

## Propiedades físicas de las disoluciones



Terrón de azúcar disolviéndose en agua. Las propiedades de una disolución son muy diferentes a las de su disolvente.

### Sumario

- 12.1 Tipos de disoluciones
- 12.2 Enfoque molecular del proceso de disolución
- 12.3 Unidades de concentración
- 12.4 Efecto de la temperatura en la solubilidad
- 12.5 Efecto de la presión en la solubilidad de los gases
- 12.6 Propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos
- 12.7 Propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos
- 12.8 Coloides

### Avance del capítulo

- En este capítulo iniciaremos con el examen de los diferentes tipos de disoluciones que se pueden formar a partir de los tres estados de la materia: sólido, líquido y gaseoso. También clasificaremos una disolución como no saturada, saturada y sobresaturada con base en la cantidad de soluto presente. (12.1)
- Después estudiaremos la formación de disoluciones a nivel molecular y observaremos de qué manera las fuerzas intermoleculares afectan la energética del proceso de disolución y la solubilidad. (12.2)
- Estudiaremos los cuatro tipos principales de unidades de concentración: porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad, así como sus interconversiones. (12.3)
- La temperatura en general tiene un efecto importante en la solubilidad de los gases, así como en la de los líquidos y sólidos. (12.4)
- Observaremos que la presión no tiene influencia en la solubilidad de los líquidos y sólidos, pero afecta en gran medida la solubilidad de los gases. La relación cuantitativa entre solubilidad de un gas y la presión está dada por la ley de Henry. (12.5)
- Aprenderemos que las propiedades físicas, como la presión de vapor, el punto de fusión, el punto de ebullición y la presión osmótica de una disolución dependen sólo de la concentración y no de la identidad del soluto presente. Estudiaremos en primer lugar estas propiedades coligativas y sus aplicaciones en las disoluciones de no electrólitos. (12.6)
- Después ampliaremos el estudio hasta las propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos y aprenderemos acerca de la influencia de la formación de un par iónico en las propiedades coligativas. (12.7)
- El capítulo finaliza con un breve análisis de los coloides, los cuales son partículas más grandes que las moléculas individuales que están dispersas en otro medio. (12.8)

La mayor parte de las reacciones químicas ocurren no entre sólidos, líquidos o gases puros, sino entre iones y moléculas disueltos en agua o en otros disolventes. En los capítulos 5 y 11 estudiamos las propiedades de los gases, los líquidos y los sólidos. En este capítulo examinaremos las propiedades de las disoluciones, y enfatizaremos el papel que tienen las fuerzas intermoleculares en la solubilidad y en otras propiedades físicas de las disoluciones.

## 12.1 Tipos de disoluciones

En la sección 4.1 establecimos que una disolución es una mezcla homogénea de dos o más sustancias. Debido a que esta definición no restringe, en modo alguno, la naturaleza de las sustancias implicadas, se distinguen seis tipos de disoluciones, dependiendo del estado físico original (sólido, líquido o gaseoso) de los componentes. En la tabla 12.1 se presentan ejemplos de cada uno de estos tipos.

En este capítulo estudiaremos las disoluciones, que incluyen por lo menos un componente líquido, es decir, disoluciones gas-líquido, líquido-líquido y sólido-líquido. Quizá no sorprenda demasiado que el disolvente líquido en la mayor parte de las disoluciones que estudiaremos sea el agua.

Los químicos también diferencian las disoluciones por su capacidad para disolver un soluto. Una **disolución saturada** contiene la máxima cantidad de un soluto que se disuelve en un disolvente en particular, a una temperatura específica. Una **disolución no saturada** contiene menor cantidad de soluto que la que es capaz de disolver. Un tercer tipo, una **disolución sobresaturada**, contiene más soluto que el que puede haber en una disolución saturada. Las disoluciones sobresaturadas no son muy estables. Con el tiempo, una parte del soluto se separa de la disolución sobresaturada en forma de cristales. La **cristalización** es el proceso en el cual un soluto disuelto se separa de la disolución y forma cristales (figura 12.1). Observe que tanto la precipitación como la cristalización describen

**Tabla 12.1** Tipos de disoluciones

Componente 1	Componente 2	Estado de la disolución resultante	Ejemplos
Gas	Gas	Gas	Aire
Gas	Líquido	Líquido	Agua gaseosa (CO <sub>2</sub> en agua)
Gas	Sólido	Sólido	H <sub>2</sub> gaseoso en paladio
Líquido	Líquido	Líquido	Etanol en agua
Sólido	Líquido	Líquido	NaCl en agua
Sólido	Sólido	Sólido	Latón (Cu/Zn), soldadura (Sn/Pb)



**Figura 12.1** Cuando se siembra un pequeño cristal a una disolución sobresaturada de acetato de sodio (izquierda), se forman rápidamente cristales de acetato de sodio.

la separación de un exceso de la sustancia sólida a partir de la disolución sobresaturada. Sin embargo, los sólidos que se forman durante estos dos procesos tienen apariencia diferente. En general pensamos que los precipitados están formados por partículas pequeñas, en tanto que los cristales pueden ser grandes y bien formados.

## 12.2 Enfoque molecular del proceso de disolución

En la sección 6.6 analizamos el proceso de disolución desde un punto de vista macroscópico.

Las atracciones intermoleculares que mantienen juntas las moléculas en líquidos y sólidos también tienen una función importante en la formación de las disoluciones. Cuando una sustancia (el soluto) se disuelve en otra (el disolvente), las partículas del soluto se dispersan en el disolvente. Las partículas de soluto ocupan lugares que estaban ocupados por las moléculas de disolvente. La facilidad con la que una partícula de soluto reemplaza a una molécula de disolvente depende de la fuerza relativa de tres tipos de interacciones:

- interacción disolvente-disolvente
- interacción soluto-soluto
- interacción disolvente-soluto

Por simplificación, entendemos que el proceso de disolución se lleva a cabo en tres etapas diferentes (figura 12.2). La etapa 1 es la separación de las moléculas del disolvente y la etapa 2 implica la separación de las moléculas del soluto. Estas etapas requieren energía para romper las fuerzas de atracción intermoleculares, como consecuencia, son endotérmicas. En la etapa 3 las moléculas del disolvente y del soluto se mezclan. Este proceso puede ser exotérmico o endotérmico. El calor de disolución  $\Delta H_{\text{disol}}$  está dado por

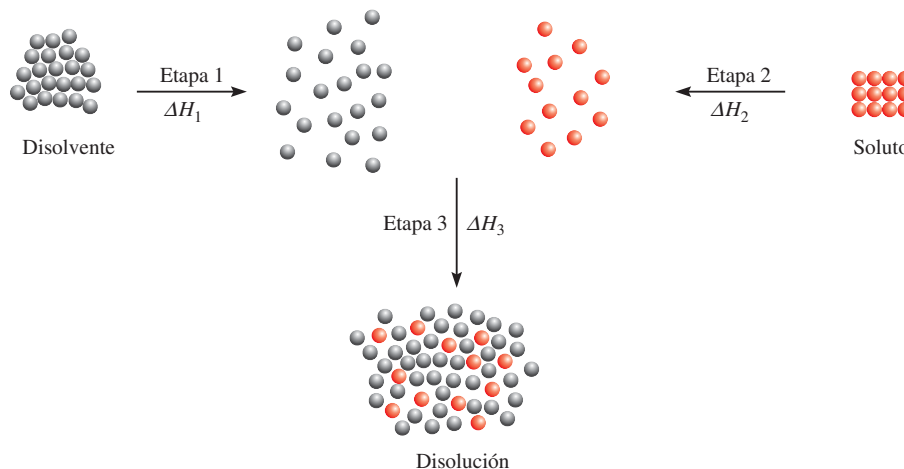
$$\Delta H_{\text{disol}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Esta ecuación es una aplicación de la ley de Hess.

Si la atracción soluto-disolvente es mayor que la atracción disolvente-disolvente y que la atracción soluto-soluto, el proceso de disolución será favorable o exotérmico ( $\Delta H_{\text{disol}} < 0$ ). Si la interacción soluto-disolvente es más débil que las interacciones disolvente-disolvente y soluto-soluto, el proceso de disolución será endotérmico ( $\Delta H_{\text{disol}} > 0$ ).

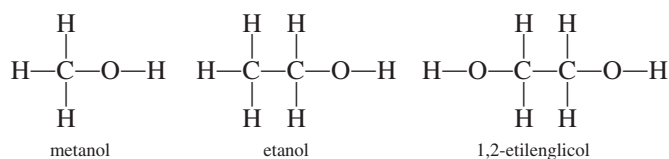
Resulta sorprendente el hecho de que un soluto pueda disolverse en un disolvente si la atracción entre sus propias moléculas es más fuerte que la atracción soluto-disolvente. El proceso de disolución, igual que todos los procesos físicos y químicos, está regido por dos factores. Uno es el factor energético, que determina si un proceso de disolución es exotérmico o endotérmico. El segundo factor se refiere a la tendencia hacia el desorden inherente a todos los procesos naturales. Lo mismo que las cartas de una baraja se mezclan al barajarse, cuando se mezclan las moléculas de soluto y de disolvente para formar una

**Figura 12.2** Enfoque molecular del proceso de disolución, el cual se esquematiza como constituido por tres etapas: primero, las moléculas de disolvente y del soluto están separadas (etapas 1 y 2). Después, las moléculas del disolvente y del soluto se mezclan (etapa 3).



disolución hay un incremento de aleatoriedad o desorden. En estado puro, el disolvente y el soluto poseen cierto grado de orden, que se caracteriza por la disposición más o menos regular de átomos, moléculas o iones en el espacio tridimensional. Gran parte de este orden se destruye cuando el soluto se disuelve en el disolvente (vea la figura 12.2). Por lo tanto, el proceso de disolución es acompañado por aumento del desorden. Este aumento es en el desorden del sistema, lo que favorece la solubilidad de una sustancia, incluso si el proceso de disolución es endotérmico.

La solubilidad es una medida de la cantidad de soluto que se disolverá en cierto disolvente a una temperatura específica. El dicho “lo semejante disuelve a lo semejante” es de gran ayuda para predecir la solubilidad de una sustancia en determinado disolvente. Esta expresión significa que es probable que dos sustancias cuyas fuerzas intermoleculares son del mismo tipo y magnitud sean solubles entre sí. Por ejemplo, tanto el tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) como el benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) son líquidos no polares. Las únicas fuerzas intermoleculares presentes en estas sustancias son las fuerzas de dispersión (vea la sección 11.2). Cuando se mezclan estos dos líquidos, rápidamente se disuelven uno en otro, porque las fuerzas de atracción entre las moléculas de  $\text{CCl}_4$  y de  $\text{C}_6\text{H}_6$  son parecidas en magnitud a las fuerzas que se dan entre las moléculas de  $\text{CCl}_4$  y entre las moléculas de  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Se dice que dos líquidos son *miscibles* si son completamente solubles entre sí en todas proporciones. Los alcoholes, como el metanol, el etanol y el 1,2-etilenglicol son miscibles con agua porque forman enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua:



Cuando el cloruro de sodio se disuelve en agua, los iones se estabilizan en disolución por la hidratación, que implica interacciones ion-dipolo. En general, podemos predecir que los compuestos iónicos serán mucho más solubles en disolventes polares, como agua, amoníaco líquido y fluoruro de hidrógeno líquido, que en disolventes no polares, como benceno y tetracloruro de carbono. Debido a que las moléculas de los disolventes no polares carecen de un momento dipolar, no pueden solvatar los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . (*Solvatación* es el proceso mediante el cual un ion o una molécula se rodea por moléculas del disolvente, distribuidas de una forma específica. Cuando el disolvente es agua, este proceso se llama *hidratación*.) Las interacciones intermoleculares que predominan entre los iones y los compuestos no polares son las interacciones ion-dipolo inducido, que son mucho más débiles que las interacciones ion-dipolo. Como consecuencia, los compuestos iónicos por lo general son muy poco solubles en disolventes no polares.


En el ejemplo 12.1 se muestra cómo predecir la solubilidad a partir del conocimiento de las fuerzas intermoleculares en el soluto y el disolvente.

### Ejemplo 12.1

Prediga las solubilidades relativas en los siguientes casos: *a*) bromo ( $\text{Br}_2$ ) en benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\mu = 0$  D) y en agua ( $\mu = 1.87$  D); *b*) KCl en tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ,  $\mu = 0$  D) y en amoníaco líquido ( $\text{NH}_3$ ,  $\mu = 1.46$  D), *c*) formaldehído ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) en disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ,  $\mu = 0$ ) y en agua.

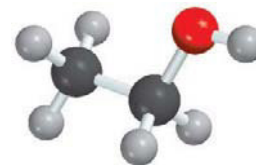
**Estrategia** Para predecir la solubilidad, recuerde: “lo semejante disuelve lo semejante”. Un soluto no polar se disolverá en un disolvente no polar; los compuestos iónicos generalmente se disolverán en disolventes polares debido a la interacción favorable ion-dipolo; los solutos que pueden formar enlaces de hidrógeno con el disolvente tendrán una solubilidad alta en él.

(continúa)

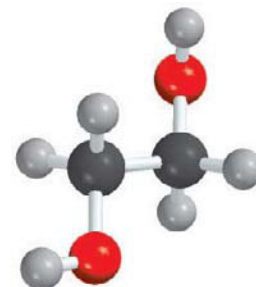
 Animación  
Disolución de un compuesto  
iónico y un covalente



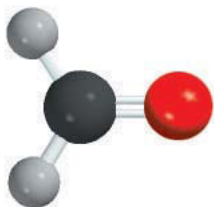
$\text{CH}_3\text{OH}$



$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$

CH<sub>2</sub>O

Problema similar: 12.11.

**Solución** a) El Br<sub>2</sub> es una molécula no polar y, por lo tanto, debe ser más soluble en C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, que es también no polar, que en agua. Las únicas fuerzas intermoleculares entre Br<sub>2</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> son fuerzas de dispersión.

b) KCl es un compuesto iónico. Para disolverlo, los iones individuales K<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> deben estabilizarse mediante interacciones ion-dipolo. Debido a que el CCl<sub>4</sub> no tiene momento dipolar, el KCl debe ser más soluble en NH<sub>3</sub> líquido, una molécula polar con un momento dipolar grande.

c) Debido a que el CH<sub>2</sub>O es una molécula polar y el CS<sub>2</sub> (una molécula lineal) es no polar,

las fuerzas entre las moléculas de CH<sub>2</sub>O y CS<sub>2</sub> son dipolo-dipolo inducido y de dispersión. Por otro lado, el CH<sub>2</sub>O puede formar enlaces de hidrógeno con el agua, de manera que debe ser más soluble en este disolvente.

**Ejercicio de práctica** ¿El yodo (I<sub>2</sub>) es más soluble en agua o en disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>)?

### Revisión de conceptos

¿Cuáles de las siguientes sustancias esperarías que sea más soluble en benceno que en agua: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, HBr, KNO<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>?

## 12.3 Unidades de concentración

El estudio cuantitativo de una disolución requiere que se conozca su *concentración*, es decir, la cantidad de soluto presente en determinada cantidad de una disolución. Los químicos utilizan diferentes unidades de concentración; cada una de ellas tiene ciertas ventajas, así como algunas limitaciones. Examinaremos las cuatro unidades de concentración más comunes: porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad.

### Tipos de unidades de concentración

#### Porcentaje en masa

El *porcentaje en masa* (también llamado *porcentaje en peso* o *peso porcentual*) es la relación de la masa de un soluto en la masa de la disolución, multiplicado por 100%:

$$\text{porcentaje en masa} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de soluto} + \text{masa de disolvente}} \times 100\%$$

o

$$\text{porcentaje en masa} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de la disolución}} \times 100\% \quad (12.1)$$

El porcentaje en masa no tiene unidades porque es una relación de cantidades semejantes.

### Ejemplo 12.2

Una muestra de 0.892 g de cloruro de potasio (KCl) se disuelve en 54.6 g de agua. ¿Cuál es el porcentaje en masa de KCl en la disolución?

**Estrategia** Conocemos la masa de soluto disuelto en cierta cantidad de disolvente. Por lo tanto, podemos calcular el porcentaje en masa de KCl mediante la ecuación (12.1).

**Solución** Escribimos

$$\begin{aligned}\text{porcentaje en masa de KCl} &= \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de la disolución}} \times 100\% \\ &= \frac{0.892 \text{ g}}{0.892 \text{ g} + 54.6 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 1.61\%\end{aligned}$$

**Ejercicio de práctica** Una muestra de 6.44 g de naftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) se disuelve en 80.1 g de benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Calcule el porcentaje en masa de naftaleno en esta disolución.

Problema similar: 12.15.

### Fracción molar ( $X$ )

El concepto de fracción molar lo introdujimos en la sección 5.6. La fracción molar de un componente de una disolución, el componente A, se representa como  $X_A$  y se define como

$$\text{fracción molar del componente A} = X_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{suma de los moles de todos los componentes}}$$

La fracción molar no tiene unidades, debido a que también representa una relación de dos cantidades semejantes.

### Molaridad ( $M$ )

En la sección 4.5 definimos la molaridad como el número de moles de soluto en 1 L de disolución, es decir,

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$$

Por lo tanto, las unidades de la molaridad son moles/L.

### Molalidad ( $m$ )

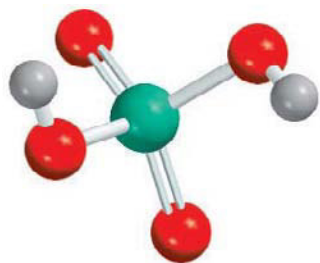
La **molalidad** es el número de moles de soluto disueltos en 1 kg (1 000 g) de un disolvente, es decir,

$$\text{molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}} \quad (12.2)$$

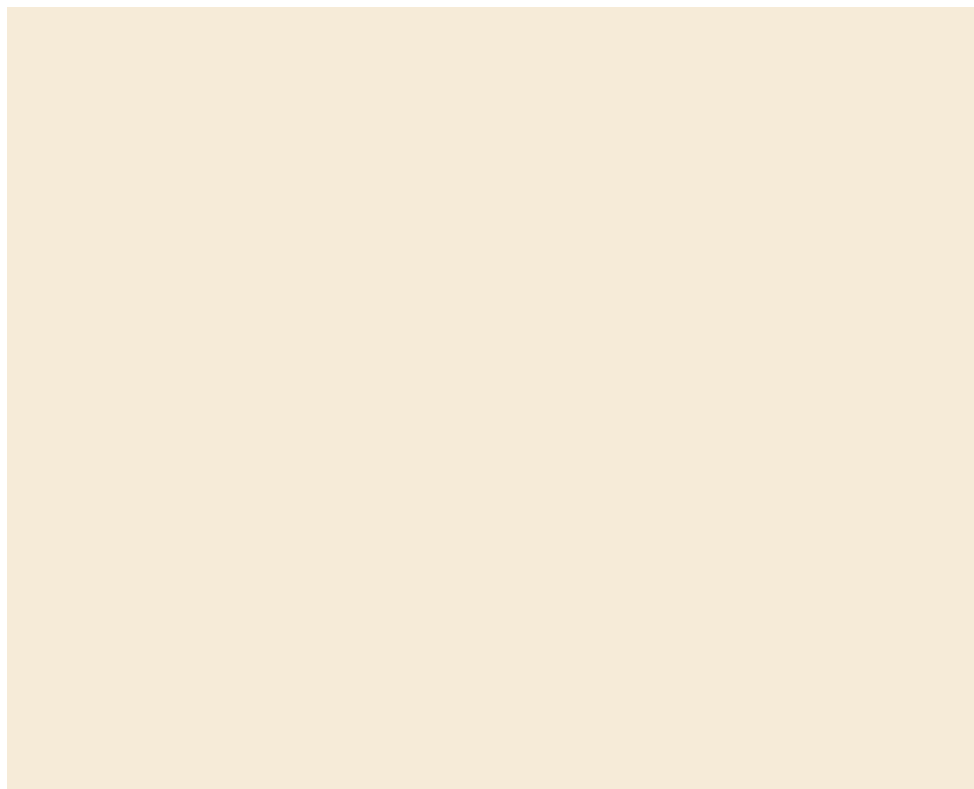
Por ejemplo, para preparar una disolución acuosa de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 1 molal, o 1 *m*, es necesario disolver 1 mol (142.0 g) de la sustancia en 1 000 g (1 kg) de agua. Dependiendo de la naturaleza de la interacción soluto-disolvente, el volumen final de la disolución será mayor o menor que 1 000 mL. También es posible, aunque poco probable, que el volumen final sea igual a 1 000 mL.

