mientras más cerca esté el gas del estado líquido (punto de ebullición más alto) más soluble será en un líquido de fuerzas intermoleculares análogas.

☺ E1. Comenta los datos incluidos en la siguiente tabla:

SOLUBILIDAD DE LOS GASES NOBLES EN BENCENO Y AGUA A 25 °C Y 1 ATM (fracción molar)

GAS	T EBULL(°C)	SOL.EN BENCENO	SOL. EN AGUA
He	-269	$0,76 \cdot 10^{-4}$	$0,069 \cdot 10^{-4}$
Ne	-246	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$0,082 \cdot 10^{-4}$
Ar	-186	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$0,25 \cdot 10^{-4}$
Kr	-152	$27,3 \cdot 10^{-4}$	$0,45 \cdot 10^{-4}$
Xe	-109	$110 \cdot 10^{-4}$	$0,86 \cdot 10^{-4}$
Rn	-62	$310 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$

¿Podrías justificar la variación del punto de ebullición?:

¿Por qué es mayor la solubilidad de estos gases en benceno que en agua?.

2. - PROPIEDADES COLIGATIVAS DE DISOLUCIONES DILUIDAS

PRESIÓN DE VAPOR DE UN LÍQUIDO

Las moléculas de un líquido se encuentran, de acuerdo al modelo cinético-molecular, en movimiento de forma que, la **energía cinética MEDIA** de las moléculas es función de la magnitud TEMPERATURA. Hay que señalar que, aunque la mayoría de las moléculas tengan una energía cinética igual a la media, algunas pueden tener más energía (y otras menos): debe tenerse en cuenta el movimiento caótico al azar y los choques entre ellas por lo que la energía de todas las moléculas no puede ser la misma.

Por ello, algunas moléculas del líquido pueden tener la energía suficiente para escapar de la acción de las fuerzas intermoleculares y pasar a la fase gaseosa: este fenómeno se conoce como EVAPORACIÓN.

☺ E2. ¿Podrías explicar por qué el alcohol es más volátil que el agua?. ¿Qué sustancia es más volátil: el hexano o el alcohol?.

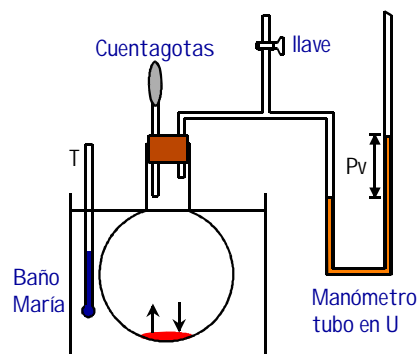
Si se echa un poco de un líquido en un recipiente se producirá la evaporación de una parte de líquido. Algunas moléculas pasarán a la fase vapor. Algunas de las moléculas del vapor chocarán entre sí, contra las moléculas del aire o contra las paredes del recipiente y volverán al líquido. Se establece así un doble proceso:

- Paso de moléculas del líquido al vapor
- Paso de moléculas del vapor al líquido

Al principio el primer proceso predominará sobre el segundo, pero al cabo de cierto tiempo se alcanzará un EQUILIBRIO: el número de moléculas que pasan a vapor es igual que el número de moléculas que pasan a estado líquido. En este momento la concentración del vapor se mantiene constante. La presión de dicho vapor es característica de cada líquido y se denomina PRESIÓN DE VAPOR DEL LÍQUIDO, magnitud que se puede medir con el aparato representado en la figura:

Inicialmente no existe líquido en el recipiente, por tanto la presión en el manómetro de tubo en U es igual en ambas ramas (presión atmosférica). La temperatura de la experiencia se mantiene constante gracias al baño maría utilizado (es necesario el uso de un termostato para mantener la temperatura deseada).

Una vez conseguida la temperatura deseada, se cierra la llave para aislar el sistema y, con la ayuda de un cuentagotas, se añade una pequeña cantidad de líquido en el interior del recipiente. Al establecerse el equilibrio líquido \leftrightarrow vapor, la presión de la rama izquierda del manómetro habrá aumentado en una cantidad que será la presión correspondiente al vapor del líquido, es decir, la PRESIÓN DE VAPOR DEL LÍQUIDO.



