



Tema 6. Sistemas dispersos. Termodinámica de las disoluciones de comportamiento ideal y no ideal; disoluciones de no electrolitos; disoluciones de electrolitos

## Tema 6B. Propiedades coligativas

Javier Izquierdo Pérez

Departamento de Química, Unidad Departamental de Química Física

Despacho 3 – [jizquier@ull.edu.es](mailto:jizquier@ull.edu.es)

### Bibliografía

1. CASTELLAN, G.W. Physical Chemistry, 3rd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Menlo Park, California, USA, 1983.

1. Potenciales químicos en disolución sólido-líquido.
2. Consecuencias en equilibrios termodinámicos → propiedades coligativas.
  1. Diagrama de fases disolución sólido-líquido.
3. Descenso crioscópico.
4. Aumento ebulloscópico.
5. Determinación de masas moleculares.
6. Disminución de la presión de vapor.
7. Transición líquido-gas de una mezcla binaria ideal.
8. Ósmosis y presión osmótica.

# Tema 6B.Propiedades coligativas.

## 1. Potenciales químicos en disolución sólido-líquido

- Los potenciales químicos de soluto y disolvente en **disolución líquida** siguen la tendencia:

### DISOLVENTE

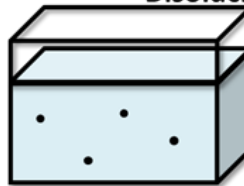
Por encontrarse en equilibrio de fases con el gas producido por su presión de vapor de líquido, que es un gas ideal

$$\mu_D = \mu_D^0 + RT \ln(x_D)$$

Tema 6A.

### 1.4. Disoluciones ideales vs. reales y de

#### Disolución ideal



Moléculas de soluto que se mueven en un disolvente sin interaccionar

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i)$$

### SOLUTO

Sus moléculas en el disolvente tienen un comportamiento similar al de un gas ideal en un volumen

$$\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln(x_S)$$

- Las fracciones molares siempre tienen valor entre 0 y 1
- Por tanto,  $\ln(x)$  siempre es negativo o cero
  - Por tanto,  $\mu < \mu^0 \rightarrow$  siempre el potencial químico de un compuesto en una mezcla es inferior al potencial químico del compuesto puro.

Soluto y disolvente son siempre más estables al formarse la disolución y **co-ligarse**

**Aumenta la tendencia a mantener la fase de disolución como líquida por ser más estable**

Altera los equilibrios donde interviene la fase líquida del disolvente  
Surgen las

**PROPIEDADES COLIGATIVAS**

## Tema 6B.Propiedades coligativas.

### 2. Consecuencias en equilibrios termodinámicos → propiedades coligativas

Aumenta la tendencia a mantener la fase de disolución como líquida por ser más estable

Altera los equilibrios donde interviene la fase líquida del disolvente



## Tema 6B.Propiedades coligativas.

### 2. Consecuencias en equilibrios termodinámicos → propiedades coligativas

**Aumenta la tendencia a mantener la fase de disolución como líquida por ser más estable**

**Propiedades coligativas por alteraciones en los equilibrios que las originan**

Altera los equilibrios donde interviene la fase líquida del disolvente

Equilibrio Sólido – líquido

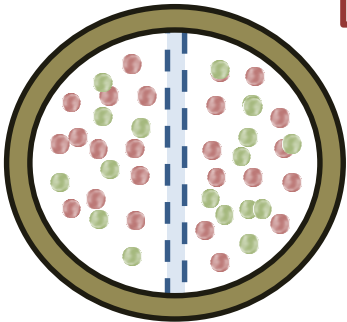
**1. DESCENSO CRIOSCÓPICO**

**EQUILIBRIOS DE FASE**

Equilibrio Líquido – gas

**2. AUMENTO EBULLOSCÓPICO  
3. DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR**

Equilibrio de transferencia de masa entre dos fases líquidas



Si sólo es posible la transferencia de moléculas de disolvente a través de una membrana semipermeable, este disolvente puede fluir hasta cumplir con la condición de equilibrio químico: igualar **potenciales químicos**.