Para cálculos que impliquen molaridad, vea los ejemplos 4.7 y 4.8 en la página 146.

El ejemplo 12.3 muestra cómo calcular la molalidad de una disolución.



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



quiere expresar la concentración de una disolución de glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) 0.396 *m* en molaridad. Sabemos que hay 0.396 moles de glucosa en 1 000 g del disolvente y necesitamos determinar el volumen de esta disolución. Primero, calculamos la masa de la disolución a partir de la masa molar de la glucosa:

$$\left(0.396 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 \times \frac{180.2 \text{ g}}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}\right) + 1\,000 \text{ g } H_2O = 1\,071 \text{ g}$$

La siguiente etapa es la determinación experimental de la densidad de la disolución, la cual es de 1.16 g/mL. Ahora podemos expresar el volumen de la disolución, en litros, de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \text{volumen} &= \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} \\ &= \frac{1\,071 \text{ g}}{1.16 \text{ g/mL}} \times \frac{1 \text{ L}}{1\,000 \text{ mL}} \\ &= 0.923 \text{ L} \end{aligned}$$

Por último, la molaridad de la disolución está dada por

$$\begin{aligned} \text{molaridad} &= \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}} \\ &= \frac{0.396 \text{ mol}}{0.923 \text{ L}} \\ &= 0.429 \text{ mol/L} = 0.429 \text{ M} \end{aligned}$$

Como se observa, la densidad de la disolución se utiliza como factor de conversión entre molalidad y molaridad.

En los ejemplos 12.4 y 12.5 se muestra la conversión de unidades de concentración.

### Ejemplo 12.4

La densidad de una disolución acuosa de metanol ( $CH_3OH$ ) 2.45 *M* es de 0.976 g/mL. ¿Cuál es la molalidad de la disolución? La masa molar del metanol es de 32.04 g.

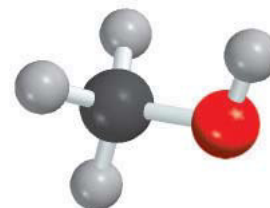
**Estrategia** Para calcular la molalidad, necesitamos conocer el número de moles de metanol y la masa del disolvente en kilogramos. Suponemos que hay 1 L de disolución, así que el número de moles de metanol es de 2.45 moles.

$$m = \frac{\text{moles de soluto}^{\text{conocido}}}{\text{masa de disolvente (kg)}^{\text{se necesita encontrar}}}$$

se desea calcular  $m$

**Solución** El primer paso es calcular la masa de agua en un litro de disolución, mediante el uso de la densidad como factor de conversión. La masa total de 1 L de disolución de metanol 2.45 *M* es

$$1 \text{ L disol} \times \frac{1\,000 \text{ mL disol}}{1 \text{ L disol}} \times \frac{0.976 \text{ g}}{1 \text{ mL disol}} = 976 \text{ g}$$



CH<sub>3</sub>OH

(continúa)



Debido a que esta disolución contiene 2.45 moles de metanol, la cantidad de agua (disolvente) en la disolución es

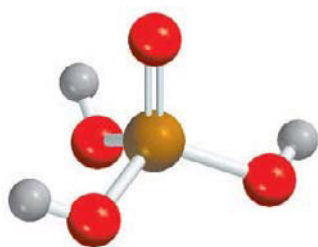
$$\begin{aligned} \text{masa de H}_2\text{O} &= \text{masa de disolución} - \text{masa de soluto} \\ &= 976 \text{ g} - \left( 2.45 \text{ mol CH}_3\text{OH} \times \frac{32.04 \text{ g CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}} \right) \\ &= 898 \text{ g} \end{aligned}$$

La molalidad de la disolución se puede calcular mediante la conversión de 898 g a 0.898 kg:

$$\begin{aligned} \text{molalidad} &= \frac{2.45 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{0.898 \text{ kg H}_2\text{O}} \\ &= 2.73 \text{ m} \end{aligned}$$

Problemas similares: 12.18a), 12.19.

**Ejercicio de práctica** Calcule la molalidad de una disolución de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 5.86 M cuya densidad es de 0.927 g/mL.



H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

### Ejemplo 12.5

Calcule la molalidad de una disolución acuosa de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) a 35.4% (en masa). La masa molar del ácido fosfórico es de 97.99 g.

**Estrategia** Para resolver este tipo de problema conviene suponer que se comienza con 100.0 g de disolución. Si la masa del ácido fosfórico es de 35.4%, o 35.4 g, el porcentaje en masa y la masa de agua deben ser 100.0% - 35.4% = 64.6% o 64.6 g.

**Solución** A partir de la masa molar del ácido fosfórico podemos calcular la molalidad en dos pasos, como se mostró en el ejemplo 12.3. En primer lugar calculamos el número de moles de ácido fosfórico en 35.4 g del ácido

$$\begin{aligned} \text{moles de H}_3\text{PO}_4 &= 35.4 \text{ g H}_3\text{PO}_4 \times \frac{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{97.99 \text{ g H}_3\text{PO}_4} \\ &= 0.361 \text{ mol H}_3\text{PO}_4 \end{aligned}$$

La masa del agua es de 64.6 g, o 0.0646 kg. Por lo tanto, la molalidad está dada por

$$\begin{aligned} \text{molalidad} &= \frac{0.361 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{0.0646 \text{ kg H}_2\text{O}} \\ &= 5.59 \text{ m} \end{aligned}$$

Problema similar: 12.18b).

**Ejercicio de práctica** Calcule la molalidad de una disolución acuosa de cloruro de sodio a 44.6% (en masa).

### Revisión de conceptos

Se prepara una disolución a 20°C y su concentración se expresa en tres unidades diferentes: porcentaje en masa, molalidad y molaridad. Después, la disolución se calienta a 88°C. ¿Cuál de las unidades de concentración cambiará (aumentará o disminuirá)?

## 12.4 Efecto de la temperatura en la solubilidad

Recuerde que la solubilidad se define como la máxima cantidad de un soluto que se puede disolver en determinada cantidad de un disolvente a una *temperatura específica*. La temperatura afecta la solubilidad de la mayor parte de las sustancias. En esta sección analizaremos el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de sólidos y gases.

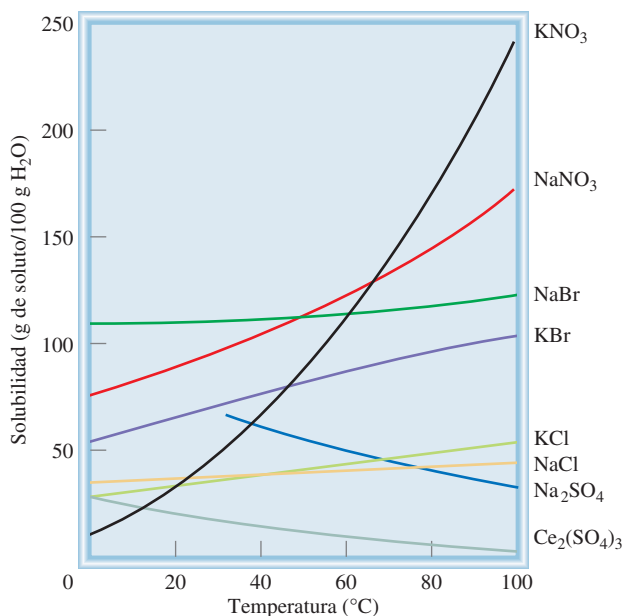
### Solubilidad de los sólidos y la temperatura

En la figura 12.3 se muestra la dependencia de la solubilidad de algunos compuestos iónicos en agua con respecto de la temperatura. En la mayor parte de los casos, aunque no en todos, la solubilidad de una sustancia sólida aumenta con la temperatura. Sin embargo, no hay una correlación clara entre el signo de  $\Delta H_{\text{disol}}$  y la variación de la solubilidad con respecto de la temperatura. Por ejemplo, el proceso de disolución del  $\text{CaCl}_2$  es exotérmico y el del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es endotérmico. Pero la solubilidad de ambos compuestos aumenta al incrementarse la temperatura. En general, el efecto de la temperatura sobre la solubilidad debe determinarse en forma experimental.

### Cristalización fraccionada

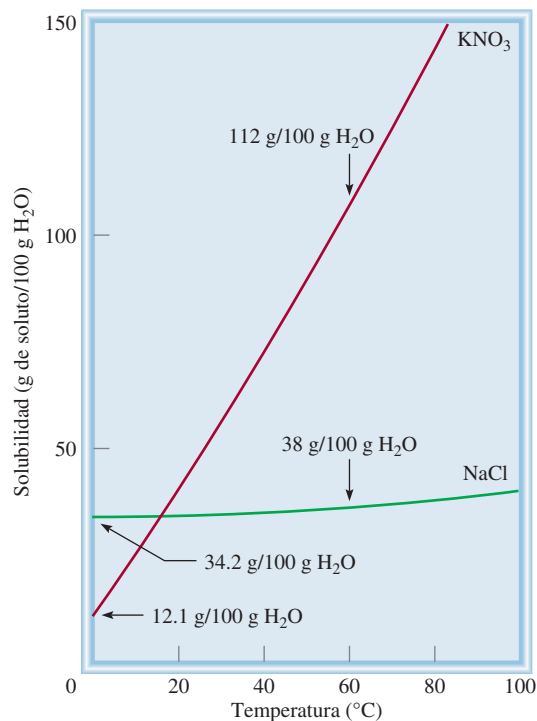
La dependencia de la solubilidad de un sólido respecto de la temperatura varía de manera considerable, como se muestra en la figura 12.3. Por ejemplo, la solubilidad de  $\text{NaNO}_3$  aumenta rápidamente con la temperatura, en tanto que la de  $\text{NaCl}$  casi no cambia. Esta gran variación proporciona una forma para obtener sustancias puras a partir de mezclas. La **cristalización fraccionada** es la *separación de una mezcla de sustancias en sus componentes puros con base en sus diferentes solubilidades*.

Suponga que tenemos una muestra de 90 g de  $\text{KNO}_3$  contaminada con 10 g de  $\text{NaCl}$ . Para purificar el  $\text{KNO}_3$ , la mezcla se disuelve en 100 mL de agua a  $60^\circ\text{C}$  y entonces la disolución se enfría de manera gradual hasta  $0^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, las solubilidades de  $\text{KNO}_3$  y de  $\text{NaCl}$  son de 12.1 g/100 g de  $\text{H}_2\text{O}$  y 34.2 g/100 g de  $\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente. Así, se separarán de la disolución (90 – 12) g, o 78 g de  $\text{KNO}_3$ , pero todo el  $\text{NaCl}$  permanecerá disuelto (figura 12.4). De esta forma, obtenemos alrededor de 90% de la cantidad original de  $\text{KNO}_3$  en forma pura. Los cristales de  $\text{KNO}_3$  se pueden separar de la disolución mediante filtración.



**Figura 12.3** Dependencia de la solubilidad de algunos compuestos iónicos en agua, con respecto de la temperatura.

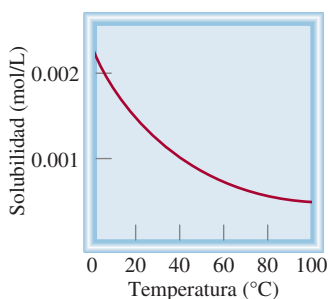
**Figura 12.4** Solubilidades del  $\text{KNO}_3$  y el  $\text{NaCl}$  a  $0^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ . La diferencia de su dependencia respecto de la temperatura permite aislar uno de estos compuestos de una disolución que los contiene a ambos, mediante la cristalización fraccionada.



Muchos de los compuestos sólidos, inorgánicos y orgánicos, que se utilizan en el laboratorio se purifican mediante la cristalización fraccionada. Por lo general el método funciona mejor si el compuesto que se va a purificar tiene una curva de solubilidad con una gran pendiente, es decir, si es mucho más soluble a altas temperaturas que a temperaturas bajas. De otra manera, una gran parte del compuesto permanecerá disuelto a medida que se enfría la disolución. La cristalización fraccionada también funciona bien si la cantidad de impurezas en la disolución es relativamente pequeña.

### Revisión de conceptos

Por medio de la figura 12.3 clasifique las sales de potasio en orden creciente de solubilidad a  $40^\circ\text{C}$ .



**Figura 12.5** Dependencia de la solubilidad del  $\text{O}_2$  gaseoso en agua con respecto de la temperatura. Observe que la solubilidad disminuye con el incremento en la temperatura. La presión del gas sobre la disolución es de 1 atm.

### La solubilidad de los gases y la temperatura

La solubilidad de los gases en agua por lo general disminuye al aumentar la temperatura (figura 12.5). Cuando se calienta agua en un recipiente, se pueden ver las burbujas de aire que se forman en las paredes del recipiente antes de que hierva el agua. A medida que aumenta la temperatura, las moléculas de aire disueltas "salen" de la disolución incluso antes de que el agua misma hierva.

La disminución de la solubilidad del oxígeno molecular en agua caliente tiene una relación directa con la *contaminación térmica*, es decir, el aumento de la temperatura del ambiente (en particular, acuífero) a temperaturas que resultan dañinas para los seres que lo habitan. Se calcula que cada año se utilizan en Estados Unidos alrededor de  $1 \cdot 10^{14}$  galones de agua para enfriamiento industrial, principalmente en la producción de energía eléctrica y nuclear. Este proceso calienta el agua que regresa a los ríos y lagos, de donde se tomó. Los ecologistas están muy preocupados por el efecto de la contaminación térmica en la vida acuática. Los peces, igual que otros animales de sangre fría, tienen mucha mayor dificultad que los humanos para adaptarse a las rápidas fluctuaciones de la temperatura del medio ambiente. Un aumento de la temperatura del agua acelera la velocidad de su metabolismo, que por lo general se duplica por cada incremento de  $10^\circ\text{C}$ . La ace-

lización del metabolismo aumenta la necesidad de oxígeno de los peces al mismo tiempo que disminuye el suministro de oxígeno debido a su menor solubilidad en agua caliente. Es preciso encontrar métodos eficaces para el enfriamiento de las plantas generadoras de energía que causen el menor daño al medio ambiente biológico.

Por otra parte, el conocimiento de la variación de la solubilidad de los gases con la temperatura sirve de ayuda en la práctica de un deporte popular como la pesca. Durante un caluroso día de verano, un pescador con experiencia escoge una zona profunda en el río o lago para atrapar a su presa. Debido a que el contenido de oxígeno es mayor en las regiones más profundas, que además son las más frías, la mayoría de los peces se encontrarán allí.

## 12.5 Efecto de la presión en la solubilidad de los gases

Para todos los propósitos prácticos, la presión externa no tiene influencia sobre la solubilidad de líquidos y sólidos, pero afecta enormemente la solubilidad de los gases. La relación cuantitativa entre la solubilidad de los gases y la presión está dada por la **ley de Henry**,<sup>1</sup> que establece que *la solubilidad de un gas en un líquido es proporcional a la presión del gas sobre la disolución*:

$$c \propto P$$

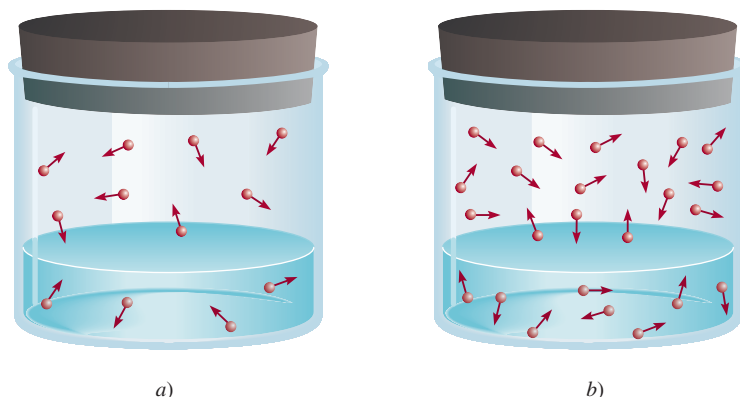
$$c = kP \quad (12.3)$$

Aquí,  $c$  es la concentración molar (mol/L) del gas disuelto;  $P$  es la presión (en atmósferas) del gas sobre la disolución y, para un gas determinado,  $k$  es una constante que sólo depende de la temperatura. Las unidades de la constante  $k$  son mol/L · atm. Como puede observar, cuando la presión del gas es de 1 atm,  $c$  es numéricamente igual a  $k$ . Si hay varios gases presentes,  $P$  es la presión parcial.

Cada gas tiene un diferente valor de  $k$  a una temperatura determinada.

La ley de Henry se entiende cualitativamente en términos de la teoría cinética molecular. La cantidad de un gas que se disolverá en un disolvente depende de la frecuencia de colisión de las moléculas del gas contra la superficie del líquido y que queden atrapadas en la fase condensada. Suponga que tenemos un gas en equilibrio dinámico con una disolución [figura 12.6a)]. En cada instante, el número de moléculas de gas que entran a la disolución es igual al número de moléculas disueltas que pasan a la fase gaseosa. Si la

<sup>1</sup> William Henry (1775-1836). Químico inglés. La principal contribución de Henry a la ciencia fue la formulación de la ley que describe la solubilidad de los gases, y que ahora lleva su nombre.



**Figura 12.6** Interpretación molecular de la ley de Henry. Cuando la presión parcial del gas sobre la disolución se incrementa de a) a b), la concentración del gas disuelto también aumenta de acuerdo con la ecuación (12.3).



Efervescencia de una bebida gaseosa. La botella se agitó antes de abrirse para ejemplificar el escape de  $\text{CO}_2$ .

presión parcial del gas es mayor [figura 12.6*b*], se disolverán más moléculas en el líquido porque hay más moléculas que chocan con la superficie de éste. Este proceso continúa hasta que la concentración de la disolución es de nuevo tal que el número de moléculas que salen de la disolución por segundo es igual al número de las que entran a ella. Debido al aumento de la concentración de moléculas, tanto en la fase gaseosa como en la disolución, este número es mayor en *b*) que en *a*), donde la presión parcial es menor.

Una demostración práctica de la ley de Henry es la efervescencia que se produce cuando se abre una botella de bebida gaseosa. Antes de sellar la botella con la bebida, se somete a presión con una mezcla de aire y  $\text{CO}_2$  saturada con vapor de agua. Debido a la alta presión parcial del  $\text{CO}_2$  en la mezcla gaseosa, la cantidad de este gas que se disuelve en la bebida es mucho mayor que la que se disolvería en condiciones atmosféricas normales. Cuando se destapa la botella escapan los gases hasta que la presión de la botella iguala a la presión atmosférica y la cantidad de  $\text{CO}_2$  que permanece en la bebida es determinada sólo por la presión parcial atmosférica normal del  $\text{CO}_2$ , que es de 0.0003 atm. El exceso de  $\text{CO}_2$  disuelto sale de la disolución, causando la efervescencia.

En el ejemplo 12.6 se aplica la ley de Henry al nitrógeno gaseoso.

### Ejemplo 12.6

La solubilidad del nitrógeno gaseoso en agua a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm es de  $6.8 \times 10^{-4}$  mol/L. ¿Cuál es la concentración (en molaridad) del nitrógeno disuelto en agua bajo condiciones atmosféricas? La presión parcial del nitrógeno gaseoso en la atmósfera es de 0.78 atm.

**Estrategia** La solubilidad dada permite calcular la constante de la ley de Henry ( $k$ ), la cual se puede utilizar para determinar la concentración de la disolución.