Al aumentar la temperatura, la energía cinética media de las moléculas aumenta y el equilibrio líquido \leftrightarrow vapor se desplaza hacia la derecha por lo que la presión de vapor aumenta.

LA PRESIÓN DE VAPOR SÓLO DEPENDE DE LA SUSTANCIA Y DE LA TEMPERATURA

En otras palabras, la presión de vapor es independiente del volumen. Debe tenerse en cuenta que la presión de vapor es la presión correspondiente al equilibrio líquido \leftrightarrow vapor, si el volumen es grande, la cantidad total de vapor será mayor manteniéndose la presión de vapor constante.

PRESIÓN DE VAPOR (en mm Hg) Y TEMPERATURAS (en °C)

	1 mm	10 mm	40 mm	100 mm	400 mm	760 mm
AGUA	-17,3	11,3	34,1	51,6	83,0	100,0
ACETONA	-59,4	-31,1	-9,4	7,7	39,5	56,5
A.ACÉTICO	-17,2	17,5	43,0	63,0	99,0	118,1
ETANOL	-31,2	-2,3	19,0	34,9	63,5	78,4
GLICERINA	125,5	167,2	198,0	220,1	263,0	290,0

PRESIÓN DE VAPOR (mm Hg) DEL AGUA EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

-10 °C	0 °C	10 °C	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C	90 °C	100 °C	120 °C	140 °C
2,15	4,58	9,21	23,76	55,32	149,4	355,1	525,8	760,0	1489	2711

EBULLICIÓN

Cuando un líquido hierve la evaporación ocurre en toda la masa de líquido. En el interior se forman bolsas de vapor (burbujas) que ascienden, lo que indica que la presión en el interior de estas burbujas es **como mínimo** igual a la presión existente sobre el líquido. Si se hierve un líquido en recipiente abierto la presión sobre el líquido es la presión atmosférica, por lo que un líquido hervirá cuando la presión de vapor (que aumenta con la temperatura) alcance el valor de la presión exterior. Por tanto, cuando se habla de la temperatura de ebullición de un líquido habrá que indicar siempre la presión existente sobre el líquido.

© E3. ¿Puede hacerse hervir agua a 15 °C?. Explica cómo.

- ☺ E4. ¿Sabrías explicar por qué se cuecen antes los alimentos en una olla a presión?
 ☺ E5. Señala la temperatura de ebullición de las sustancias incluidas en el cuadro anterior.

AMPLIACIÓN DE CONOCIMIENTOS

HUMEDAD RELATIVA

El vapor de agua contenido en el aire tiene una presión parcial que se puede determinar por la ecuación general de los gases: $P_1 \cdot V = n \cdot R \cdot T$ donde n es el número de moles de vapor de agua contenidos en un volumen V .

Si el valor de P_1 determinado por la fórmula anterior es igual al valor de la presión de vapor del agua a dicha temperatura el aire se considera HUMEDAMENTE SATURADO y no admite más agua en estado de vapor (DEBIDO AL EQUILIBRIO líquido \leftrightarrow vapor).

Se define la humedad relativa como $H_R = (P_1 / P_V) \cdot 100$, es decir el grado relativo de saturación de humedad. Lógicamente, si el aire está en contacto con el agua (en recipiente cerrado) alcanzará una humedad del 100% y la presión $P_1 = P_V$.

- ☺ E6. La humedad relativa de una masa de aire puede aumentar sin que aumente la cantidad de agua presente. ¿Cómo puede ocurrir este fenómeno?
 ☺ E7. Explica el fenómeno del rocío (formación de pequeñas gotas de agua líquida antes del amanecer).
 ☺ E8. Los datos atmosféricos en un momento del día señalan:

Presión atmosférica = 750 mm Hg

Temperatura ambiente = 25 °C

Humedad relativa = 80%

Determina la presión parcial del vapor de agua. Determina la presión parcial del oxígeno sabiendo que el porcentaje en volumen de este gas en el aire es del 28%.

DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR DE UNA DISOLUCIÓN

Si se prepara una disolución la presión de vapor del disolvente en la disolución será menor que estando puro, ya que parte de las moléculas de la disolución no son de disolvente. Esta disminución depende de la concentración de la disolución (PROPIEDAD COLIGATIVA). Para disoluciones diluidas se cumple:

$$P_1 = x_D \cdot P_1^0$$

1ª LEY DE RAOULT

donde: P_1 : presión de vapor del disolvente en disolución (a una T determinada)
 x_D : fracción molar del disolvente
 P_1^0 : presión de vapor del disolvente puro (a una T determinada)

Si el soluto es líquido también puede cumplir dicha ley, es decir:

$$P_2 = x_S \cdot P_2^0$$

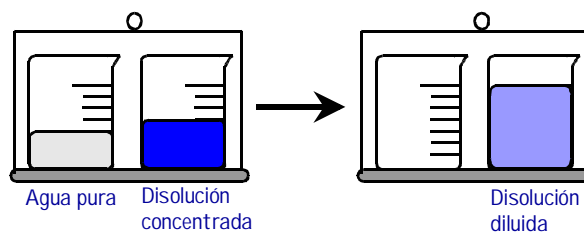
En este caso la presión de vapor de la disolución resultante será $P_1 + P_2$. Si el soluto es sólido (o un líquido muy poco volátil) P_2 es cero y la presión de vapor de la disolución será igual a la presión de vapor del disolvente en disolución, por lo que se produce una disminución de la presión de vapor de la disolución con respecto al disolvente puro.

$$P_{\text{disolución}} = x_D \cdot P_{\text{disolvente}}^0$$

Para disoluciones diluidas con soluto no volátil ni iónico

Una sencilla experiencia pone de manifiesto esta disminución de la presión de vapor en una disolución:

En el interior de una campana de cristal se colocan dos vasos de precipitados: uno con agua pura y otro con una disolución acuosa concentrada. Al cabo de un tiempo se puede observar como todo el agua pura del vaso de la izquierda se ha evaporado y condensado en el vaso de la derecha formando una disolución menos concentrada.



La explicación del hecho es fácil si se piensa en las presiones de vapor del agua y de la disolución: la presión de vapor del agua pura es mayor que la de la disolución, por lo que el destino de todo el agua pura es la disolución (de la misma manera que al poner dos recipientes con agua a diferente altura en contacto por la parte inferior, el nivel de agua en los dos recipientes se iguala, sólo que en este caso las presiones de vapor no pueden igualarse ya que la de la disolución siempre es menor que la del agua pura).

© E9. Determina la presión de vapor de agua sobre una disolución formada por 50 g de azúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en 50,0 g de agua a 100 °C.

VARIACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE EBULLICIÓN Y CONGELACIÓN

Si la presión de vapor de una disolución disminuye con respecto al disolvente, la temperatura necesaria para que esta presión iguale a la presión exterior debe ser mayor, es decir la temperatura de ebullición de la disolución aumenta con respecto a la del disolvente.

El valor de la temperatura de ebullición puede ser determinado por una ley empírica válida para disoluciones diluidas y solutos no volátiles:

.

donde:

$$T_e^d - T_e^o = k_e \cdot mo$$

2ª LEY DE RAULT

T_e^d : Temperatura ebullición disolución

T_e^o : Temperatura ebullición del disolvente puro

k_e : constante ebulloscópica (propia del disolvente)

mo : molalidad de la disolución

Algo semejante ocurre con la temperatura de congelación. Cuando un líquido congela la presión de vapor del líquido debe ser igual a la presión de vapor del sólido para que se produzca el equilibrio sólido \leftrightarrow líquido (fusión/solidificación). Al bajar la presión de vapor de la disolución este equilibrio será alcanzado a una temperatura menor, es decir la TEMPERATURA DE CONGELACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DISMINUYE con respecto a la del disolvente puro. La temperatura de congelación de una disolución con soluto no volátil puede ser determinada por una expresión análoga a la anterior:

$$T_c^d - T_c^o = k_c \cdot mo$$

donde los subíndices c señalan congelación. La constante k_c se denomina constante crioscópica y es característica del disolvente utilizado.