**4. ÓSMOSIS**

Aparece una tendencia espontánea para la transferencia de moléculas de disolvente desde la fase diluida a la fase concentrada

Cuando esta transferencia no es posible, la tendencia de movilidad de estas moléculas produce una **presión osmótica**

# Tema 6B. Propiedades coligativas.

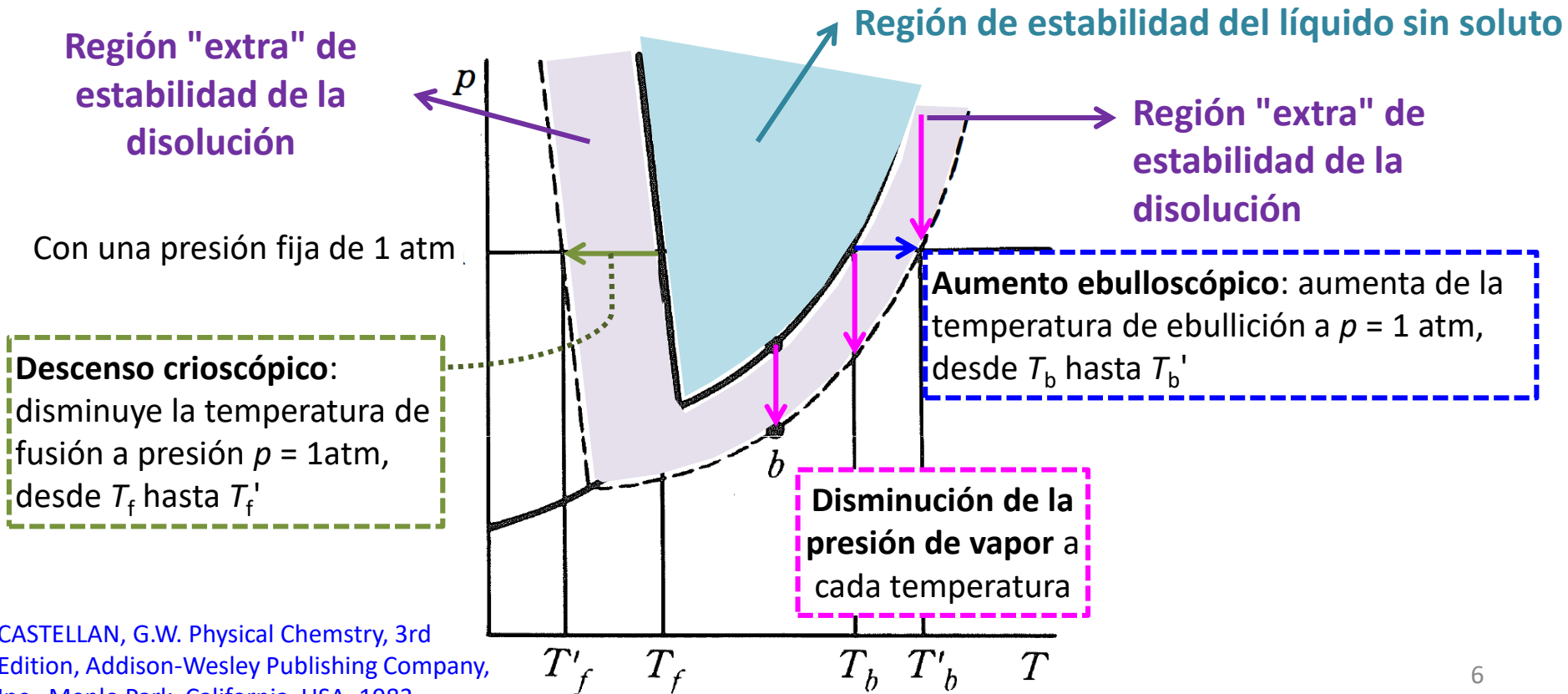
## 2.1 Diagrama de fases disolución sólido-líquido