**Solución** El primer paso consiste en calcular el valor de  $k$  en la ecuación (12.3)

$$\begin{aligned} c &= kP \\ 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} &= k (1 \text{ atm}) \\ k &= 6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm} \end{aligned}$$

Por lo tanto, la solubilidad del nitrógeno gaseoso en agua es

$$\begin{aligned} c &= (6.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{atm})(0.78 \text{ atm}) \\ &= 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \\ &= 5.3 \times 10^{-4} M \end{aligned}$$

La disminución de la solubilidad es resultado del descenso de la presión de 1 atm a 0.78 atm.

**Verificación** La proporción de las concentraciones  $[(5.3 \times 10^{-4} M)/(6.8 \times 10^{-4} M) = 0.78]$  debe ser igual a la proporción de las presiones  $(0.78 \text{ atm}/1.0 \text{ atm} = 0.78)$ .

**Ejercicio de práctica** Calcule la concentración molar del oxígeno en agua a  $25^\circ\text{C}$  para una presión parcial de 0.22 atm. La constante de la ley de Henry para el oxígeno es de  $1.3 \times 10^{-3}$  mol/L  $\cdot$  atm.

Problema similar: 12.37.

La mayor parte de los gases obedecen la ley de Henry, pero hay algunas excepciones importantes. Por ejemplo, si el gas disuelto *reacciona* con el agua, su solubilidad será mayor. La solubilidad del amoníaco es mucho mayor que la esperada debido a la reacción



El dióxido de carbono también reacciona con el agua como sigue:



## El lago asesino

**E**l desastre ocurrió muy rápido y sin aviso. El 21 de agosto de 1986, en Camerún, un pequeño país en la costa oeste de África, el lago Nyos arrojó de manera repentina una densa nube de dióxido de carbono que llegó rápidamente al valle, donde asfixió a alrededor de 1 700 personas y a muchos animales.

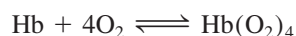
¿Cómo sucedió esta tragedia? El lago Nyos está estratificado en capas que no se mezclan. Hay una barrera que separa el agua potable de la superficie y el de la parte del fondo, formada por una densa disolución que contiene minerales y gases disueltos, entre los que se encuentra el  $\text{CO}_2$ . El  $\text{CO}_2$  gaseoso proviene de manantiales de aguas carbonatadas del subsuelo que llegan, por percolación, al fondo del lago formado en un volcán. Como la presión del agua es mayor en el fondo del lago, la concentración de  $\text{CO}_2$  se acumula en forma gradual hasta un nivel peligroso, de acuerdo con la ley de Henry. No se conoce con exactitud qué provocó la liberación del  $\text{CO}_2$ , pero se cree que un terremoto, algún deslizamiento de tierra o incluso los fuertes vientos pudieron haber alterado el delicado equilibrio del lago, generando olas que mezclaron las capas de agua. Cuando el agua del fondo emergió, el  $\text{CO}_2$  disuelto se separó de la disolución, como sucede cuando se destapa una botella de bebida gaseosa. Como el  $\text{CO}_2$  es más pesado que el aire, viaja cerca del suelo y por ello literalmente extinguió un pueblo que se encontraba a 15 millas de distancia.

Actualmente, a más de 25 años del accidente, los científicos están preocupados porque consideran que la concentración de  $\text{CO}_2$  en el fondo del lago Nyos poco a poco está alcanzando otra vez el nivel de saturación. A fin de evitar la repetición de la tragedia se ha probado bombear el agua del fondo para liberar el  $\text{CO}_2$  disuelto, pero este método, además de resultar muy costoso, ha generado controversias, ya que al alterar las aguas cercanas al fondo se podría provocar una liberación incontrolable de  $\text{CO}_2$  hacia la superficie. Mientras tanto, esta bomba de tiempo de la naturaleza sigue su marcha.



Las aguas profundas del lago Nyoos se bombean hacia la superficie para extraer el  $\text{CO}_2$  gaseoso disuelto.

Otro ejemplo interesante es la disolución de oxígeno molecular en la sangre. Normalmente, el oxígeno gaseoso es sólo un poco soluble en agua (vea el ejercicio del ejemplo 12.6). Sin embargo, su solubilidad en la sangre aumenta en gran proporción debido al alto contenido de moléculas de hemoglobina (Hb) en ella. Cada molécula de hemoglobina puede unirse a cuatro moléculas de oxígeno que, finalmente, son liberadas en los tejidos para su utilización en el metabolismo:



Éste es el proceso que explica la gran solubilidad del oxígeno molecular en la sangre.

En la sección “Química en acción” anterior se explica un desastre natural mediante la ley de Henry.

### Revisión de conceptos

¿Cuál de los siguientes gases tiene la mayor constante de la ley de Henry en agua a 25°C: CH<sub>4</sub>, Ne, HCl, H<sub>2</sub>?

## 12.6 Propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos

Las **propiedades coligativas** (o propiedades colectivas) son propiedades que *dependen sólo del número de partículas de soluto en la disolución y no de la naturaleza de las partículas del soluto*. Todas estas propiedades tienen un mismo origen, todas dependen del número de partículas de soluto presentes, independientemente de que sean átomos, iones o moléculas. Las propiedades coligativas son la disminución de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelación y la presión osmótica. Para el estudio de las propiedades coligativas de disoluciones de no electrólitos es importante recordar que se está hablando de disoluciones relativamente diluidas, es decir, disoluciones cuyas concentraciones son  $\leq 0.2 M$ .

### Disminución de la presión de vapor

Si un soluto es **no volátil** (es decir, *no tiene una presión de vapor que se pueda medir*), la presión de vapor de sus disoluciones siempre es menor que la del disolvente puro. Así, la relación entre la presión de vapor de la disolución y la presión de vapor del disolvente puro depende de la concentración del soluto en la disolución. Esta relación se expresa por la **ley de Raoult**,<sup>2</sup> que establece que *la presión parcial de un disolvente en una disolución,  $P_1$ , está dada por la presión de vapor del disolvente puro,  $P_1^\circ$ , multiplicada por la fracción molar del disolvente en la disolución,  $X_1$* :

$$P_1 = X_1 P_1^\circ \quad (12.4)$$

En una disolución que contenga sólo un soluto,  $X_1 = 1 - X_2$ , donde  $X_2$  es la fracción molar del soluto. Por lo tanto, la ecuación (12.4) se puede reescribir como

$$P_1 = (1 - X_2) P_1^\circ$$

o

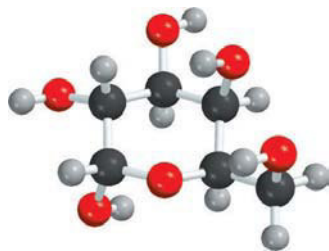
$$P_1 = P_1^\circ - X_2 P_1^\circ$$

así que

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P = X_2 P_1^\circ \quad (12.5)$$

Observamos que la disminución de la presión de vapor,  $\Delta P$ , es directamente proporcional a la concentración del soluto (medida en fracción molar).

El ejemplo 12.7 muestra una aplicación de la ley de Raoult [ecuación (12.5)].



C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>

### Ejemplo 12.7

Calcule la presión de vapor de una disolución preparada al disolver 218 g de glucosa (masa molar = 180.2 g/mol) en 460 mL de agua a 30°C. ¿Cuál es la disminución en la presión de vapor? La presión de vapor del agua pura a 30°C está dada en la tabla 5.3 (p. 199). Suponga que la densidad de la disolución es de 1.00 g/mL.

<sup>2</sup> François Marie Raoult (1830-1901). Químico francés. El trabajo de Raoult se basó principalmente en las propiedades de las disoluciones y en la electroquímica.

Para repasar el concepto de "presión de vapor" en el equilibrio y su aplicación a líquidos puros, vea la sección 11.8.

**Estrategia** Necesitamos la ley de Raoult [ecuación (12.4)] para determinar la presión de vapor de una disolución. Observe que la glucosa es un soluto no volátil.

**Solución** La presión de vapor de una disolución ( $P_1$ ) es

$$P_1 = X_1 P_1^{\circ}$$

se desea calcular
se necesita encontrar
se conoce

Primero calculamos el número de moles de glucosa y de agua en la disolución

$$n_1(\text{agua}) = 460 \text{ mL} \times \frac{1.00 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol}}{18.02 \text{ g}} = 25.5 \text{ mol}$$

$$n_2(\text{glucosa}) = 218 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{180.2 \text{ g}} = 1.21 \text{ mol}$$

La fracción molar del agua,  $X_1$ , está dada por

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{n_1}{n_1 + n_2} \\ &= \frac{25.5 \text{ mol}}{25.5 \text{ mol} + 1.21 \text{ mol}} = 0.955 \end{aligned}$$

Como se observa en la tabla 5.3, sabemos que la presión de vapor del agua a 30°C es de 31.82 mmHg. Por lo tanto, la presión de vapor de la disolución de glucosa es

$$\begin{aligned} P_1 &= 0.955 \times 31.82 \text{ mmHg} \\ &= 30.4 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

Por último, la disminución de la presión de vapor es de (31.82 – 30.4) mmHg, o 1.4 mmHg.

**Verificación** También podemos calcular la disminución de la presión de vapor mediante la ecuación (12.5). Debido a que la fracción molar de la glucosa es de (1 – 0.955) o 0.045, la disminución de la presión de vapor está dada por (0.045)(31.82 mmHg) o 1.4 mmHg.

**Ejercicio de práctica** Calcule la presión de vapor de una disolución preparada al disolver 82.4 g de urea (masa molar = 60.06 g/mol) en 212 mL de agua a 35°C. ¿Cuál es la disminución de la presión de vapor?

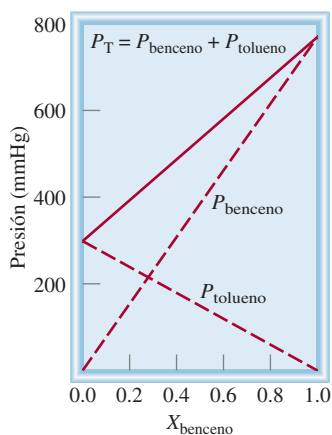
Problemas similares: 12.49, 12.50.

¿Por qué la presión de vapor de una disolución es menor que la del disolvente puro? Como se mencionó en la sección 12.2, una fuerza motriz de los procesos físicos y químicos es el incremento en el desorden; a mayor desorden más favorable el proceso. La evaporación aumenta el desorden de un sistema porque las moléculas en el vapor no están muy cercanas y, por lo tanto, tienen menos orden que las de un líquido. Como en una disolución hay más desorden que en un disolvente puro, la diferencia en el desorden entre una disolución y su vapor es menor que la que hay entre un disolvente puro y su vapor. Así, las moléculas del disolvente tienen menor tendencia a abandonar la disolución que a abandonar el disolvente puro, para convertirse en vapor, y la presión de vapor de una disolución es menor que la del disolvente.

Si ambos componentes de una disolución son **volátiles** (es decir, tienen presiones de vapor que se pueden medir), la presión de vapor de la disolución es la suma de las presiones parciales individuales. La ley de Raoult también se cumple en este caso:

$$\begin{aligned} P_A &= X_A P_A^{\circ} \\ P_B &= X_B P_B^{\circ} \end{aligned}$$





**Figura 12.7** Dependencia de las presiones parciales del benceno y del tolueno respecto de sus fracciones molares en una disolución de benceno-tolueno ( $X_{\text{tolueno}} = 1 - X_{\text{benceno}}$ ) a  $80^\circ\text{C}$ . Se dice que esta disolución es ideal debido a que las presiones de vapor obedecen a la ley de Raoult.

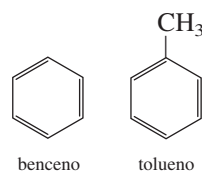
donde  $P_A$  y  $P_B$  son las presiones parciales de los componentes A y B de la disolución;  $P_A^\circ$  y  $P_B^\circ$  son las presiones de vapor de las sustancias puras y  $X_A$  y  $X_B$  son sus fracciones molares. La presión total está dada por la ley de Dalton de las presiones parciales (vea la sección 5.6):

$$P_T = P_A + P_B$$

o

$$P_T = X_A P_A^\circ + X_B P_B^\circ$$

Por ejemplo, el benceno y el tolueno son volátiles, tienen estructuras similares y, por lo tanto, fuerzas intermoleculares semejantes:



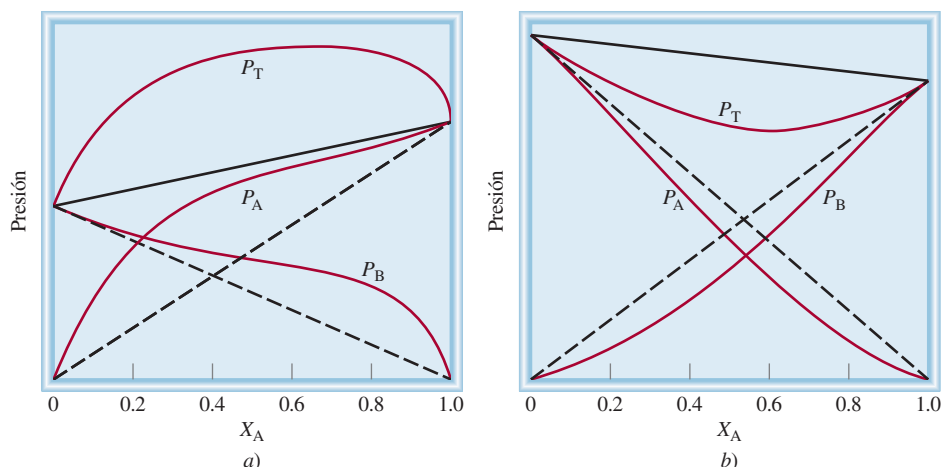
En una disolución de benceno y tolueno, la presión de vapor de cada componente obedece la ley de Raoult. En la figura 12.7 se muestra la dependencia de la presión de vapor total ( $P_T$ ) en una disolución de benceno-tolueno con la composición de la disolución. Observe que sólo necesitamos expresar la composición de la disolución en términos de la fracción molar de uno de los componentes. Para cada valor de  $X_{\text{benceno}}$ , la fracción molar del tolueno,  $X_{\text{tolueno}}$ , está dada por  $(1 - X_{\text{benceno}})$ . La disolución de benceno-tolueno constituye uno de los pocos ejemplos de una **disolución ideal**, que es cualquier disolución que obedece la *ley de Raoult*. Una característica de una disolución ideal es que el calor de disolución,  $\Delta H_{\text{disol}}$ , es cero.

La mayor parte de las disoluciones no se comporta de manera ideal en este aspecto. Se consideran los siguientes dos casos, al designar dos sustancias volátiles como A y B:

**Caso 1:** Si las fuerzas intermoleculares entre las moléculas A y B son más débiles que las fuerzas entre las moléculas de A y las fuerzas entre las moléculas de B, entonces estas moléculas tienen mayor tendencia a abandonar la disolución que en el caso de una disolución ideal. Como consecuencia, la presión de vapor de la disolución es mayor que la suma de las presiones de vapor predicha por la ley de Raoult para la misma concentración. Este comportamiento da lugar a una **desviación positiva** [figura 12.8a]. En este caso, el calor de disolución es positivo (es decir, el proceso de mezclado es endotérmico).

**Caso 2:** Si las moléculas de A atraen las moléculas de B con más fuerza que las de su misma clase, la presión de vapor de la disolución es menor que la suma de las presio-

**Figura 12.8** Disoluciones no ideales. a) La desviación positiva se presenta cuando  $P_T$  es mayor que la presión que predice la ley de Raoult (la línea negra sólida). b) Desviación negativa. En este caso  $P_T$  es menor que la presión que predice la ley de Raoult (línea negra sólida).



nes parciales predicha por la ley de Raoult. Esto representa una *desviación negativa* [figura 12.8b)]. En este caso, el calor de disolución es negativo (es decir, el proceso de mezclado es exotérmico).

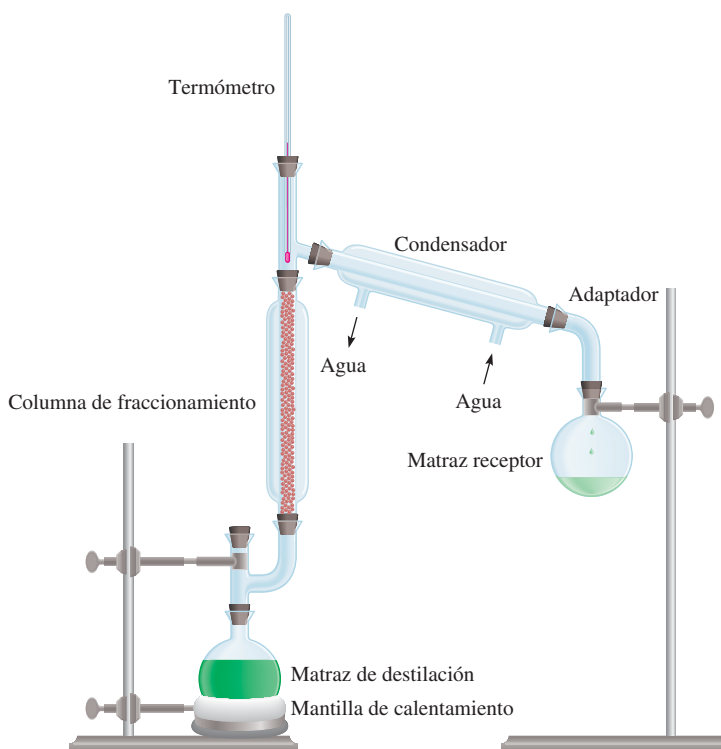
### Revisión de conceptos

Una disolución contiene cantidades molares iguales de los líquidos A y B. Las presiones de vapor de A puro y de B puro son 120 mmHg y 180 mmHg, respectivamente, a cierta temperatura. Si la presión de vapor de la disolución es de 164 mmHg, ¿qué puede usted deducir acerca de las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de A y B en comparación con las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de A y entre las moléculas de B?

### Destilación fraccionada

La presión de vapor de una disolución tiene relación directa con la *destilación fraccionada*, *procedimiento de separación de los componentes líquidos de una disolución que se basa en la diferencia en sus puntos de ebullición*. La destilación fraccionada es, en cierta forma, análoga a la cristalización fraccionada. Suponga que deseamos separar un *sistema binario* (un sistema con dos componentes), por ejemplo, benceno-tolueno. Tanto el benceno como el tolueno son relativamente volátiles, a pesar de que sus puntos de ebullición son muy diferentes (80.1°C y 110.6°C, respectivamente). Cuando hervimos una disolución que contiene estas dos sustancias, el vapor formado es algo más rico en el componente más volátil, el benceno. Si el vapor se condensa en un recipiente distinto y se hierve de nuevo el líquido, en la fase de vapor se obtendrá una mayor concentración de benceno. Si se repite este proceso muchas veces, es posible separar por completo el benceno del tolueno.

En la práctica, los químicos utilizan un aparato como el que se muestra en la figura 12.9 para separar líquidos volátiles. El matraz de fondo redondo que contiene la disolución



**Figura 12.9** Aparato para destilación fraccionada en pequeña escala. La columna de fraccionamiento está empacada con pequeñas esferas de vidrio. Cuanto más larga sea la columna de fraccionamiento, más completa será la separación de los líquidos volátiles.

de benceno y tolueno se conecta con una columna larga, empacada con pequeñas esferas de vidrio. Cuando la disolución hierve, el vapor se condensa en las esferas de la parte inferior de la columna y el líquido regresa al matraz de destilación. A medida que transcurre el tiempo, las esferas se calientan, lo que permite que el vapor ascienda lentamente. En esencia, el material de empaque hace que la mezcla benceno-tolueno esté sujeta, de manera continua, a numerosas etapas de evaporación-condensación. En cada etapa, la composición de vapor dentro de la columna se enriquece con el componente más volátil, el de menor punto de ebullición (en este caso, el benceno). El vapor que alcanza la parte superior de la columna es, en esencia, benceno puro, el cual se condensa y se colecta en un matraz receptor.

La destilación fraccionada es tan importante en la industria como en el laboratorio. La industria del petróleo emplea la destilación fraccionada en gran escala para separar los componentes del petróleo crudo. En el capítulo 24 se abundará sobre este proceso.