DISOLVENTE	T CONGEL °C	T EBULL °C (CN)	K _C	K _E
agua	0	100	-1,86	0,512
ácido acético	17	118	-3,90	3,07
benceno	5,5	80	-4,90	2,53
ciclohexano	6,5	81	-20,2	2,79
nitrobenceno	5,7	210,8	-7,00	5,24

En disoluciones de solutos iónicos estas leyes de Raoult vienen multiplicadas por un factor i (FACTOR DE VAN'T HOFF) relacionado con el hecho de que al disociarse un compuesto iónico en dos iones el número de partículas en disolución aumenta. Para disoluciones diluidas el factor i tiende al número de iones producidos en la disociación iónica (2 para el NaCl, 3 para el K₂S, etc.).

APLICACIONES LEYES RAOULT:

- TÉCNICAS: Preparación disoluciones anticongelantes (por ejemplo para refrigerantes de motores en vehículos).
- QUÍMICAS: Determinación de masas moleculares (dada la facilidad para medir temperaturas de ebullición o congelación-fusión).

☺ E10. Determina la temperatura de ebullición a 760 mm Hg y la temperatura de congelación de las siguientes disoluciones:

- 10,0 g de ácido cítrico (C₆H₈O₇) en 50,0 g de agua.
- 1,96 g de yodoformo (CHI₃) en 10,0 g de benceno

☺ E11. El punto de congelación del *p*-diclorobenceno es de 53,1 °C y el valor de su k_C es -7,10. Una disolución de 1,00 g de sulfanilamida en 15,0 g de *p*-diclorobenceno congela a 50,2 °C. ¿Cuál es la masa molecular de la sulfanilamida?

☺ E12. Cuando se adiciona etilenglicol al agua contenida en el radiador de un coche la temperatura de congelación de la disolución disminuye. Calcular:

- El volumen de etilenglicol que debe adicionarse, por cada litro de agua, para que la disolución congele a -10 °C.
- ¿Cuál es la temperatura a la que comienza a hervir la disolución en el radiador?
- ¿Qué descenso se produce en la presión de vapor de la disolución a la temperatura de ebullición del disolvente?

DATOS:

-Fórmula del etilenglicol = (CH₂OH)₂ -Constante crioscópica molal = 1,86

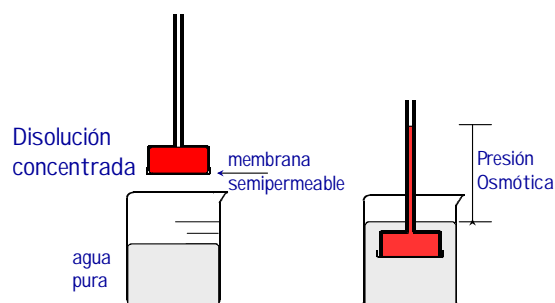
-Constante ebulloscópica molal = 0,52 -Densidad del etilenglicol = 1,11 g/cc

-Masas atómicas: C = 12 O = 16 H = 1

ÓSMOSIS Y PRESIÓN OSMÓTICA

La siguiente experiencia pone de manifiesto el fenómeno de la ósmosis:

Un recipiente provisto de un tubo largo vertical en su parte superior y una membrana semipermeable (permite el paso de moléculas de disolvente pero no de soluto) en su parte inferior, contiene una disolución concentrada. Al introducir el



recipiente con la disolución concentrada dentro de un vaso con agua pura, se observa que parte del disolvente atraviesa la membrana haciendo que el nivel de la disolución ascienda por el tubo vertical hasta alcanzar un desnivel (h) sobre el líquido del vaso.

La presión hidrostática de este desnivel recibe el nombre de PRESIÓN OSMÓTICA (π). La explicación del fenómeno debe buscarse en la diferencia de presiones de vapor de la disolución y el disolvente.