### 1. DESCENSO CRIOSCÓPICO

Visibles en el  
diagrama de fases  
del disolvente

### 2. AUMENTO EBULLOSCÓPICO 3. DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR

- Como el potencial químico del disolvente disminuye al formarse la disolución líquida, el diagrama de fases del disolvente muestra mayor **región en la que el líquido es más estable**



# Tema 6B. Propiedades coligativas.

## 3. Descenso crioscópico

### 1. DESCENSO CRIOSCÓPICO

Equilibrio Sólido – líquido



**SI LA DISOLUCIÓN  
ES DILUIDA**

$$\Delta T = -K_f \cdot m$$

Relación entre el cambio de temperatura de equilibrio sólido-líquido del disolvente con la molalidad

Diferencia de temperaturas  
de fusión-solidificación

$$T - T_0 = \Delta T$$

$T_0 \rightarrow$  temp. fusión **disolvente  
puro** (molalidad  $m = 0$ )

$T \rightarrow$  temp. fusión **disolución**  
(molalidad  $m \neq 0$ )

**Molalidad**

$$m = \frac{\text{moles soluto}}{\text{Masa(kg) disolvente}}$$

**CONSTANTE CRIOSCÓPICA**

Masa molecular disolvente en kg/mol

$$K_f = \frac{M_D R T_0^2}{\Delta H_{\text{fus}}}$$

Entalpía fusión

Si el disolvente es agua

$$K_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,018 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (273\text{K})^2}{6020 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}$$

Todo son propiedades  
fisicoquímicas del disolvente

$$K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,853 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$$

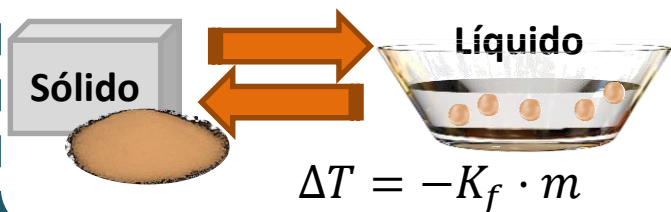
**El descenso crioscópico no depende de la naturaleza del soluto, sólo depende de la naturaleza del disolvente y la concentración**

# Tema 6B. Propiedades coligativas.

## 4. Aumento ebulloscópico

### 1. DESCENSO CRIOSCÓPICO

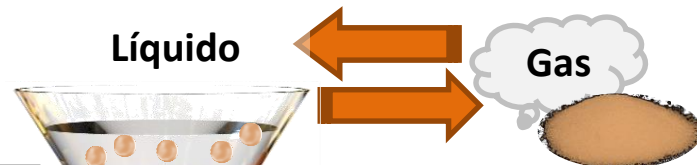
Equilibrio Sólido – líquido



### 2. AUMENTO EBULLOSCÓPICO

Líquido

Gas



Equilibrio de ebullición  
del disolvente

$$\Delta T = K_b \cdot m$$

Diferencia de temperaturas  
de ebullición-condensación

$$T - T_0 = \Delta T$$

$T_0 \rightarrow$  temp. Ebullición **disolvente**  
**puro** (molalidad  $m = 0$ )

$T \rightarrow$  temp. ebullición **disolución**  
(molalidad  $m \neq 0$ )

### CONSTANTE CRIOSCÓPICA

Masa molecular disolvente en kg/mol

$$K_b = \frac{M_D R T_0^2}{\Delta H_{\text{vap}}}$$

Entalpía  
vaporización

Si el disolvente es agua

$$K_f(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,018 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (373\text{K})^2}{44700 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}$$