### Elevación del punto de ebullición

El punto de ebullición de una disolución es la temperatura a la cual su vapor de presión iguala a la presión atmosférica externa (vea la sección 11.8). Debido a que la presencia de un soluto no volátil disminuye la presión de vapor de una disolución, también debe afectar el punto de ebullición de la misma. En la figura 12.10 se presenta el diagrama de fases del agua y los cambios que ocurren en una disolución acuosa. Debido a que a cualquier temperatura la presión de vapor de la disolución es menor que la del disolvente puro, independientemente de la temperatura, la curva líquido-vapor para la disolución siempre está por debajo de la del disolvente puro. Como consecuencia, la intersección de la curva punteada líquido-vapor y la línea horizontal que marca  $P = 1$  atm ocurre a una temperatura *mayor* que el punto de ebullición normal del disolvente puro. Este análisis gráfico muestra que el punto de ebullición de la disolución es mayor que el del agua. La **elevación del punto de ebullición** ( $\Delta T_b$ ) se define como *el punto de ebullición de la disolución ( $T_b$ ) menos el punto de ebullición del disolvente puro ( $T_b^\circ$ )*:

$$\Delta T_b = T_b - T_b^\circ$$

Debido a que  $T_b > T_b^\circ$ ,  $\Delta T_b$  es una cantidad positiva.

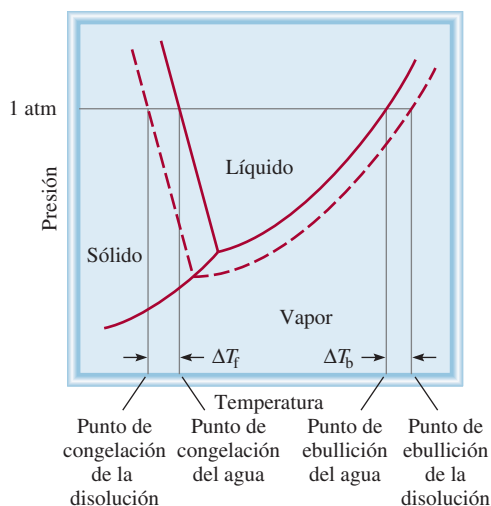
El valor de  $\Delta T_b$  es proporcional a la disminución de la presión de vapor y también es proporcional a la concentración (molalidad) de la disolución. Es decir

$$\Delta T_b \propto m$$

$$\Delta T_b = K_b m \quad (12.6)$$

En el cálculo del nuevo punto de ebullición, añada  $\Delta T_b$  al punto de ebullición normal del solvente.

**Figura 12.10** Diagrama de fases que ilustra la elevación del punto de presión y la disminución del punto de congelación de disoluciones acuosas. Las curvas punteadas pertenecen a la disolución y las líneas sólidas al disolvente puro. Como se puede observar, el punto de ebullición de la disolución es más alto que el del agua, y el punto de congelación de la disolución es más bajo que el del agua.



**Tabla 12.2** Constantes molales de elevación del punto de ebullición y de disminución del punto de congelación de varios líquidos comunes

Disolvente	Punto de congelación normal (°C)*	$K_f$ (°C/m)	Punto de ebullición normal (°C)*	$K_b$ (°C/m)
Agua	0	1.86	100	0.52
Benceno	5.5	5.12	80.1	2.53
Etanol	-117.3	1.99	78.4	1.22
Ácido acético	16.6	3.90	117.9	2.93
Ciclohexano	6.6	20.0	80.7	2.79

\* Medido a 1 atm.

donde  $m$  es la molalidad de la disolución y  $K_b$  es la *constante molal de elevación del punto de ebullición*. Las unidades de  $K_b$  son °C/m. Es importante entender la selección de las unidades de concentración en este caso. Se está trabajando con un sistema (la disolución) cuya temperatura *no* se mantiene constante, de modo que no es posible expresar la concentración en unidades de molaridad, pues ésta cambia con la temperatura.

En la tabla 12.2 se muestran los valores de  $K_b$  de varios disolventes comunes. Por medio de la constante de elevación del punto de ebullición para el agua y la ecuación (12.6), se puede observar que si la molalidad de una disolución acuosa es de 1.00  $m$ , su punto de ebullición será de 100.52°C.

### Disminución del punto de congelación

Para una persona no científica tal vez pase inadvertido el fenómeno de la elevación del punto de ebullición, pero un observador cuidadoso, que viva en un clima frío, está familiarizado con la disminución del punto de congelación. El hielo, en las carreteras y las banquetas congeladas, se derrite cuando se le espolvorean sales como NaCl o CaCl<sub>2</sub>. Este método antihielo funciona porque disminuye el punto de congelación del agua.

En la figura 12.10 se observa con claridad que al disminuir la presión de vapor de la disolución, la curva sólido-líquido se desplaza hacia la izquierda. Como consecuencia, la intersección de esta línea con la línea horizontal ocurre a una temperatura *menor* que para el punto de congelación del agua. La **disminución del punto de congelación** ( $\Delta T_f$ ) se define como *el punto de congelación del disolvente puro* ( $T_f^\circ$ ) *menos el punto de congelación de la disolución* ( $T_f$ ):

$$\Delta T_f = T_f^\circ - T_f$$

Debido a que  $T_f^\circ > T_f$ ,  $\Delta T_f$  es una cantidad positiva. De nuevo,  $\Delta T_f$  es proporcional a la concentración de la disolución:

$$\Delta T_f \propto m$$

$$\Delta T_f = K_f m \quad (12.7)$$

donde  $m$  es la concentración del soluto en unidades de molalidad y  $K_f$  es la *constante molal de la disminución del punto de congelación* (vea la tabla 12.2). Igual que para  $K_b$ , las unidades de  $K_f$  son °C/m.

La explicación cualitativa de la disminución del punto de congelación es la siguiente. La congelación implica la transición de un estado desordenado a un estado ordenado. Para que esto suceda, el sistema debe liberar energía. Como en una disolución hay mayor desorden que en el disolvente, es necesario que libere más energía para generar orden que en el caso de un disolvente puro. Por ello, la disolución tiene menor punto de congelación que el disolvente. Observe que cuando se congela una disolución, el sólido que se separa es el componente de disolvente puro.



El tratamiento antihielo para los aviones está basado en la disminución del punto de congelación.

En el cálculo del nuevo punto de ebullición, reste  $\Delta T_f$  del punto de congelación normal del disolvente.

Para la elevación del punto de ebullición, el soluto debe ser no volátil, pero no se aplica la misma restricción para la disminución del punto de congelación. Por ejemplo, el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), un líquido bastante volátil que hierve a  $65^\circ\text{C}$ , algunas veces se utiliza como anticongelante en los radiadores de los automóviles.

En el ejemplo 12.8 se describe una aplicación práctica de la disminución del punto de congelación.



En regiones con climas fríos, se debe utilizar anticongelante durante el invierno en los radiadores de los autos.

### Ejemplo 12.8

El etilenglicol (EG),  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ , es un anticongelante comúnmente utilizado en automóviles. Es soluble en agua y bastante no volátil (p. eb.  $197^\circ\text{C}$ ). Calcule el punto de congelación de una disolución que contenga 651 g de esta sustancia en 2 505 g de agua. ¿Debe mantener esta sustancia en el radiador de su automóvil durante el verano? La masa molar del etilenglicol es de 62.01 g.

**Estrategia** Este problema pide que se encuentre la disminución del punto de congelación de la disolución

$$\Delta T_f = K_f m$$

se desea calcular
se necesita encontrar

La información proporcionada permite calcular la molalidad de la disolución y con base en la tabla 12.2 se encontrará el valor de  $K_f$  para el agua.

**Solución** Para encontrar el valor de la molalidad de la disolución necesitamos conocer el número de moles de EG y la masa del disolvente en kilogramos. Encontramos la masa molar del EG, convertimos la masa del disolvente en 2.505 kg, y la molalidad se calcula como sigue:

$$\begin{aligned}
 651 \text{ g-EG} \times \frac{1 \text{ mol EG}}{62.07 \text{ g-EG}} &= 10.5 \text{ mol EG} \\
 m &= \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}} \\
 &= \frac{10.5 \text{ mol EG}}{2.505 \text{ kg H}_2\text{O}} = 4.19 \text{ mol EG/kg H}_2\text{O} \\
 &= 4.19 m
 \end{aligned}$$

Con base en la ecuación (12.7) y en la tabla 12.2 escribimos:

$$\begin{aligned}
 \Delta T_f &= K_f m \\
 &= (1.86^\circ\text{C}/m)(4.19 m) \\
 &= 7.79^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

Debido a que el agua pura se congela a  $0^\circ\text{C}$ , la disolución se congelará a  $(0 - 7.79)^\circ\text{C}$  o  $-7.79^\circ\text{C}$ . Podemos calcular la elevación del punto de ebullición de la forma siguiente:

$$\begin{aligned}
 \Delta T_b &= K_b m \\
 &= (0.52^\circ\text{C}/m)(4.19 m) \\
 &= 2.2^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

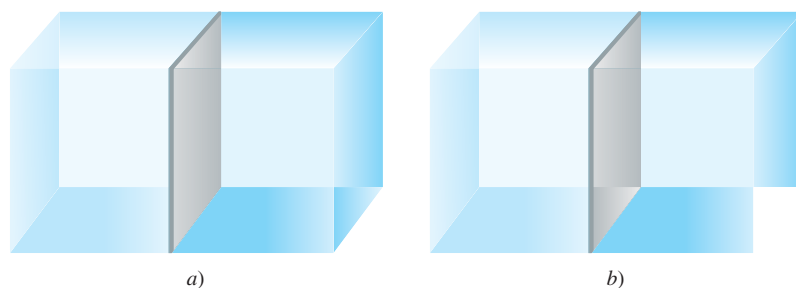
Debido a que la disolución hervirá a  $(100 + 2.2)^\circ\text{C}$ , o  $102.2^\circ\text{C}$ , sería preferible dejar el anticongelante en el radiador del automóvil en verano para evitar la ebullición de la disolución.

**Ejercicio de práctica** Calcule el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución que contenga 478 g de etilenglicol en 3 202 g de agua.

Problemas similares: 12.56, 12.59.

### Revisión de conceptos

Esboce un diagrama de fases como el que se muestra en la figura 12.10 para disoluciones no acuosas como la de naftaleno disuelto en benceno. ¿La depresión del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición se aplicarían todavía en este caso?



**Figura 12.11** Presión osmótica. a) Los niveles del disolvente puro (izquierda) y de la disolución (derecha) son iguales al principio. b) Durante la ósmosis, el nivel del lado de la disolución aumenta como resultado del flujo neto del disolvente de izquierda a derecha. La presión osmótica es igual a la presión hidrostática ejercida por la columna del fluido en el tubo de la derecha en equilibrio. Básicamente se observa el mismo efecto cuando el disolvente puro se sustituye por una disolución más diluida que la de la derecha.

### Presión osmótica

Muchos procesos químicos y biológicos dependen de la *ósmosis*, *el paso selectivo de moléculas del disolvente a través de una membrana porosa desde una disolución diluida hacia una de mayor concentración*. En la figura 12.11 se ejemplifica este fenómeno. El compartimiento de la izquierda del aparato contiene el disolvente puro; el compartimiento de la derecha contiene una disolución. Los dos compartimientos están separados por medio de una *membrana semipermeable*, que *permite el paso de moléculas del disolvente pero impide el paso de moléculas de soluto*. Al principio, el nivel de agua en los dos tubos es igual [vea la figura 12.11a)]. Después de algún tiempo, el nivel del tubo de la derecha empieza a aumentar y continúa elevándose hasta que se alcanza el equilibrio, es decir, hasta que ya no se observa ningún cambio. La *presión osmótica* ( $\pi$ ) de una disolución es la *presión que se requiere para detener la ósmosis*. Como se muestra en la figura 12.11b), esta presión puede medirse directamente a partir de la diferencia en los niveles finales del fluido.

¿Cuál es la causa del movimiento espontáneo del agua de izquierda a derecha en este caso? La situación que se presenta en la figura 12.12 ayuda a comprender cuál es la fuerza motriz de la ósmosis. Debido a que la presión de vapor del agua pura es mayor que la presión de vapor de la disolución, hay una transferencia neta de agua desde el recipiente de la izquierda al de la derecha. Si se deja el tiempo suficiente, la transferencia continúa hasta que ya no queda agua en el recipiente de la izquierda. Una fuerza semejante provoca el movimiento del disolvente puro hacia la disolución durante la ósmosis.

La presión osmótica de una disolución está dada por

$$\pi = MRT \quad (12.8)$$

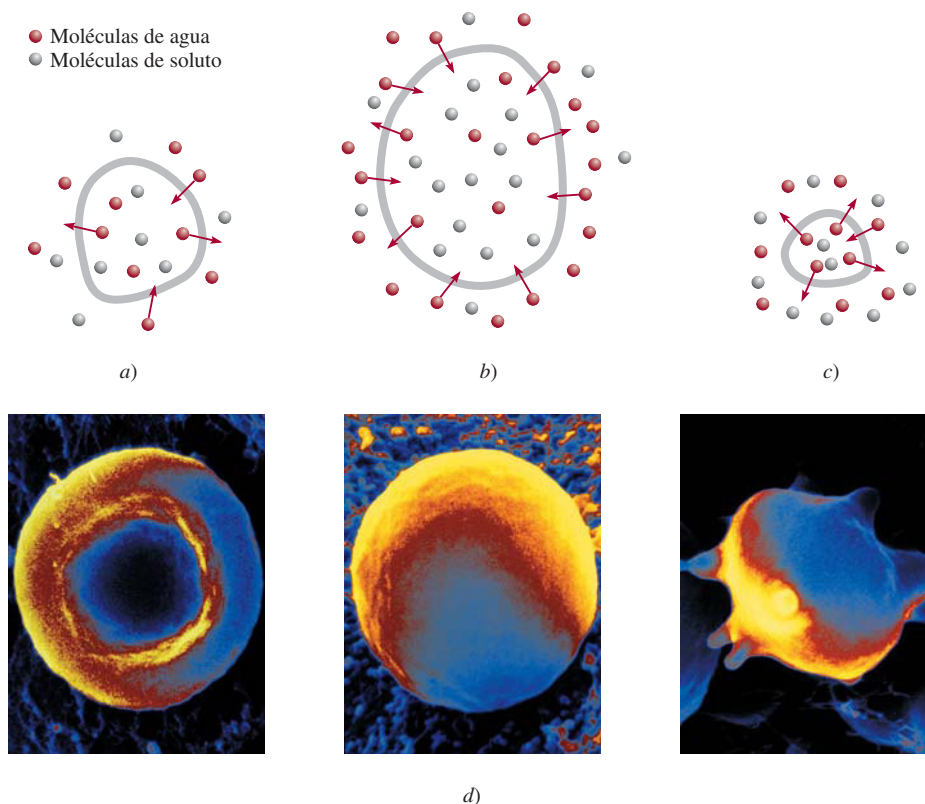
donde  $M$  es la molaridad de la disolución,  $R$  la constante de los gases ( $0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}/\text{K} \cdot \text{mol}$ ) y  $T$  la temperatura absoluta. La presión osmótica,  $\pi$ , se expresa en atm. Debido a que las mediciones de presión osmótica se llevan a cabo a temperatura constante, la concentración se expresa en unidades de molaridad, más convenientes que las de molalidad.

Al igual que la elevación del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación, la presión osmótica es directamente proporcional a la concentración de la disolución. Esto es lo que se esperaría, ya que todas las propiedades coligativas dependen sólo del número de partículas de soluto disueltas en la disolución. Si dos disoluciones tienen la misma concentración, y por lo tanto la misma presión osmótica, se dice que son *isotónicas*. Si dos disoluciones tienen diferente presión osmótica, se dice que la disolución de mayor concentración es *hipertónica* y la disolución más diluida se describe como *hipotónica* (figura 12.13).

Aunque la ósmosis es un fenómeno conocido y muy estudiado, se sabe relativamente poco acerca de cómo las membranas semipermeables detienen el paso de algunas moléculas en tanto que permiten el paso de otras. En algunos casos es simplemente por el tamaño. Una membrana semipermeable puede tener poros lo suficientemente pequeños para permitir el paso sólo de moléculas del disolvente. En otros casos, un mecanismo diferente es el responsable de la selectividad de la membrana, por ejemplo, una mayor "solubilidad" del disolvente en la membrana.

El fenómeno de la presión osmótica se manifiesta en muchas aplicaciones interesantes. Para estudiar el contenido de los eritrocitos (las células rojas de la sangre) que está protegido del medio externo por una membrana semipermeable, los bioquímicos utilizan una técnica llamada hemólisis. Los eritrocitos se colocan en una disolución hipotónica. Como

**Figura 12.13** Una célula en a) en disolución isotónica, b) en disolución hipotónica y c) en disolución hipertónica. La célula permanece sin cambios en a), se hincha en b) y se encoge en c). d) De izquierda a derecha: célula sanguínea en una disolución isotónica, en una disolución hipotónica y en una disolución hipertónica.



ésta tiene una concentración menor que la del medio intracelular, el agua entra a las células, como se muestra en la foto central de la figura 12.13d). Las células se hinchan y finalmente se rompen, liberando hemoglobina y otras moléculas.

La conservación casera de las mermeladas y jaleas proporciona otro ejemplo del uso de la presión osmótica. El uso de una gran cantidad de azúcar es esencial para el proceso de conservación porque el azúcar ayuda a matar las bacterias que provocan el botulismo. Como se muestra en la figura 12.13c), cuando una célula bacteriana está en una disolución hipertónica (alta concentración) de azúcar, el agua intracelular tiende a salir de la célula bacteriana hacia la disolución más concentrada, por ósmosis. Este proceso, conocido como *crenación*, hace que la célula se encoja y finalmente muera. La acidez natural de los frutos también inhibe el crecimiento bacteriano.

La presión osmótica también es el mecanismo principal para el transporte ascendente del agua en las plantas. Como las hojas constantemente liberan agua al aire, mediante un proceso que se denomina *transpiración*, aumenta la concentración de soluto en los fluidos de las hojas. El agua es impulsada a través del tronco, las ramas y los tallos de los árboles por presión osmótica. Se requiere de una presión de 10 a 15 atm para que el agua alcance las hojas más altas de las secuoyas de California, que llegan a medir hasta 120 m de altura. (La acción capilar, estudiada en la sección 11.3 es responsable de que el agua ascienda sólo unos cuantos centímetros.)

En el ejemplo 12.9 se muestra que es factible utilizar la medición de la presión osmótica para calcular la concentración de una disolución.



Secuoyas de California.

### Ejemplo 12.9

La presión osmótica promedio del agua de mar, medida en el tipo de aparato mostrado en la figura 12.11, 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.

**Estrategia** Cuando decimos que la disolución de sacarosa es isotónica con el agua de mar, ¿qué podemos concluir acerca de las presiones osmóticas de estas dos disoluciones?

**Solución** Una disolución de sacarosa que es isotónica con el agua de mar debe tener la misma presión osmótica, 30.0 atm. Mediante la ecuación (12.8),

$$\begin{aligned}\pi &= MRT \\ M &= \frac{\pi}{RT} = \frac{30.0 \text{ atm}}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/K} \cdot \text{mol})(298 \text{ K})} \\ &= 1.23 \text{ mol/L} \\ &= \mathbf{1.23 M}\end{aligned}$$

**Ejercicio de práctica** ¿Cuál es la presión osmótica (en atm) de una disolución de urea 0.884 M a 16°C?

Problema similar: 12.63.

### Revisión de conceptos

¿Qué significa cuando decimos que la presión osmótica de una muestra de agua de mar está a 25 atm en cierta temperatura?

### Empleo de las propiedades coligativas en la determinación de la masa molar

Las propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos proporcionan un medio para determinar la masa molar de un soluto. En teoría, cualquiera de las cuatro propiedades coligativas sirve para este propósito. Sin embargo, en la práctica sólo se utilizan la



disminución del punto de congelación y la presión osmótica, porque son las que presentan los cambios más pronunciados. El procedimiento es como sigue. A partir de la disminución del punto de congelación o de la presión osmótica, determinados en forma experimental, es posible calcular la molalidad o la molaridad de una disolución. Conociendo la masa del soluto se determina fácilmente su masa molar, como se demuestra con los ejemplos 12.10 y 12.11.