Experimentalmente se comprueba que

$$\pi = M \cdot R \cdot T$$

donde

- π es la presión osmótica en atm
- M es la molaridad de la disolución
- R es la constante general de los gases (en atm.l/°K.mol)
- T es la temperatura de la disolución en °K.

En Biología la ósmosis representa un papel fundamental: una célula (una disolución concentrada de muchas sustancias rodeada de una membrana semipermeable CITOPLASMA) debe mantenerse en contacto con disoluciones de su misma presión osmótica (ISOTÓNICA) ya que, de estar en un medio de menor concentración (por ejemplo agua pura), el disolvente penetra en la célula hinchándose hasta reventar. En caso contrario, disolución más concentrada que el interior de la célula, el agua sale de la célula hacia la disolución exterior provocando la contracción de las células.

☺ E12. Para deshidratar una flor se sumerge la misma en una disolución concentrada de sal en agua. Para no morir deshidratado en el desierto es imprescindible tomar un poco de sal. ¿Podrías explicar estas aparentes contradicciones?

☺ E13. Una disolución saturada de cierta proteína en agua contiene 4,60 g/litro. La presión osmótica de la disolución es 3,10 mm Hg a 20 °C. Determina la masa molecular de la proteína.

3.- EJERCICIO GLOBAL RESUELTO Y COMENTADO

La combustión de 5,00 g de cierto compuesto orgánico produce 4,66 g de agua y 11,38 g de anhídrido carbónico.

- Determina la fórmula empírica de dicho compuesto.
- El punto de congelación del p-diclorobenceno es de 53,1 °C y el valor de su k_C es -7,10. Una disolución de 0,5 g del compuesto en 10,0 g de p-diclorobenceno congela a 47 °C. Determina la fórmula molecular del compuesto
- Escribe todos los isómeros posibles que tengan dicha fórmula molecular, nómbralos y representa las estructuras señalando el tipo de orbitales presentes en los enlaces.

a) La obtención de CO₂ en una combustión señala presencia de átomos de carbono en el compuesto. La obtención de H₂O señala la presencia de átomos de hidrógeno.

No deben confundirse átomos de hidrógeno con moléculas de gas hidrógeno (sustancia elemental formada por dos átomos de hidrógenos enlazados)

Cálculo del número de átomogramos (moles de átomos) de carbono e hidrógeno:

$$4,66 \text{ g } H_2O \times \frac{2 \text{ g } H}{18 \text{ g } H_2O} = 0,518 \text{ g } H \times \frac{1 \text{ átomo } H}{1 \text{ g } H} = 0,518 \text{ átomo } H$$

$$11,38 \text{ g } CO_2 \times \frac{12 \text{ g } C}{44 \text{ g } CO_2} = 3,104 \text{ g } C \times \frac{1 \text{ átomo } C}{12 \text{ g } C} = 0,259 \text{ átomo } C$$

La masa total de carbono e hidrógeno (0,518 + 3,104 g) revela la presencia de otro elemento en el compuesto. Ya que la combustión no produce ningún otro tipo de óxido, el elemento que completa los 5 g de compuesto debe ser el oxígeno (5 - 3,622 g).

$$1,378 \text{ g } O \times \frac{1 \text{ átomo } O}{16 \text{ g } O} = 0,086 \text{ átomo } O$$

Por tanto en el compuesto hay una proporción atómica de:

0,259 átomos de C por 0,518 átomos de H y por 0,086 átomos de O

La fórmula empírica señala la proporción atómica en relación de números sencillos enteros, por lo que habrá que transformar la proporción anterior en relación numérica de números enteros, dividiendo por la menor cantidad:

$$\frac{0,259}{0,086} \text{ átomos de C por } \frac{0,518}{0,086} \text{ átomos de H y por } \frac{0,086}{0,086} \text{ átomos de O, por tanto:}$$

$$\boxed{3 \text{ átomos de C por } 6 \text{ átomos de H y por } 1 \text{ átomo de O} \Rightarrow (C_3H_6O)_n}$$

b) La fórmula molecular requiere el conocimiento de la masa molecular para determinar el valor de n. La masa molecular se suele determinar experimentalmente por tres métodos:

- SUSTANCIAS GASEOSAS: Medidas de P, V y T y aplicación de la ecuación general de los gases.
- SUSTANCIAS MOLECULARES LÍQUIDAS O SÓLIDAS: Formación de disolución con un disolvente adecuado y medidas de:
 - Variación de puntos de congelación ó ebullición para aplicar la segunda Ley de Raoult.
 - Medidas de presión osmótica y aplicación de $\pi = \frac{n}{V} \cdot R \cdot T$

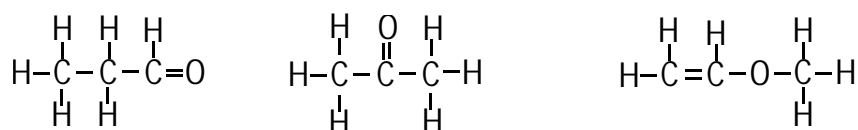
En este caso se prepara una disolución de 0,5 g del compuesto en 10 g de un disolvente (p-diclorobenceno) cuya constante de crioscopia es (en valor absoluto) 7,1. El disolvente puro congela a 53,1 °C y la disolución preparada congela a 47 °C, por lo que la disolución experimenta una variación de temperatura de congelación (en valor absoluto) de 53,1 - 47 °C, es decir:

$$53,1 - 47 = 7,1 \times \frac{0,5}{0,010} \Rightarrow MM(\text{masa molecular}) = 58 \text{ g/mol}$$

$$\text{por tanto: } (12 \times 3 + 1 \times 6 + 16 \times 1) \cdot n = 58 \Rightarrow n = 1$$

FÓRMULA MOLECULAR: C₃H₆O

c) En cuanto a los ISOMEROS ESTRUCTURALES: Hay que ubicar 6 átomos de hidrógeno (cada uno necesita un enlace) y 1 átomo de oxígeno (necesita dos enlaces). Por tanto **habrá que pensar** en estructuras de carbono con 8 enlaces disponibles para ubicar los átomos de H y el átomo de O, y de manera que existan 3 átomos de C con cuatro enlaces ocupados en cada uno. También es posible que el átomo de O sirva de enlace entre dos carbonos (ÉTER), pero en este caso se necesitarían 6 enlaces en lugar de 8, por lo que debe haber un doble enlace entre dos carbonos. Por tanto, las estructuras básicas quedan reducidas a un estructura de propano con dos posibilidades de ubicar 1 átomo de O, por lo que se formaría el PROPANAL o la PROPANONA (ACETONA) y a una estructura de éter donde uno de los radicales es el metil y el otro radical una cadena de dos carbonos con doble enlace (etenil), por tanto el tercer compuesto isómeros será el ETENILMETILÉTER.



No cabe posibilidad de ISÓMEROS ESPACIALES (no hay carbonos asimétricos y el doble enlace existente no admite la diferenciación cis-trans)

En cuanto a los enlaces:

- Todos los enlaces simples de los átomos de C implican un orbital híbrido sp³, por lo que la estructura espacial de todos los átomos de C con simple enlace es TETRAÉDRICA (ángulos de enlaces de 109° aproximadamente).
- En caso de doble enlace, un orbital p queda reservado para el enlace lateral π, disponiendo el carbono, en este caso, de hibridación sp², plana trigonal (120 °).
- Los átomos de H enlazan, mediante su orbital s, con enlace frontal σ a los orbitales híbridos sp³ o sp² del carbono.
- El átomo de oxígeno unido por enlace simple, sufre hibridación sp³, con dos orbitales híbridos llenos (2 electrones en cada uno), por lo que el ángulo de enlace se cierra, debido a la repulsión, en torno a los 105 °.
- El átomo de oxígeno unido con doble enlace utiliza un orbital p para formar el enlace π, por lo que no puede formar hibridación sp³.