Todo son propiedades  
fisicoquímicas del disolvente

$$K_b(\text{H}_2\text{O}) = 0.513 \text{ K} \cdot \text{kg/mol}$$

### Molalidad

$$m = \frac{\text{moles soluto}}{\text{Masa(kg) disolvente}}$$

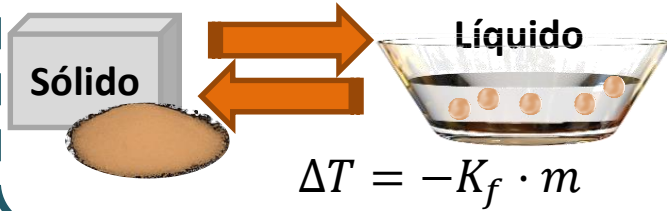
**El aumento ebulloscópico tampoco depende de la naturaleza del soluto, sólo depende de la naturaleza del disolvente y la concentración**

## Tema 6B. Propiedades coligativas.

### 5. Determinación de masas moleculares

#### 1. DESCENSO CRIOSCÓPICO

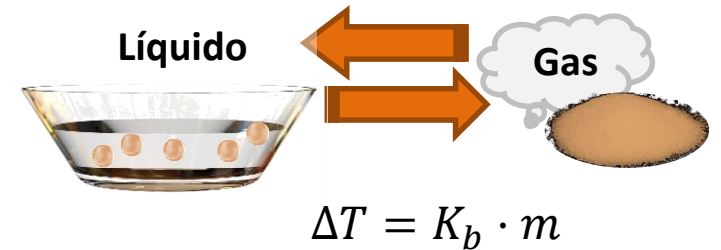
Equilibrio Sólido – líquido



#### Molalidad

$$m = \frac{\text{moles soluto}}{\text{Masa (kg) dvte.}}$$

#### 2. AUMENTO EBULLOSCÓPICO



- Siempre ha sido fácil determinar la temperatura de fusión o ebullición de una disolución y su diferencia con la del disolvente:  $\Delta T = T - T_0$ , así como las masas de un soluto y un disolvente.
- Tradicionalmente ha sido complejo determinar una masa molecular

$$\Delta T = \pm K_{b/f} m \xrightarrow{\text{Hallar molalidad}} m = \frac{n_s}{\text{kg dvte.}} \xrightarrow{\text{Hallar moles de soluto}} n_s = \frac{\text{masa (g) pesada de soluto}}{\text{Masa molecular soluto}}$$

Constante  $\nearrow$   $\nwarrow$

#### Práctica Determinación de la masa molecular de la urea por crioscopia



## Tema 6B. Propiedades coligativas.

### 6. Disminución de la presión de vapor

- Los potenciales químicos de soluto y disolvente en **disolución líquida** siguen la misma tendencia que un gas ideal en una mezcla,

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(x)$$

- Para un compuesto **volátil**, la presión parcial define su potencial químico la fase gas

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(p_i)$$

Tema 6B. Propiedades coligativas.

#### 1. Potenciales químicos

##### DISOLVENTE

$$\mu_D = \mu_D^0 + RT \ln(x_D)$$

##### SOLUTO

$$\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln(x_S)$$

Tema 4B:

Espontaneidad y equilibrio

#### 6. Expresiones de $\mu$

Para gases (ideales)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(p_i)$$

Sólo válido con la presión parcial en atmósferas

$$\mu^0 + RT \ln(x) = \mu^0 + RT \ln(p_i)$$

*Equilibrio de fases*

- Como consecuencia  $p_i = Cte \cdot x_i \rightarrow$  si el soluto o el disolvente es volátil, su presión parcial en la fase gaseosa varía proporcionalmente con su fracción molar

### Para un disolvente volátil

Si estuviera puro ( $x_D = 1$ ) entonces su presión de vapor sería la del estado puro ( $p_D = p_D^0$ )