### Ejemplo 12.10

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  $1.05^\circ\text{C}$  por debajo del punto de congelación del benceno puro. ¿Cuál será la masa molar y la fórmula molecular de este compuesto?

**Estrategia** La solución de este problema requiere tres pasos: primero, se calculará la molalidad de la disolución a partir de la disminución del punto de congelación. Segundo, a partir de la molalidad se determina el número de moles en 7.85 g de compuesto y, por lo tanto, su masa molar. Tercero, al comparar la masa molar experimental con la masa molar empírica podremos escribir la fórmula molecular.

**Solución** La secuencia de conversiones para calcular la masa molar del compuesto es

disminución del punto de congelación  $\longrightarrow$  molalidad  $\longrightarrow$  número de moles  $\longrightarrow$  masa molar

El primer paso consiste en calcular la molalidad de la disolución. A partir de la ecuación (12.7) y de la tabla 12.2 escribimos

$$\text{molalidad} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{1.05^\circ\text{C}}{5.12^\circ\text{C}/m} = 0.205 m$$

Debido a que hay 0.205 moles de soluto en 1 kg de disolvente, el número de moles del soluto en 301 g, o 0.301 kg, de disolvente es

$$0.301 \text{ kg} \times \frac{0.205 \text{ mol}}{1 \text{ kg}} = 0.0617 \text{ mol}$$

Por lo tanto, la masa molar del soluto es

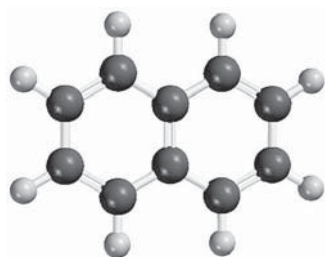
$$\begin{aligned} \text{masa molar} &= \frac{\text{gramos de compuesto}}{\text{moles de compuesto}} \\ &= \frac{7.85 \text{ g}}{0.0617 \text{ mol}} = 127 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

Ahora, podemos determinar la proporción

$$\frac{\text{masa molar}}{\text{masa molar empírica}} = \frac{127 \text{ g/mol}}{64 \text{ g/mol}} \approx 2$$

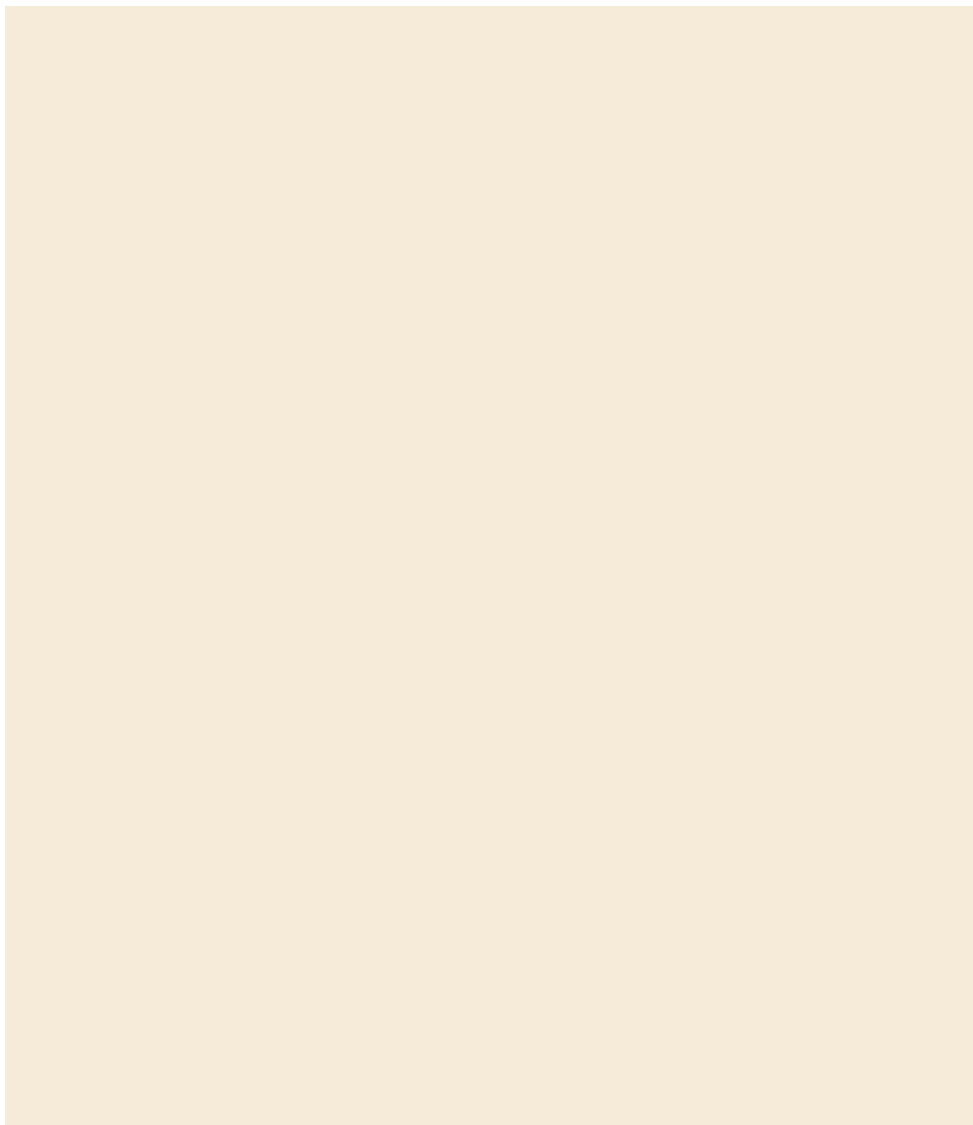
Por lo tanto, la fórmula molecular es de  $(C_5H_4)_2$  o  $C_{10}H_8$  (naftaleno).

**Ejercicio de práctica** Una disolución de 0.85 g de un compuesto orgánico en 100.0 g de benceno tiene un punto de congelación de  $5.16^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es la molalidad de la disolución y la masa molar del soluto?



$C_{10}H_8$

Problema similar: 12.57.



Problemas similares: 12.64, 12.66.

Una presión de 10.0 mmHg, como la del ejemplo 12.11, se puede medir fácilmente y con exactitud. Por esta razón, las mediciones de presión osmótica son muy útiles para la determinación de masas molares de moléculas grandes como las proteínas. Para demostrar la mayor utilidad práctica de la presión osmótica sobre la disminución del punto de congelación, calcularemos el cambio en el punto de congelación de la misma disolución de hemoglobina. Si una disolución está muy diluida, se supone que la molaridad es igual a la molalidad. (La molaridad sería igual a la molalidad si la densidad de la disolución fuera de 1 g/mL.) Por ello, a partir de la ecuación (12.7) escribimos

La densidad del mercurio es de 13.6 g/mL. Por lo tanto, 10 mmHg corresponde a una columna de agua de 13.6 cm de altura.

La disminución del punto de congelación en un milésimo de grado es un cambio de temperatura demasiado pequeño para medirlo con exactitud. Por esta razón, la técnica de la

disminución del punto de congelación es más útil para determinar la masa molar de moléculas más pequeñas y más solubles, cuya masa molar sea de 500 g o menos, debido a que la disminución del punto de congelación de sus disoluciones es mucho mayor.

## 12.7 Propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos

El estudio de las propiedades coligativas de electrólitos precisa un método diferente del que se utiliza para las propiedades coligativas de los no electrólitos. La razón de esto es que los electrólitos en disolución se disocian en iones; por lo tanto, cuando se disuelve una unidad de un compuesto de un electrólito se separa en dos o más partículas. (Recuerde que el número de partículas de soluto es el que determina las propiedades coligativas de una disolución.) Por ejemplo, cada unidad de NaCl se disocia en dos iones,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . Así, las propiedades coligativas de una disolución de NaCl 0.1 *m* deben ser el doble de las de una disolución 0.1 *m* de un no electrólito, como la sacarosa. De igual manera, se debe esperar que una disolución de  $\text{CaCl}_2$  0.1 *m* cause una disminución del punto de congelación del triple que la producida por una disolución de sacarosa 0.1 *m*, porque cada unidad de  $\text{CaCl}_2$  produce tres iones. Para explicar este efecto, definimos una cantidad, denominada *factor de van't Hoff*,<sup>3</sup> que está dada por

$$i = \frac{\text{número real de partículas en disolución después de la disociación}}{\text{número de unidades de fórmula inicialmente disueltas en la disolución}} \quad (12.9)$$

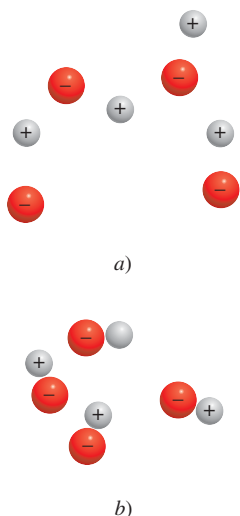
Cada unidad de NaCl o  $\text{KNO}_3$  que se disocia produce dos iones ( $i = 2$ ); cada unidad de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o  $\text{MgCl}_2$  que se disocia produce tres iones ( $i = 3$ ).

Así,  $i$  debe ser 1 para todos los no electrólitos. Para los electrólitos fuertes, como NaCl y  $\text{KNO}_3$ ,  $i$  debe ser 2, y para electrólitos fuertes del tipo de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CaCl}_2$ ,  $i$  debe ser 3. En consecuencia, las ecuaciones de las propiedades coligativas deben modificarse como sigue:

$$\Delta T_b = iK_b m \quad (12.10)$$

$$\Delta T_f = iK_f m \quad (12.11)$$

$$\pi = iMRT \quad (12.12)$$



**Figura 12.14** a) Iones libres y b) pares iónicos en disolución. El par iónico no tiene una carga neta y, por lo tanto, no puede conducir la electricidad en disolución.

En realidad, las propiedades coligativas de las disoluciones de electrólitos son más pequeñas de lo que se espera, porque a concentraciones elevadas intervienen las fuerzas electrostáticas y forman pares iónicos. Un **par iónico** está formado por *uno o más cationes y uno o más aniones unidos mediante fuerzas electrostáticas*. La presencia de un par iónico reduce el número de partículas en disolución, lo que conduce a la disminución de las propiedades coligativas (figura 12.14). Los electrólitos que contienen múltiples cargas como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  tienen mayor tendencia a formar pares iónicos que los electrólitos como NaCl y  $\text{KNO}_3$ , que constan de iones con una sola carga.

La tabla 12.3 presenta los valores de  $i$ , medidos experimentalmente, y los valores calculados suponiendo una disociación completa. Como se observa, son muy parecidos pero no idénticos, lo que indica que es apreciable la formación de pares iónicos en disoluciones de esa concentración.

<sup>3</sup> Jacobus Hendricus Van't Hoff (1852-1911). Químico holandés. Uno de los químicos más sobresalientes de su tiempo, van't Hoff realizó trabajos importantes en termodinámica, estructura molecular y actividad óptica, y en la química de las disoluciones. En 1901 recibió el primer Premio Nobel en Química.

**Tabla 12.3** Factor de Van't Hoff de disoluciones de electrolitos 0.0500 M a 25°C

Electrolito	$i$ (medido)	$i$ (calculado)
Sacarosa*	1.0	1.0
HCl	1.9	2.0
NaCl	1.9	2.0
MgSO <sub>4</sub>	1.3	2.0
MgCl <sub>2</sub>	2.7	3.0
FeCl <sub>3</sub>	3.4	4.0

\* La sacarosa es un no electrolito. Se incluye aquí sólo para fines comparativos.

### *Revisión de conceptos*

De la sección “Química en acción” en la página 548 describe la diálisis, un procedimiento médico mediante el cual se limpia de toxinas la sangre de una persona.

## Diálisis

La función de los riñones es filtrar de la sangre los productos metabólicos de desecho como urea, toxinas, exceso de sales minerales y agua. En los seres humanos, los dos riñones tienen una masa combinada de sólo 11 onzas. A pesar de su pequeño tamaño, fluye un gran volumen de sangre (alrededor de 1 L/min) a través de los riñones. Cada riñón contiene varios millones de unidades filtrantes que se llaman nefrones, que llevan la sangre de la arteria renal a los glomérulos, diminutas redes de capilares. En los glomérulos, la presión normal de la sangre fuerza el agua y las sustancias disueltas a través de los poros de los capilares, pero no las proteínas ni los glóbulos rojos, porque son demasiado grandes. El fluido filtrado contiene muchas sustancias que la sangre no puede perder en grandes cantidades: sales, azúcares, aminoácidos y agua. Muchas de estas sustancias se reabsorben en la sangre mediante un proceso que se llama transporte activo (movimiento de una sustancia desde una región de baja concentración a una de alta concentración). Gran parte del agua también regresa a la sangre por ósmosis. Finalmente, el exceso de agua, las sales minerales y las sustancias de desecho se descargan del cuerpo como orina.

El mal funcionamiento de los riñones puede ser amenazante para la vida. Cuando fallan los riñones, la sangre se debe purificar por el procedimiento de diálisis, en el cual se quitan de la sangre los productos de desecho por medios artificiales. En la *hemodiálisis*, que es un tipo de tratamiento, la sangre se saca del cuerpo y se bombea a una máquina (que se llama dializador) que retira de la sangre, por filtración, las sustancias tóxicas y luego regresa la sangre purificada al torrente sanguíneo del paciente. Mediante un sencillo procedimiento quirúrgico, la sangre se extrae por bombeo de la arteria del paciente a través de un dializador y se regresa a la vena. Dentro del dializador,



Paciente sometida a diálisis.

una membrana porosa artificial separa la sangre de un fluido (el dializato) que contiene muchos de los componentes de la sangre a concentraciones similares, de modo que no hay una transferencia neta de ellos entre la sangre y el dializato a través de la membrana. El tamaño de los poros de la membrana es tal que sólo los pequeños productos de desecho pueden pasar a través de ellos hacia el dializato para ser retirados por lavado. Nuevamente, el tamaño de las proteínas, las células y otros componentes sanguíneos importantes les impide pasar a través de la membrana, y permanecen en la sangre purificada (dializada). Usualmente, el procedimiento de hemodiálisis tarda entre 4 y 6 h. En muchos casos, un tratamiento semanal es suficiente para purificar la sangre.

## 12.8 Coloides

Las disoluciones estudiadas hasta aquí son verdaderas mezclas homogéneas. Ahora consideraremos lo que sucede si se adiciona arena a un recipiente con agua y se agita. Al principio, las partículas de arena quedan suspendidas, pero poco a poco se depositan en el fondo. Éste es un ejemplo de una mezcla heterogénea. Entre estos dos extremos hay un estado intermedio que se llama suspensión coloidal, o simplemente coloide. Un *coloide* es una *dispersión de partículas de una sustancia (la fase dispersa) entre un medio dispersor, formado por otra sustancia*. Las partículas coloidales son mucho más grandes que las moléculas de los solutos comunes; miden entre  $1 \times 10^3$  pm a  $1 \times 10^6$  pm. Una suspensión coloidal también carece de la homogeneidad de una disolución común. La fase dispersa y el medio dispersor pueden ser gases, líquidos, sólidos o una combinación de diferentes fases, como se muestra en la tabla 12.4.

**Tabla 12.4** Tipos de coloides

Medio de dispersión	Fase dispersa	Nombre	Ejemplo
Gas	Líquido	Aerosol	Niebla, bruma
Gas	Sólido	Aerosol	Humo
Líquido	Gas	Espuma	Crema batida
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Líquido	Sólido	Sol	Leche de magnesia
Sólido	Gas	Espuma	Plástico, espuma
Sólido	Líquido	Gel	Gelatina, mantequilla
Sólido	Sólido	Sol sólida	Ciertas aleaciones (acero), ópalo

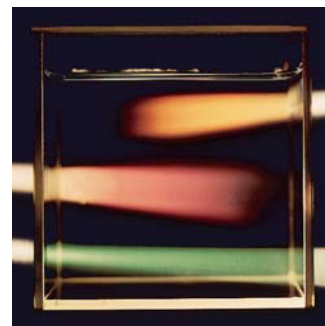
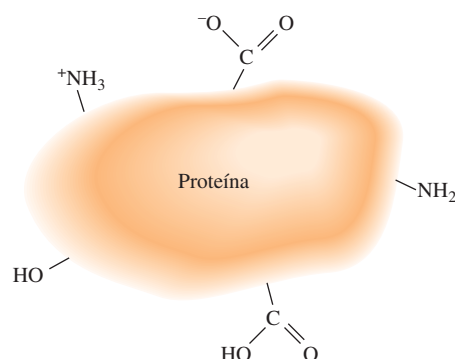
Algunos coloides son muy conocidos. Un *aerosol* consiste en pequeñas gotas de un líquido o partículas de un sólido dispersas en un gas. Como ejemplos están la niebla y el humo. La mayonesa, que se hace incorporando pequeñas gotas de aceite en agua, es un ejemplo de una *emulsión*, que consiste en gotas de un líquido dispersas en otro líquido. La leche de magnesia es un ejemplo de un *sol*, una suspensión de partículas sólidas en un líquido.

Una forma de distinguir una disolución de un coloide es mediante el *efecto Tyndall*.<sup>4</sup> Cuando un rayo de luz pasa a través de un coloide es dispersado por el medio (figura 12.15). Dicha dispersión no se observa con las disoluciones comunes porque las moléculas del soluto son demasiado pequeñas para interactuar con la luz visible. Otra demostración del efecto Tyndall es la dispersión de la luz del Sol causada por el polvo o el humo en el ambiente (figura 12.16).

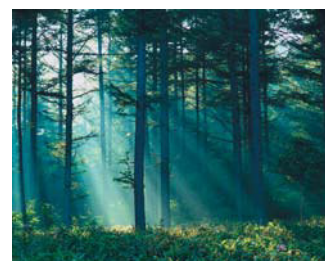
### Coloides hidrofílicos y coloides hidrofóbicos

Entre los coloides más importantes se encuentran aquellos en los que el medio dispersor es el agua. Dichos coloides se dividen en dos categorías: *hidrofílicos*, o *con atracción por el agua*, e *hidrofóbicos*, o *que son repelidos por el agua*. Los coloides hidrofílicos son disoluciones que contienen moléculas muy grandes, como proteínas. En la fase acuosa, una proteína como la hemoglobina se pliega de tal forma que las partes hidrofílicas de la molécula, las partes capaces de formar interacciones favorables con las moléculas de agua a través de fuerzas ion-dipolo o mediante formación de enlaces de hidrógeno, se encuentran en la parte externa (figura 12.17).

<sup>4</sup> John Tyndall (1820-1893). Físico irlandés. Tyndall realizó un importante trabajo en el campo del magnetismo y explicó el movimiento de los glaciares.

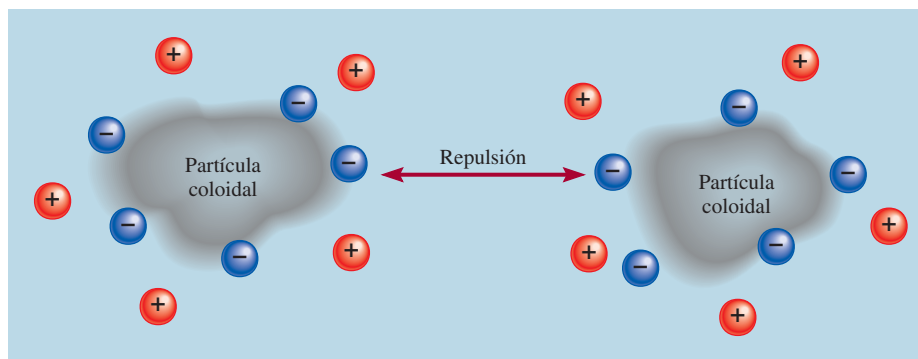


**Figura 12.15** Tres rayos de luz blanca que atraviesan un coloide de partículas de azufre en agua cambian a naranja, rosado y verde azulado. Los colores que se producen dependen del tamaño de las partículas y también de la posición del observador. Cuanto menor el tamaño de las partículas dispersas, menor será la longitud de onda (y más azul).