La constante de proporcionalidad coincide con la presión parcial del disolvente puro

$$p_D = p_D^0 \cdot x_D$$

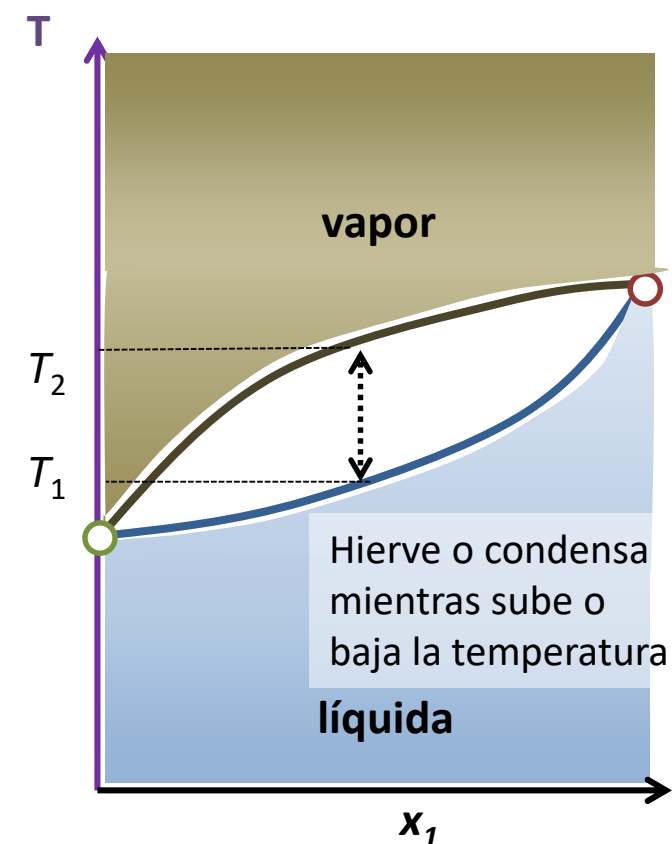
### Ley de Raoult

Un disolvente líquido capaz de ejercer una presión de vapor siempre se comporta siguiendo esta tendencia si está en mayor proporción ( $x_D \approx 1$ ).

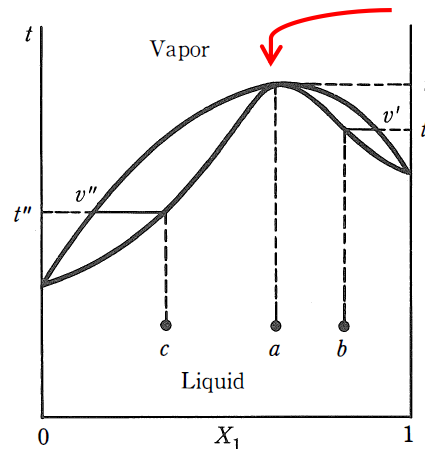
# Tema 6B. Propiedades coligativas.

## 7.1 Ebullición ideal y mezclas azeotrópicas

- Un compuesto puro mantiene su temperatura constante durante la ebullición
- **Una disolución líquido-líquido ideal**, en la que ambos componentes siguen la Ley de Raoult, empieza a hervir cuando la temperatura llega a la frontera inferior, y cambia su temperatura durante la ebullición hasta que llega a la temperatura de la frontera superior  
→ la temperatura no es constante durante la ebullición



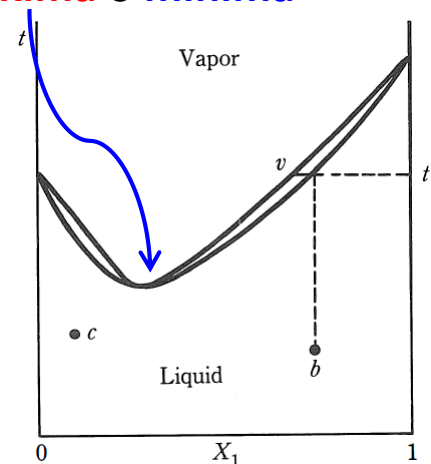
**Excepciones:** Cuando hay importantes desviaciones de la Ley de Raoult, puede darse ebullición de toda la mezcla a una temperatura **máxima** o **mínima**