**Figura 12.16** Dispersión de la luz solar por las partículas de polvo en el aire.

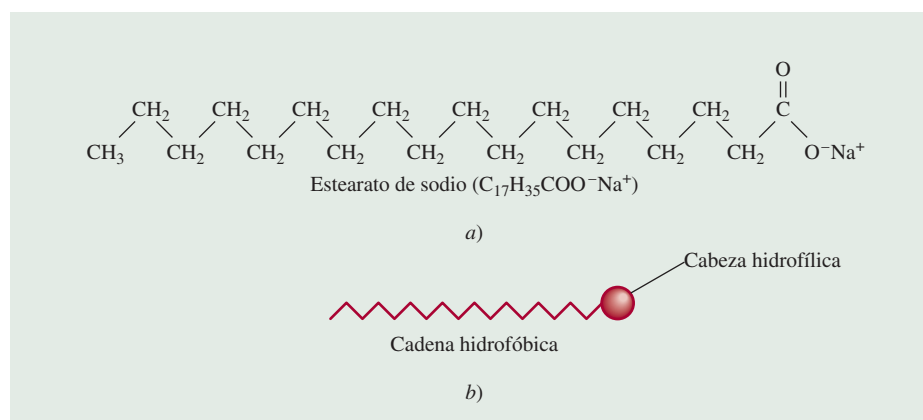
**Figura 12.17** Los grupos hidrofílicos de la superficie de una molécula grande, como una proteína, estabilizan la molécula en el agua. Observe que todos estos grupos pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua.



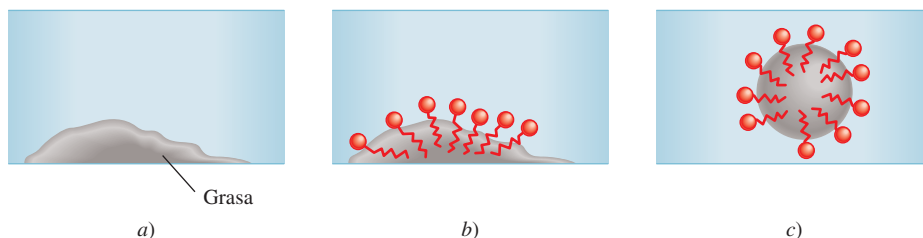
**Figura 12.18** Diagrama que muestra la estabilización de los coloides hidrofóbicos. Los iones negativos se adsorben en la superficie y la repulsión entre cargas iguales evita la aglutinación de las partículas.

En general, los coloides hidrofóbicos no son estables en agua y sus partículas forman conglomerados, como gotas de aceite en agua, que se distribuyen en una película oleosa en la superficie del agua. Sin embargo, pueden estabilizarse por *adsorción* de iones en su superficie (figura 12.18). (La adsorción se refiere a la adherencia a una superficie. Es diferente a la absorción, ya que esta última significa el paso al interior del medio.) Estos iones adsorbidos interactúan con el agua, estabilizando así el coloide. Al mismo tiempo, la repulsión electrostática entre las partículas evita que se junten. Las partículas de tierra en ríos y arroyos son partículas hidrofóbicas que se estabilizan de esta manera. Cuando el agua dulce llega al mar, se neutralizan las cargas de las partículas por el medio rico en sales, y dichas partículas se agrupan formando el cieno que se observa en la boca del río.

Otra forma de estabilización de los coloides hidrofóbicos es por la presencia de otros grupos hidrofílicos en su superficie. Considere el estearato de sodio, una molécula de jabón que tiene una cabeza polar y una larga cadena de hidrocarburo, que es no polar (figura 12.19). La acción de limpieza del jabón es resultado de la naturaleza dual del cuerpo hidrofóbico y el extremo con el grupo polar. La cadena hidrocarbonada es altamente soluble en sustancias aceitosas, las cuales también son no polares, en tanto que el grupo iónico  $\text{—COO}^-$  permanece fuera de la superficie aceitosa. Cuando una gota de



**Figura 12.19** a) Molécula de estearato de sodio. b) Representación simplificada de la molécula que muestra una cabeza hidrofílica y una cadena hidrofóbica.



**Figura 12.20** Acción limpiadora del jabón. a) La grasa (sustancia aceitosa) no es soluble en agua. b) Cuando se agrega jabón al agua, el cuerpo no polar de las moléculas del jabón se disuelve en la grasa. c) Finalmente, la grasa se elimina en forma de emulsión. Observe que cada gota de aceite ahora tiene una parte externa iónica que es hidrofílica.

aceite es rodeada por suficientes moléculas de jabón, como se observa en la figura 12.20, el sistema completo se estabiliza en el agua porque la parte externa es altamente hidrofílica. Así es como se eliminan las sustancias grasosas por la acción del jabón.

## Ecuaciones básicas

$$\text{porcentaje en masa} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de la disolución}} \times 100\% \quad (12.1)$$

$$\text{molalidad } (m) = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{masa de disolvente (kg)}} \quad (12.2)$$

$$c = kP \quad (12.3)$$

$$P_1 = X_1P_1^\circ \quad (12.4)$$

$$\Delta P = X_2P_1^\circ \quad (12.5)$$

$$\Delta T_b = K_b m \quad (12.6)$$

$$\Delta T_f = K_f m \quad (12.7)$$

$$\pi = MRT \quad (12.8)$$

$$i = \frac{\text{número real de partículas en disolución después de la disociación}}{\text{número de unidades de fórmula disueltas inicialmente en la disolución}} \quad (12.9)$$

Cálculo del porcentaje en masa de una disolución.

Cálculo de la molalidad de una disolución.

Ley de Henry para calcular la solubilidad de los gases.

Ley de Raoult que relaciona la presión de vapor de un líquido con su presión de vapor en una disolución.

Descenso de la presión de vapor en términos de la concentración de la disolución.

Elevación del punto de ebullición.

Disminución del punto de congelación.

Presión osmótica de una disolución.

Cálculo del factor de Van't Hoff para una disolución de electrolitos.

## Resumen de conceptos

- Las disoluciones son mezclas homogéneas de dos o más sustancias, que pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas.
- La facilidad de disolución de un soluto en un disolvente depende de las fuerzas intermoleculares. La energía y el desorden resultante cuando se mezclan las moléculas del soluto y el disolvente para formar una disolución son las fuerzas que impulsan el proceso de disolución.
- La concentración de una disolución se puede expresar en porcentaje en masa, fracción molar, molaridad y molalidad. La elección de las unidades dependerá de las circunstancias.
- En general, el aumento de temperatura incrementa la solubilidad de sustancias sólidas y líquidas y disminuye la solubilidad de los gases en agua.
- De acuerdo con la ley de Henry, la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas sobre la disolución.
- La ley de Raoult establece que la presión parcial de una sustancia A sobre una disolución es igual a la fracción molar de A ( $X_A$ ) multiplicada por la presión parcial de A pura ( $P_A^\circ$ ). Una disolución ideal obedece la ley de Raoult en



cualquier intervalo de concentraciones. En la práctica, muy pocas disoluciones tienen un comportamiento ideal.

- La disminución de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelación y la presión osmótica son propiedades coligativas de las disoluciones, es decir, dependen sólo del número de partículas de soluto que están presentes y no de su naturaleza.
- En las disoluciones de electrólitos, las interacciones entre los iones conducen a la formación de pares iónicos. El fac-

tor de van't Hoff proporciona una medida del grado de disociación de los electrólitos en disolución.

- Un coloide es una dispersión de partículas (alrededor de  $1 \times 10^3$  pm a  $1 \times 10^6$  pm) de una sustancia en otra. Un coloide se diferencia de una disolución por el efecto Tyndall, que es la dispersión de la luz visible por las partículas coloidales. Los coloides en agua se clasifican como coloides hidrofílicos y coloides hidrofóbicos.

## Términos básicos

Coloide, p. 548	Disolución no saturada, p. 521	Hidrofóbico, p. 549	Ósmosis, p. 541
Cristalización, p. 521	Disolución saturada, p. 521	Ley de Henry, p. 531	Par iónico, p. 546
Cristalización fraccionada, p. 529	Disolución sobresaturada, p. 521	Ley de Raoult, p. 534	Porcentaje en masa, p. 524
Destilación fraccionada, p. 537	Elevación del punto de ebullición ( $\Delta T_b$ ), p. 538	Membrana semipermeable, p. 541	Presión osmótica ( $\pi$ ), p. 541
Disminución del punto de congelación ( $\Delta T_f$ ), p. 539	Factor de Van't Hoff ( $i$ ), p. 546	Miscible, p. 523	Propiedades coligativas, p. 534
Disolución ideal, p. 536	Hidrofílico, p. 549	Molalidad, p. 525	Solvatación, p. 523
		No volátil, p. 534	Volátil, p. 535

## Preguntas y problemas

### Tipos de disoluciones

#### Preguntas de repaso

- Distinga entre una disolución no saturada, una disolución saturada y una disolución sobresaturada.
- ¿A partir de qué tipo de disolución, de las mencionadas en la pregunta 12.1, puede ocurrir cristalización o precipitación? ¿Cuál es la diferencia entre un cristal y un precipitado?

### Enfoque molecular del proceso de disolución

#### Preguntas de repaso

- Describa brevemente el proceso de disolución a nivel molecular. Utilice como ejemplo la disolución de un sólido en un líquido.
- A partir de las fuerzas intermoleculares, explique el significado de "lo semejante disuelve lo semejante".
- ¿Qué es la solvatación? ¿Cuáles son los factores que influyen en el grado de solvatación? Proporcione dos ejemplos de solvatación; incluya uno relacionado con la interacción ion-dipolo, y otro en el que intervengan fuerzas de dispersión.
- Según se sabe, algunos procesos de disolución son endotérmicos y otros son exotérmicos. Proponga una interpretación molecular de esta diferencia.
- Explique por qué el proceso de disolución invariablemente conduce a un aumento en el desorden.

- Describa los factores que afectan la solubilidad de un sólido en un líquido. ¿Qué significa decir que dos líquidos son miscibles?

#### Problemas

- ¿Por qué el naftaleno ( $C_{10}H_8$ ) es más soluble en benceno que el  $CsF$ ?
- Explique por qué el etanol ( $C_2H_5OH$ ) no es soluble en ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ).
- Acomode los siguientes compuestos en orden creciente de solubilidad en agua:  $O_2$ ,  $LiCl$ ,  $Br_2$ , metanol ( $CH_3OH$ ).
- Explique las variaciones de la solubilidad en agua de los alcoholes que se presentan a continuación:

Compuesto	Solubilidad en agua (g/100 g) a 20°C
$CH_3OH$	$\infty$
$CH_3CH_2OH$	$\infty$
$CH_3CH_2CH_2OH$	$\infty$
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	9
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	2.7

(Nota:  $\infty$  significa que el alcohol y el agua son completamente miscibles en todas las proporciones.)

## Unidades de concentración

### Preguntas de repaso

- 12.13 Defina los siguientes términos de concentración y especifique sus unidades: “porcentaje en masa”, “fracción molar”, “molaridad” y “molalidad”. Compare sus ventajas y sus desventajas.
- 12.14 Describa brevemente los pasos que se requieren para la conversión entre molaridad, molalidad y porcentaje en masa.

### Problemas

- 12.15 Calcule el porcentaje en masa de soluto en cada una de las siguientes disoluciones acuosas: *a*) 5.50 g de NaBr en 78.2 g de disolución, *b*) 31.0 g de KCl en 152 g de agua, *c*) 4.5 g de tolueno en 29 g de benceno.
- 12.16** Calcule la cantidad de agua (en gramos) que se debe agregar a: *a*) 5.00 g de urea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) para preparar una disolución al 16.2% en masa y *b*) 26.2 g de  $\text{MgCl}_2$  para preparar una disolución al 1.5% en masa.
- 12.17 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones: *a*) 14.3 g de sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) en 676 g de agua, *b*) 7.20 moles de etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) en 3 546 g de agua.
- 12.18** Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones acuosas: *a*) disolución de NaCl 2.50 M (densidad de la disolución = 1.08 g/mL), *b*) disolución de KBr al 48.2% en masa.
- 12.19 Calcule la molalidad de cada una de las siguientes disoluciones acuosas: *a*) disolución de azúcar ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) 1.22 M (densidad de la disolución = 1.12 g/mL), *b*) disolución de NaOH 0.87 M (densidad de la disolución = 1.04 g/mL), *c*) disolución de  $\text{NaHCO}_3$  5.24 M (densidad de la disolución = 1.19 g/mL).
- 12.20** Para disoluciones diluidas, en las que la densidad de la disolución es aproximadamente igual a la del disolvente puro, la molaridad de la disolución es igual a su molalidad. Demuestre que este enunciado es válido para una disolución acuosa de urea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ), 0.010 M.
- 12.21 El contenido de alcohol de un licor se expresa en términos de la “prueba”, que se define como el doble del porcentaje en volumen de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) presente. Calcule el número de gramos de alcohol presente en 1.00 L de ginebra “prueba 75”. La densidad del etanol es de 0.798 g/mL.
- 12.22** El ácido sulfúrico concentrado que se utiliza en el laboratorio es  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98.0% en masa. Calcule la molalidad y la molaridad de la disolución ácida. La densidad de la disolución es de 1.83 g/mL.
- 12.23 Calcule la molaridad y la molalidad de una disolución de  $\text{NH}_3$  preparada con 30.0 g de  $\text{NH}_3$  en 70.0 g de agua. La densidad de la disolución es de 0.982 g/mL.

- 12.24** La densidad de una disolución acuosa que contiene 10.0% en masa de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) es de 0.984 g/mL. *a*) Calcule la molalidad de esta disolución. *b*) Calcule su molaridad. *c*) ¿Qué volumen de la disolución contendrá 0.125 moles de etanol?

## Efecto de la temperatura en la solubilidad

### Preguntas de repaso

- 12.25 ¿Cómo cambia la solubilidad de la mayoría de los compuestos iónicos en agua con la temperatura? ¿Con la presión?
- 12.26 Describa el proceso de cristalización fraccionada y su aplicación.

### Problemas

- 12.27 Una muestra de 3.20 g de una sal se disuelve en 9.10 g de agua para formar una disolución saturada a 25°C. ¿Cuál es la solubilidad (en g de sal/100 g de  $\text{H}_2\text{O}$ ) de la sal?
- 12.28** La solubilidad del  $\text{KNO}_3$  es de 155 g por 100 g de agua a 75°C, y de 38.0 g a 25°C. ¿Cuál es la masa (en gramos) de  $\text{KNO}_3$  que cristalizará al enfriar exactamente 100 g de esta disolución saturada de 75°C a 25°C?
- 12.29 Una muestra de 50 g de  $\text{KClO}_3$  impuro (solubilidad = 7.1 g por 100 g de  $\text{H}_2\text{O}$  a 20°C) está contaminada con 10% de KCl (solubilidad = 25.5 g por 100 g de  $\text{H}_2\text{O}$  a 20°C). Calcule la cantidad mínima de agua a 20°C necesaria para disolver todo el KCl de la muestra. ¿Qué cantidad de  $\text{KClO}_3$  quedará después de este tratamiento? (Suponga que las solubilidades no cambian por la presencia de otro compuesto.)

## Solubilidad de gases

### Preguntas de repaso

- 12.30 Analice los factores que influyen en la solubilidad de un gas en un líquido.
- 12.31 ¿Qué es la contaminación térmica? ¿Por qué representa un peligro para la vida acuática?
- 12.32 ¿Cuál es la ley de Henry? Defina cada término de la ecuación y especifique sus unidades. ¿Cómo se explicaría la ley en términos de la teoría cinética molecular de los gases? Proporcione dos excepciones a la ley de Henry.
- 12.33 Un estudiante observa dos recipientes con agua. Uno de los recipientes se calienta a 30°C y el otro a 100°C. En cada caso se forman burbujas en el agua. ¿Tienen el mismo origen estas burbujas? Justifique su respuesta.
- 12.34 Un hombre compró un pez dorado en una tienda de mascotas. Cuando regresó a casa, puso el pez dorado en una pecera con agua recién hervida, que fue enfriada rápidamente. Pocos minutos después encontró muerto al pez. Explique qué le sucedió al pez.

**Problemas**

- 12.35 Un recipiente con agua se satura inicialmente con aire disuelto. Explique lo que ocurre cuando se burbujea He gaseoso a 1 atm en la disolución durante mucho tiempo.
- 12.36** Un minero que trabajaba a 260 m por debajo del nivel del mar destapó una bebida carbonatada durante su almuerzo. Para su sorpresa, la bebida sabía bastante insípida. Un poco después, el minero tomó un elevador hacia la superficie. Durante el ascenso no pudo dejar de eructar. ¿Por qué?
- 12.37 La solubilidad del  $\text{CO}_2$  en agua a  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm es de 0.034 mol/L. ¿Cuál será su solubilidad en condiciones atmosféricas? (La presión parcial del  $\text{CO}_2$  en el aire es de 0.0003 atm.) Suponga que el  $\text{CO}_2$  obedece la ley de Henry.
- 12.38** La solubilidad del  $\text{N}_2$  en la sangre a  $37^\circ\text{C}$  y a una presión parcial de 0.80 atm es de  $5.6 \times 10^{-4}$  mol/L. Un buzo marino respira aire comprimido con una presión parcial de  $\text{N}_2$  igual a 4.0 atm. Suponga que el volumen total de sangre en el cuerpo es de 5.0 L. Calcule la cantidad de  $\text{N}_2$  gaseoso desprendido (en litros, a  $37^\circ\text{C}$  y 1 atm) cuando el buzo regresa a la superficie del agua, donde la presión parcial del  $\text{N}_2$  es de 0.80 atm.

**Propiedades coligativas de las disoluciones de no electrólitos****Preguntas de repaso**

- 12.39 ¿Qué son las propiedades coligativas? ¿Cuál es el significado de la palabra “coligativa” en este contexto?
- 12.40 Escriba la ecuación que representa la ley de Raoult y explíquela con palabras.
- 12.41 Utilice una disolución de benceno en tolueno para explicar el significado de una disolución ideal.
- 12.42 Escriba las ecuaciones que relacionan el aumento del punto de ebullición y la disminución del punto de congelación con la concentración de la disolución. Defina todos los términos y especifique sus unidades.
- 12.43 ¿Cómo se relaciona la disminución de la presión de vapor con el aumento del punto de ebullición de una disolución?
- 12.44 Utilice un diagrama de fases para mostrar la diferencia en los puntos de congelación y ebullición entre una disolución acuosa de urea y el agua pura.
- 12.45 ¿Qué es la ósmosis? ¿Qué es una membrana semipermeable?
- 12.46 Escriba la ecuación que relaciona la presión osmótica con la concentración de una disolución. Defina todos los términos y especifique sus unidades.
- 12.47 Explique por qué se utiliza la molalidad para los cálculos de aumento del punto de ebullición y disminución del punto de congelación, y por qué la molaridad se utiliza para los cálculos de presión osmótica.
- 12.48 Describa cómo se utilizarían las mediciones de la disminución del punto de congelación y de presión osmó-

tica para determinar la masa molar de un compuesto. ¿Por qué no se utilizan para este propósito el aumento del punto de ebullición y la disminución de la presión de vapor?

**Problemas**

- 12.49 Se prepara una disolución disolviendo 396 g de sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) en 624 g de agua. ¿Cuál es la presión de vapor de esta disolución a  $30^\circ\text{C}$ ? (La presión de vapor del agua es de 31.8 mmHg a  $30^\circ\text{C}$ .)
- 12.50** ¿Cuántos gramos de sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) se deben agregar a 552 g de agua para obtener una disolución cuya presión de vapor sea 2.0 mmHg menor que la del agua pura a  $20^\circ\text{C}$ ? (La presión de vapor del agua a  $20^\circ\text{C}$  es de 17.5 mmHg.)
- 12.51 La presión de vapor del benceno es de 100.0 mmHg a  $26.1^\circ\text{C}$ . Calcule la presión de vapor de una disolución que contiene 24.6 g de alcanfor ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ ) disueltos en 98.5 g de benceno. (El alcanfor es un sólido poco volátil.)
- 12.52** Las presiones de vapor del etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) y del 1-propanol ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) a  $35^\circ\text{C}$  son de 100 mmHg y 37.6 mmHg, respectivamente. Suponga un comportamiento ideal y calcule las presiones parciales de etanol y 1-propanol a  $35^\circ\text{C}$ , sobre una disolución de etanol en 1-propanol, en la que la fracción molar del etanol es de 0.300.
- 12.53 La presión de vapor del etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) a  $20^\circ\text{C}$  es de 44 mmHg, y la presión de vapor del metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) a la misma temperatura es de 94 mmHg. Se prepara una mezcla de 30.0 g de metanol y 45.0 g de etanol (se supone un comportamiento ideal). a) Calcule la presión de vapor del metanol y del etanol en esta disolución a  $20^\circ\text{C}$ . b) Calcule la fracción molar del metanol y del etanol en el vapor de la disolución a  $20^\circ\text{C}$ . c) Sugiera un método para separar los dos componentes de la disolución.
- 12.54** ¿Cuántos gramos de urea [ $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ] se deben agregar a 450 g de agua para obtener una disolución con una presión de vapor 2.50 mmHg menor que la del agua pura, a  $30^\circ\text{C}$ ? (La presión de vapor del agua a  $30^\circ\text{C}$  es de 31.8 mmHg.)
- 12.55 ¿Cuáles son el punto de ebullición y el punto de congelación de una disolución de naftaleno 2.47 m en benceno? (El punto de ebullición y el punto de congelación del benceno son  $80.1^\circ\text{C}$  y  $5.5^\circ\text{C}$ , respectivamente.)
- 12.56** Una disolución acuosa contiene el aminoácido glicina ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ). Suponiendo que el ácido no se ioniza en el agua, calcule la molalidad de la disolución si se congela a  $-1.1^\circ\text{C}$ .
- 12.57 Las feromonas son compuestos que secretan las hembras de muchas especies de insectos para atraer a los machos. Uno de estos compuestos contiene 80.78% de C, 13.56% de H y 5.66% de O. Una disolución de 1.00 g de esta feromona en 8.50 g de benceno se congela a  $3.37^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es la fórmula molecular y la masa molar

del compuesto? (El punto de congelación normal del benceno puro es  $5.50^{\circ}\text{C}$ .)

- 12.58** El análisis elemental de un sólido orgánico extraído de la goma arábiga (una sustancia chiclosa que se utiliza en pegamentos, tintas y productos farmacéuticos) mostró que contenía 40.0% de C, 6.7% de H y 53.3% de O. Una disolución de 0.650 g del sólido en 27.8 g del disolvente bifenilo tuvo una disminución del punto de congelación de  $1.56^{\circ}\text{C}$ . Calcule la masa molar y la fórmula molecular del sólido. ( $K_f$  para el bifenilo es de  $8.00^{\circ}\text{C}/m$ .)
- 12.59 ¿Cuántos litros de  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$  (anticongelante etilenglicol) se deben agregar al radiador de un automóvil que contiene 6.50 L de agua, si la temperatura invernal más baja en la región es de  $-20^{\circ}\text{C}$ ? Calcule el punto de ebullición de esta mezcla agua-etilenglicol. (La densidad del etilenglicol es de 1.11 g/mL.)
- 12.60** Se prepara una disolución condensando 4.00 L de un gas, medido a  $27^{\circ}\text{C}$  y 748 mmHg de presión, en 58.0 g de benceno. Calcule el punto de congelación de esta disolución.
- 12.61 La masa molar del ácido benzoico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ), determinada midiendo la disminución del punto de congelación del benceno, es el doble de la que se espera para la fórmula molecular  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ . Sugiera una explicación para esta aparente anomalía.
- 12.62** Una disolución de 2.50 g de un compuesto, cuya fórmula empírica es  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ , en 25.0 g de benceno se congela a  $4.3^{\circ}\text{C}$ . Calcule la masa molar del soluto y su fórmula molecular.
- 12.63 ¿Cuál es la presión osmótica (en atm) de una disolución acuosa de urea  $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$  1.36 M a  $22.0^{\circ}\text{C}$ ?
- 12.64** Una disolución que contiene 0.8330 g de un polímero de estructura desconocida en 170.0 mL de un disolvente orgánico mostró una presión osmótica de 5.20 mmHg a  $25^{\circ}\text{C}$ . Determine la masa molar del polímero.
- 12.65 Se disuelve en agua una muestra de 7.480 g de un compuesto orgánico para obtener 300.0 mL de disolución. La disolución tiene una presión osmótica de 1.43 atm a  $27^{\circ}\text{C}$ . El análisis de este compuesto muestra que contiene 41.8% de C, 4.7% de H, 37.3% de O y 16.3% de N. Calcule la fórmula molecular del compuesto.
- 12.66** Una disolución de 6.85 g de un carbohidrato en 100.0 g de agua tiene una densidad de 1.024 g/mL y una presión osmótica de 4.61 atm a  $20.0^{\circ}\text{C}$ . Calcule la masa molar del carbohidrato.

## Propiedades coligativas de disoluciones de electrolitos

### Preguntas de repaso

- 12.67 ¿Qué son los pares iónicos? ¿Qué efecto tiene la formación de pares iónicos en las propiedades coligativas de una disolución? ¿Cómo se relaciona la facilidad de formación de pares iónicos con: a) las cargas de los iones, b) el tamaño de los iones, c) la naturaleza del disolvente (polar contra no polar), d) la concentración?

- 12.68 ¿Qué es el factor de van't Hoff? ¿Qué información proporciona?

### Problemas

- 12.69 ¿Cuál de las siguientes disoluciones acuosas tiene: a) mayor punto de ebullición, b) mayor punto de congelación y c) menor presión de vapor:  $\text{CaCl}_2$  0.35 m o urea 0.90 m? Justifique su respuesta. Suponga disociación completa.
- 12.70** Considere dos disoluciones acuosas, una de sacarosa ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) y otra de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Ambas disoluciones se congelan a  $-1.5^{\circ}\text{C}$ . ¿Qué otras propiedades tienen en común estas disoluciones?
- 12.71 Disponga las siguientes disoluciones en orden decreciente de punto de congelación:  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  0.10 m;  $\text{NaCl}$  0.35 m;  $\text{MgCl}_2$  0.20 m;  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  0.15 m;  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.15 m.
- 12.72** Disponga las siguientes disoluciones acuosas en orden decreciente de punto de congelación y explique el razonamiento seguido:  $\text{HCl}$  0.50 m, glucosa 0.50 m, ácido acético 0.50 m.
- 12.73 ¿Cuáles son los puntos normales de congelación y ebullición de las siguientes disoluciones? a) 21.2 g de  $\text{NaCl}$  en 135 mL de agua, b) 15.4 g de urea en 66.7 mL de agua.
- 12.74** La presión de vapor del agua pura a  $25^{\circ}\text{C}$  es de 23.76 mmHg y la del agua de mar es de 22.98 mmHg. Suponiendo que el agua de mar sólo contiene  $\text{NaCl}$ , calcule su concentración molar.
- 12.75 Tanto el  $\text{NaCl}$  como el  $\text{CaCl}_2$  se utilizan para derretir el hielo de las carreteras y banquetas durante el invierno. ¿Qué ventajas tienen estas sustancias sobre la sacarosa o la urea en la disminución del punto de congelación del agua?
- 12.76** Una disolución de  $\text{NaCl}$  a 0.86% en masa se denomina "suero fisiológico" porque su presión osmótica es igual a la de la disolución de las células sanguíneas. Calcule la presión osmótica de esta disolución a la temperatura normal del cuerpo ( $37^{\circ}\text{C}$ ). Observe que la densidad de la disolución salina es de 1.005 g/mL.
- 12.77 Las presiones osmóticas de las disoluciones de  $\text{CaCl}_2$  y de urea 0.010 M, a  $25^{\circ}\text{C}$  son de 0.605 atm y 0.245 atm, respectivamente. Calcule el factor de Van't Hoff para la disolución de  $\text{CaCl}_2$ .
- 12.78** Calcule la presión osmótica de una disolución de  $\text{MgSO}_4$  0.0500 M a  $25^{\circ}\text{C}$ . (Sugerencia: Vea la tabla 12.3.)

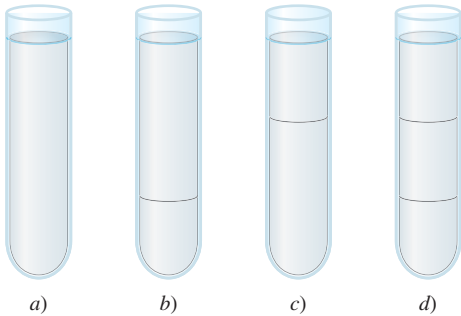
## Coloides

### Preguntas de repaso

- 12.79 ¿Qué son los coloides? Consulte la tabla 12.4. ¿Por qué no hay coloides en los que tanto la fase dispersa como el medio dispersor sean gases?
- 12.80 Describa cómo se estabilizan en agua los coloides hidrofílicos y los hidrofóbicos.

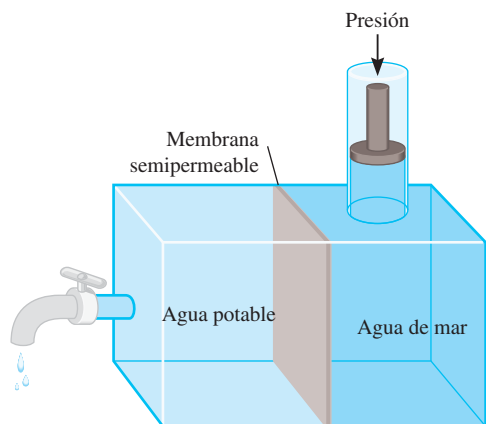
**Problemas adicionales**

- 12.81 Las disoluciones acuosas A y B contienen ambas urea a diferentes concentraciones. Al estar expuestas al aire, la presión de vapor de A permanece constante, mientras la de B disminuye de manera gradual. *a)* ¿Cuál disolución tiene un punto de ebullición más alto? *b)* Finalmente, las dos soluciones tienen la misma presión de vapor. Explique.
- 12.82 El agua y el metanol son miscibles entre sí, pero inmiscibles con octano ( $C_8H_{18}$ ). ¿Cuál de las siguientes figuras ilustra correctamente el caso en que volúmenes iguales de estos tres líquidos se mezclan en un tubo de ensayo a  $20^\circ C$ ? Suponga que los volúmenes son aditivos. (Las densidades de los líquidos son: metanol,  $0.792 \text{ g/mL}$ ; octano,  $0.703 \text{ g/mL}$ ; agua,  $0.998 \text{ g/mL}$ .)



- 12.83 La lisozima es una enzima que rompe la pared de las células bacterianas. Una muestra de lisozima extraída de la clara de huevo tiene una masa molar de  $13\,930 \text{ g}$ . Se disuelve una muestra de  $0.100 \text{ g}$  de esta enzima en  $150 \text{ g}$  de agua a  $25^\circ C$ . Calcule la disminución de la presión de vapor, la disminución del punto de congelación, el aumento del punto de ebullición y la presión osmótica de esta disolución. (La presión de vapor del agua a  $25^\circ C$  es de  $23.76 \text{ mmHg}$ .)

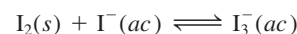
- 12.95 La desalinización es un proceso para quitar las sales disueltas del agua de mar. *a)* Describa brevemente cómo aplicaría la destilación y la congelación para este propósito. *b)* La desalinización también se puede realizar por *ósmosis inversa*, que usa alta presión para forzar el agua de una disolución más concentrada a una menos concentrada. Suponiendo que una muestra de agua de mar es de  $0.50\text{ M}$  en  $\text{NaCl}$ , calcule la presión mínima que se necesita aplicar para la ósmosis inversa a  $25^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es la principal ventaja de la ósmosis inversa sobre la destilación y la congelación?



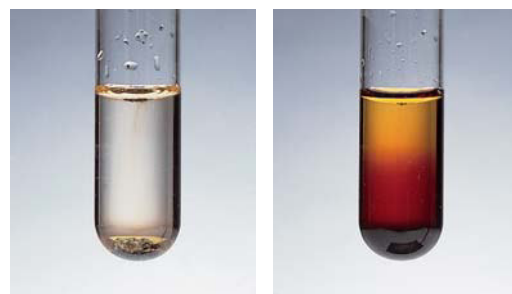
- 12.96 Los peces respiran el aire disuelto en el agua a través de sus branquias. Suponiendo que las presiones parciales del oxígeno y del nitrógeno en el aire son de  $0.20\text{ atm}$  y  $0.80\text{ atm}$ , respectivamente, calcule las fracciones molares de oxígeno y nitrógeno en el agua a  $298\text{ K}$ . Comente sus resultados. Vea en el ejemplo 12.6 las constantes de la ley de Henry.
- 12.97 Se ha aislado una proteína en forma de sal, cuya fórmula es  $\text{Na}_{20}\text{P}$  (esta notación significa que hay 20 iones  $\text{Na}^+$  asociados a una proteína cargada negativamente  $\text{P}^{20-}$ ). La presión osmótica de  $10.0\text{ mL}$  de una disolución que contiene  $0.225\text{ g}$  de la proteína es de  $0.257\text{ atm}$  a  $25.0^\circ\text{C}$ . *a)* A partir de estos datos, calcule la masa molar de la proteína. *b)* Calcule la masa molar real de la proteína.
- 12.98 Se utilizó un compuesto orgánico no volátil Z para preparar dos disoluciones. La disolución A contiene  $5.00\text{ g}$  de Z disueltos en  $100\text{ g}$  de agua y la disolución B contiene  $2.31\text{ g}$  de Z disueltos en  $100\text{ g}$  de benceno. La disolución A tiene una presión de vapor de  $754.5\text{ mmHg}$  en el punto de ebullición normal del agua y la disolución B tiene la misma presión de vapor en el punto de ebullición normal del benceno. Calcule la masa molar de Z en las disoluciones A y B y explique la diferencia.
- 12.99 El peróxido de hidrógeno con una concentración de  $3.0\%$  ( $3.0\text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $100\text{ mL}$  de disolución) se vende en las farmacias para utilizarse como antiséptico. Para  $10.0\text{ mL}$  de una disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $3.0\%$ , calcule: *a)* la cantidad de oxígeno gaseoso producido (en litros) a

TPE cuando todo el compuesto se descompone y *b)* la relación entre el volumen de  $\text{O}_2$  recolectado y el volumen inicial de la disolución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

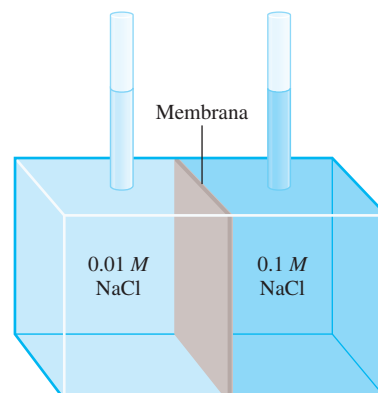
- 12.100 Indique cuál de los alcoholes del problema 12.12 sería el mejor disolvente para cada una de las siguientes sustancias y explique por qué: *a)*  $\text{I}_2$ , *b)*  $\text{KBr}$ , *c)*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ .
- 12.101 Antes de que sea sellada la botella de una bebida carbonatada se somete a presión con una mezcla de aire y dióxido de carbono. *a)* Explique la efervescencia que ocurre cuando se quita el tapón de la botella. *b)* ¿Qué causa la formación de una nubosidad cerca de la boca de la botella justo en el momento de destaparla?
- 12.102 El yodo ( $\text{I}_2$ ) es sólo parcialmente soluble en agua (fotografía de la izquierda). Con la adición de iones yoduro (por ejemplo, con  $\text{KI}$ ), el yodo se convierte en el ion triyoduro que rápidamente se disuelve (fotografía de la derecha):



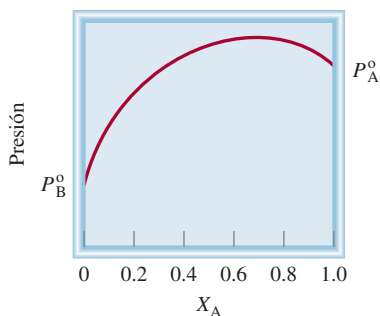
Describa el cambio en la solubilidad del  $\text{I}_2$ , en términos del cambio de las fuerzas intermoleculares.



- 12.103 En una campana sellada, a temperatura ambiente, se colocan dos recipientes, uno que contiene  $50\text{ mL}$  de una disolución acuosa de glucosa  $1.0\text{ M}$ , y el otro,  $50\text{ mL}$  de una disolución acuosa de glucosa  $2.0\text{ M}$ . ¿Cuáles serán los volúmenes de los dos recipientes cuando se alcance el equilibrio?
- 12.104 En el aparato que se muestra a continuación, ¿qué ocurrirá si la membrana es: *a)* permeable tanto al agua como a los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  *b)* permeable al agua y a los iones  $\text{Na}^+$  pero no a los iones  $\text{Cl}^-$ , *c)* permeable al agua pero no a los iones  $\text{Na}^+$  ni  $\text{Cl}^-$ ?



- 12.105 Explique por qué es esencial que los fluidos que se utilizan en las inyecciones intravenosas tengan aproximadamente la misma presión osmótica de la sangre.
- 12.106** El ácido clorhídrico concentrado comercial tiene una concentración de 37.7% en masa. ¿Cuál es su concentración molar? (La densidad de la disolución es de 1.19 g/mL.)
- 12.107 Explique cada uno de los siguientes enunciados: *a)* El punto de ebullición del agua de mar es mayor que el del agua pura. *b)* El dióxido de carbono abandona la disolución cuando se destapa una botella de bebida gaseosa. *c)* Para las disoluciones acuosas diluidas, la concentración molal y la concentración molar son aproximadamente iguales. *d)* En el estudio de las propiedades coligativas de una disolución (excepto la presión osmótica), es preferible expresar la concentración en unidades de molalidad en vez de molaridad. *e)* El metanol (p.e. 65°C) es útil como anticongelante, pero debe ser eliminado del radiador de los automóviles durante el verano.
- 12.108** Una mezcla de NaCl y sacarosa (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) con una masa total de 10.2 g se disuelve en suficiente cantidad de agua para obtener 250 mL de disolución. La presión osmótica de la disolución es de 7.32 atm a 23°C. Calcule el porcentaje en masa de NaCl en la mezcla.
- 12.109 Una disolución 0.050 M de ácido fluorhídrico (HF) se ioniza 11% a 25°C. Calcule la presión osmótica de la disolución.
- 12.110** Aquí se muestra una gráfica de presiones de vapor de dos líquidos A y B a diferentes concentraciones a cierta temperatura. ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son falsas? *a)* Las disoluciones muestran desviación negativa de la ley de Raoult. *b)* Las moléculas de A y B se atraen mutuamente más débilmente que entre las de su propia clase. *c)*  $\Delta H_{\text{disol}}$  es positiva. *d)* A  $X_A = 0.20$ , la disolución tiene un punto de ebullición más alto que el líquido B y un punto de ebullición menor que el líquido A.



- 12.111 Una muestra de 1.32 g de una mezcla de ciclohexano (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) y naftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) se disolvió en 18.9 g de benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). El punto de congelación de la disolución es de 2.2°C. Calcule el porcentaje en masa de la mezcla. (Vea las constantes en la tabla 12.2.)
- 12.112** ¿Cómo se ve afectada la solubilidad de un compuesto iónico con: *a)* la energía reticular, *b)* el disolvente (polar contra no polar), *c)* la entalpía de hidratación del catión y el anión?

- 12.113 Una disolución contiene dos líquidos volátiles, A y B. Complete la siguiente tabla, en la cual el símbolo  $\leftrightarrow$  indica fuerzas intermoleculares de atracción.

Fuerzas de atracción	Desviación de la ley de Raoult	$\Delta H_{\text{disol}}$
A $\leftrightarrow$ A, B $\leftrightarrow$ B >		
A $\leftrightarrow$ B	Negativa	
		Cero

- 12.114** La concentración del ácido sulfúrico concentrado comercial es 98.0% en masa, o 18 M. Calcule la densidad y la molalidad de la disolución.
- 12.115 La concentración del ácido nítrico concentrado comercial es 70.0% en masa, o 15.9 M. Calcule la densidad y la molalidad de la disolución.
- 12.116** Una mezcla de etanol y de 1-propanol se comporta de manera ideal a 36°C y está en equilibrio con su vapor. Si la fracción molar de etanol en la disolución es de 0.62, calcule su fracción molar en la fase de vapor a esta temperatura. (Las presiones de vapor del etanol y del 1-propanol puros, a 36°C, son de 108 mmHg y 40.0 mmHg, respectivamente.)
- 12.117 Para las disoluciones ideales, los volúmenes son aditivos. Esto significa que si 5 mL de A y 5 mL de B forman una disolución ideal, el volumen de la misma será de 10 mL. Proporcione una interpretación molecular para esta observación. Cuando se mezclan 500 mL de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) con 500 mL de agua, el volumen final es menor de 1 000 mL. ¿Por qué?
- 12.118** El amoníaco (NH<sub>3</sub>) es muy soluble en agua, pero el tricloruro de nitrógeno (NCl<sub>3</sub>) no lo es. Explique por qué.
- 12.119 Algunas veces se utiliza sulfato de aluminio [Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] en las plantas municipales de tratamiento de aguas para eliminar algunas partículas. Explique cómo funciona este proceso.
- 12.120** El ácido acético es un ácido débil que en disolución se ioniza como sigue:



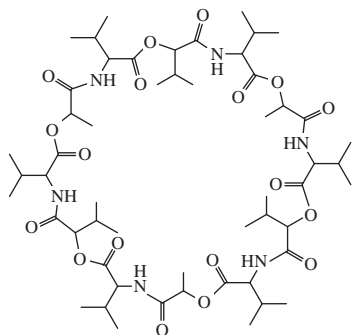
- Si el punto de congelación de una disolución de CH<sub>3</sub>COOH 0.106 m es de -0.203°C, calcule el porcentaje de ácido que está ionizado.
- 12.121 Para hacer mayonesa se tienen que incorporar pequeñas gotas de aceite en agua, en presencia de yema de huevo. ¿Cuál es la función de la yema de huevo? (*Sugerencia:* La yema de huevo contiene lecitinas, que son moléculas con un extremo polar y un largo cuerpo hidrocarbonado no polar.)
- 12.122** El ácido acético es una molécula polar capaz de formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua. Por lo tanto, tiene gran solubilidad en agua. El ácido acético también es soluble en benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), un disolvente no polar que no puede formar enlaces de hidrógeno. Una

- disolución de 3.8 g de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en 80 g de benceno tiene un punto de congelación de  $3.5^\circ\text{C}$ . Calcule la masa molar del soluto y sugiera cómo podría ser su estructura. (*Sugerencia:* Las moléculas del ácido acético pueden formar enlaces de hidrógeno consigo mismas.)
- 12.123 Una muestra de 2.6 L de agua contiene 192  $\mu\text{g}$  de plomo. ¿Esta concentración de plomo excede el límite de seguridad de 0.050 ppm de plomo por litro de agua potable? [*Sugerencia:* 1  $\mu\text{g}$  =  $1 \times 10^{-6}$  g. Partes por millón (ppm) se define como (masa del componente/masa de la disolución)  $\times 10^6$ .]
- 12.124** Los peces del océano Antártico viven en agua a  $-2^\circ\text{C}$ .  
 a) ¿Cuál debe ser la concentración de su sangre (en molalidad) para evitar que se congelen? Desde el punto de vista fisiológico, ¿es razonable esa concentración?  
 b) En años recientes, los científicos han descubierto en la sangre de estos peces un tipo especial de proteína que, aun encontrándose a bajas concentraciones ( $\leq 0.001 m$ ), tiene la capacidad de evitar el congelamiento de la sangre. Sugiera un mecanismo para la acción de esta proteína.
- 12.125 Como sabemos, si se agita una lata de bebida gaseosa y a continuación se abre, la bebida escapa en forma violenta. Sin embargo, si después de agitar la lata se golpea suavemente varias veces con una cuchara metálica, no ocurre la “explosión”. ¿Por qué?
- 12.126** ¿Por qué los cubos de hielo (por ejemplo los que hay en las bandejas del congelador de un refrigerador) son turbios por dentro?
- 12.127 En un contenedor cerrado se colocan dos matraces. El matraz A inicialmente contiene 0.15 moles de naftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) en 100 g de benceno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) y el matraz B inicialmente contiene 31 g de un compuesto desconocido disuelto en 100 g de benceno. Cuando se alcanza el equilibrio, se encuentra que el matraz A ha perdido 7.0 g de benceno. Si se supone un comportamiento ideal, calcule la masa molar del compuesto desconocido. Explique cualquier suposición que realice.
- 12.128** A  $27^\circ\text{C}$ , la presión de vapor del agua pura es de 23.76 mmHg y el de una disolución de urea es de 22.98 mmHg. Calcule la molalidad de la disolución.
- 12.129 Un ejemplo de desviación positiva, que se muestra en la figura 12.8a), es una disolución de acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) y disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ). a) Dibuje las estructuras de Lewis para estas moléculas. Explique la desviación del comportamiento ideal en términos de fuerzas intermoleculares. b) Una disolución formada por 0.60 moles de acetona y 0.40 moles de disulfuro de carbono tiene una presión de vapor de 615 mmHg a  $35.2^\circ\text{C}$ . ¿Cuál sería la presión de vapor si la disolución se comportara de manera ideal? La presión de vapor de los disolventes puros a la misma temperatura son: acetona, 349 mmHg; disulfuro de carbono, 501 mmHg. c) Prediga el signo de  $\Delta H_{\text{disol}}$ .
- 12.130** Los líquidos A (masa molar de 100 g/mol) y B (masa molar de 110 g/mol) forman una disolución ideal. A  $55^\circ\text{C}$ , A tiene una presión de vapor de 95 mmHg y B tiene una presión de vapor de 42 mmHg. Se prepara una disolución mezclando masas iguales de A y B. a) Calcule la fracción molar de cada componente en la disolución. b) Calcule las presiones parciales de A y B sobre la disolución a  $55^\circ\text{C}$ . c) Suponga que una parte del vapor descrito en b) se condensó hasta formar el líquido en un contenedor separado. Calcule la fracción molar de cada componente en este líquido y la presión de vapor de cada componente sobre este líquido a  $55^\circ\text{C}$ .
- 12.131 Se cubre uno de los extremos de un tubo muy largo con una membrana semipermeable. ¿A qué profundidad (en metros) debe sumergirse el tubo en el mar para que el agua pura comience a atravesar la membrana? Suponga que el agua está a  $20^\circ\text{C}$  y asuma que se comporta como si fuera una disolución de  $\text{NaCl}$  0.70 M. La densidad del agua de mar es de  $1.03 \text{ g/cm}^3$  y la aceleración debida a la gravedad es de  $9.81 \text{ m/s}^2$ .
- 12.132** Dos matraces, 1 y 2, que contienen 50 mL de urea 0.10 M y 50 mL de urea 0.20 M, respectivamente, se colocan en un contenedor que está herméticamente sellado (vea la figura 12.12) a 298 K. Calcule la fracción molar de urea en las disoluciones en equilibrio. Suponga un comportamiento ideal.
- 12.133 Una mezcla de los líquidos A y B exhibe un comportamiento ideal. A  $84^\circ\text{C}$ , la presión total de vapor de una disolución que contiene 1.2 moles de A y 2.3 moles de B es de 331 mmHg. Debido a la adición de otro mol de B a la disolución, la presión de vapor se incrementa a 347 mmHg. Calcule las presiones de vapor de A y B puros a  $84^\circ\text{C}$ .
- 12.134** Mediante la ley de Henry y la ecuación del gas ideal demuestre que la afirmación de que el volumen de un gas que se disuelve en una cantidad dada de disolvente es independiente de la presión del gas. (*Sugerencia:* La ley de Henry se puede modificar como  $n = kP$ , donde  $n$  es el número de moles del gas disuelto en el disolvente.)
- 12.135 a) Derive la ecuación que relaciona la molalidad ( $m$ ) de una disolución con su molaridad ( $M$ )
- $$m = \frac{M}{d - \frac{M \cdot M}{1000}}$$
- donde  $d$  es la densidad de la disolución (g/mL) y  $M$  es la masa molar del soluto (g/mol). (*Sugerencia:* Comience por expresar el disolvente en kilogramos en términos de la diferencia entre la masa de la disolución y la masa del soluto.) b) Muestre que, para disoluciones acuosas diluidas,  $m$  es aproximadamente igual a  $M$ .
- 12.136** A 298 K, la presión osmótica de una disolución de glucosa es de 10.50 atm. Calcule el punto de congelación de la disolución. La densidad de la disolución es de 1.16 g/mL.
- 12.137 Una estudiante realizó el siguiente procedimiento para medir la presión del dióxido de carbono en una botella de refresco. Primero, pesó la botella (853.5 g). Después, quitó cuidadosamente la tapa para dejar escapar el  $\text{CO}_2$ . Luego, volvió a pesar la botella con la tapa (851.3 g).



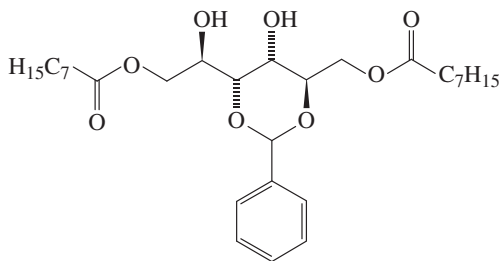
Por último, midió el volumen del refresco (452.4 mL). Dado que la constante del  $\text{CO}_2$  para la ley de Henry en el agua a  $25^\circ\text{C}$  es de  $3.4 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$ , calcule la presión de  $\text{CO}_2$  en la botella original. ¿Por qué esta presión es tan sólo una estimación del valor real?

- 12.138** La valinomicina es un antibiótico que se une a los iones  $\text{K}^+$  y los difunde a través de las membranas y en el interior de las células, para contrarrestar el equilibrio iónico. A continuación se presenta el esqueleto de la estructura de la molécula en la cual, los extremos de cada línea recta corresponden a un átomo de carbono (a menos que un átomo de N o de O esté presente al final de la línea). Hay tantos átomos H unidos a cada átomo de C como sean necesarios para dar a cada átomo C un total de cuatro enlaces. Utilice las directrices de “lo semejante disuelve lo semejante” para explicar su función. (*Sugerencia:* Los grupos  $-\text{CH}_3$  presentes en los dos extremos de las secciones de la molécula representadas en forma de Y son no polares.)



### Interpretación, modelación y estimación

- 12.141** La molécula que aquí se dibuja se ha mostrado prometedora como agente para limpiar derrames de petróleo en agua. En vez de dispersar el petróleo en el agua, como lo harían las moléculas de jabón (vea las figuras 12.19 y 12.20), estas moléculas se enlazan con el petróleo para formar un gel, que se puede fácilmente separar del cuerpo de agua. Sugiera una explicación de la capacidad de este compuesto para remover el petróleo del agua.



- 12.142** La constante de la ley de Henry para oxígeno en agua a  $25^\circ\text{C}$  es  $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \cdot \text{atm}$ . Calcule la molaridad del oxígeno en el agua bajo 1 atmósfera de aire. Comente

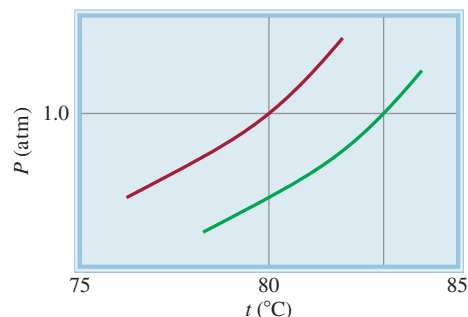
- 12.139** A menudo la determinación de la masa molar de un compuesto por medición de la presión osmótica se lleva a cabo a varias concentraciones diferentes para obtener un valor promedio más confiable. A partir de los siguientes datos de presión osmótica de poli(metacrilato de metilo) a  $25^\circ\text{C}$ , determine gráficamente la masa molar del polímero. [*Sugerencia:* Reordene la ecuación (12.8) de modo que  $\pi$  se exprese en términos de  $c$ , que es el número de gramos del soluto por litro de disolución.]

$\pi$ (atm)	$8.40 \times 10^{-4}$	$1.72 \times 10^{-3}$	$2.52 \times 10^{-3}$	$3.23 \times 10^{-3}$	$7.75 \times 10^{-3}$
$c$ (g/L)	8.10	12.31	15.00	18.17	28.05

- 12.140** Aquí hay un truco para después de la comida. Cuando los invitados todavía estaban sentados a la mesa, el anfitrión les dio a cada uno de ellos un vaso de agua con un cubo de hielo flotando y un trozo de cordel de alrededor de 2 a 3 pulgadas de longitud. Luego les pidió encontrar un modo de elevar el cubo de hielo sin tocarlo con la mano ni usar ningún otro objeto como cuchara o tenedor. Explique cómo se puede realizar esta tarea. (*Sugerencia:* Todavía no habían levantado la mesa, de modo que el salero y el pimentero aún estaban ahí.)

sobre las posibilidades que tendría nuestra sobrevivencia sin moléculas de hemoglobina. (Recuerde, de problemas anteriores, que el volumen total de la sangre en un ser humano adulto es alrededor de 5 L.)

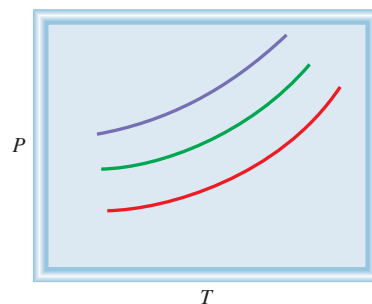
- 12.143** El diagrama muestra las curvas de presión de vapor para benceno puro y una disolución de un soluto no volátil en benceno. Estime la molalidad de la disolución en benceno.



- 12.144** Un error común es que añadiendo sal al agua que se usa para cocinar el espagueti se acorta el tiempo de coc-

ción, posiblemente porque aumenta el punto de ebullición del agua. Calcule el punto de ebullición de una disolución típica de agua salada que se usa para cocinar espagueti. ¿Usted piensa que este aumento en la temperatura hará mucha diferencia en el tiempo de cocción para el espagueti?

- 12.145 Estime el volumen de la gota de aceite que se formará por el compuesto estearato de sodio que se muestra en la figura 12.19.
- 12.146 El diagrama siguiente muestra las curvas de presión de vapor de dos líquidos A y B y una disolución de los dos líquidos. Dado que A es más volátil que B, haga coincidir las curvas con los líquidos puros y la disolución.



### Respuestas a los ejercicios de práctica

**12.1** Disulfuro de carbono. **12.2** 7.44%. **12.3** 0.638 *m*.  
**12.4** 8.92 *m*. **12.5** 13.8 *m*. **12.6**  $2.9 \times 10^{-4}$  *M*. **12.7** 37.8 mmHg; 4.4 mmHg. **12.8**  $T_b$ : 101.3°C;  $T_f$ : -4.48°C. **12.9** 21.0

atm. **12.10** 0.066 *m* y  $1.3 \times 10^2$  g/mol. **12.11**  $2.60 \times 10^4$  g. **12.12** 1.21.



## El cuchillo equivocado<sup>5</sup>

El doctor Thomas Noguchi, renombrado médico forense de Los Ángeles, estaba haciendo la necropsia de un joven de unos 20 años de edad que había sido asesinado con un arma blanca. Un detective de homicidios del Departamento de Policía de Los Ángeles entró en la habitación. Llevaba un maletín de color café que contenía el arma mortal. “¿Quiere revisarlo?”, preguntó.

“No”, dijo Noguchi. “Yo le diré exactamente cómo fue.”

El doctor Noguchi no alardeaba. Quería demostrar una importante técnica forense a los médicos residentes de patología, que observaban la necropsia. El método tradicional para medir la longitud de un cuchillo consistía en introducir una disolución de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) en la herida y después hacer un estudio de rayos X, pero él creía haber encontrado un mejor método.

Encendió un mechero Bunsen y fundió un poco de metal de Wood, ante la mirada del detective y de los residentes. (El metal de Wood es una aleación de bismuto, plomo, estaño y cadmio, que tiene un bajo punto de fusión, de  $71^\circ\text{C}$ .) A continuación seleccionó una herida del tórax de la víctima, localizada por encima del hígado e introdujo por ella el metal líquido, que se deslizó por la herida hasta llegar al hígado. Cuando se enfrió el metal, obtuvo un molde exacto de la punta del arma asesina. Agregó la medida de esta punta a la distancia desde el hígado y la superficie de la piel del tórax. Después le dijo al detective de homicidios: “Se trata de un cuchillo de cinco y media pulgadas de largo, una pulgada de ancho y un dieciseisavo de pulgada de grosor”.

El detective sonrió y miró en su maletín. “Lo siento, doctor Noguchi.” Sacó una navaja mucho más pequeña, de sólo 3 pulgadas de largo.

“Es el cuchillo equivocado”, dijo inmediatamente Noguchi.

“Oh, ahora escuche”, dijo el detective. “Encontramos el cuchillo con el que lo mataron en la misma escena del crimen.”

“Usted no tiene el arma asesina”, insistió el doctor Noguchi.

El detective no podía creerle. Pero dos días después, la policía encontró un cuchillo ensangrentado en un bote de basura a dos calles de la escena del crimen. El arma medía exactamente cinco y media pulgadas de largo, una pulgada de ancho y un dieciseisavo de pulgada de grosor. Y la sangre que había en la hoja coincidía con la de la víctima.

Era el arma asesina. La navaja que había descubierto la policía en la escena del crimen había sido utilizada por la víctima para defenderse. Y dos cuchillos significaban una lucha con cuchillos. ¿Era parte de un pleito entre pandillas? La policía investigó y encontró que la víctima era miembro de una pandilla que estaba en pleito con otra. Al interrogar a los miembros de la pandilla rival, finalmente identificaron al asesino.



<sup>5</sup> Adaptado, con autorización, de Simon & Schuster de “Coroner”, por Thomas T. Noguchi, M. D., Derechos reservados 1984 por Thomas Noguchi y Joseph DiMona.

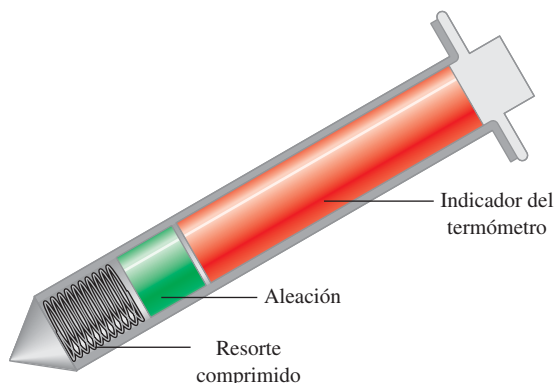
### Composición del metal de Wood\*

Componente	Punto de fusión (°C)
Bismuto (50%)	271
Cadmio (12.5%)	321
Plomo (25%)	328
Estaño (12.5%)	232

\* Los componentes se muestran en porcentaje en masa, y el punto de fusión es el del metal puro.

## Indicios químicos

1. ¿Cuál es la función de la disolución de  $\text{BaSO}_4$  como método tradicional para medir las dimensiones de una herida, causada por arma blanca, en el cuerpo de la víctima? Describa una aplicación médica del  $\text{BaSO}_4$ .
2. Como se muestra en la tabla, el punto de fusión de cada uno de los metales puros es mucho más alto que el del metal de Wood. ¿Cómo se explica su bajo punto de fusión?
3. El metal de Wood se utiliza en los aspersores automáticos que se encuentran en los techos de los hoteles y almacenes. Explique cómo funciona el sistema de dichos aspersores.
4. El punto de fusión de una aleación puede alterarse al cambiar su composición. También se han desarrollado algunos materiales orgánicos con el mismo propósito. A continuación se muestra un diagrama simplificado del termómetro por contacto que se utiliza cuando se cocina un pavo. Describa cómo funciona este termómetro.



Termómetro por contacto utilizado para cocinar pavos.