80 % agua ( $T_b = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

20 % HCl ( $T_b = -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

**AZEÓTROPO ( $T_b = 109\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**



4 % agua ( $T_b = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

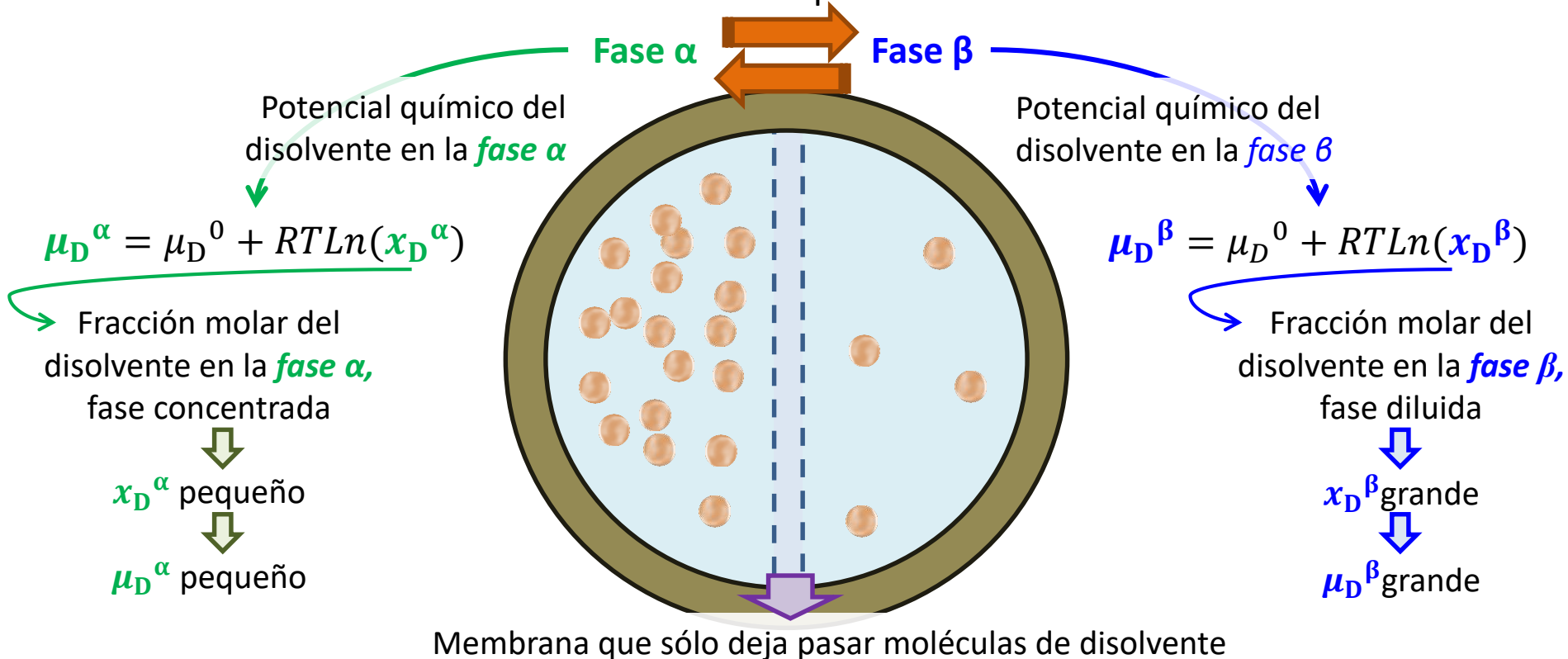
96 % etanol ( $T_b = 78,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

**AZEÓTROPO ( $T_b = 78,17\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

## Tema 6B.Propiedades coligativas.

### 8. Ósmosis y presión osmótica

Dos fases formadas por sendas disoluciones con un mismo disolvente en equilibrio a través de una membrana que permite sólo transferencia de moléculas del disolvente evolucionarán hasta alcanzar un equilibrio de fases



Para que se establezca el **equilibrio** los **potenciales químicos** deben **igualarse**

$$\mu_D^\alpha = \mu_D^\beta, \text{ lo cual puede ocurrir si } x_D^\alpha = x_D^\beta$$

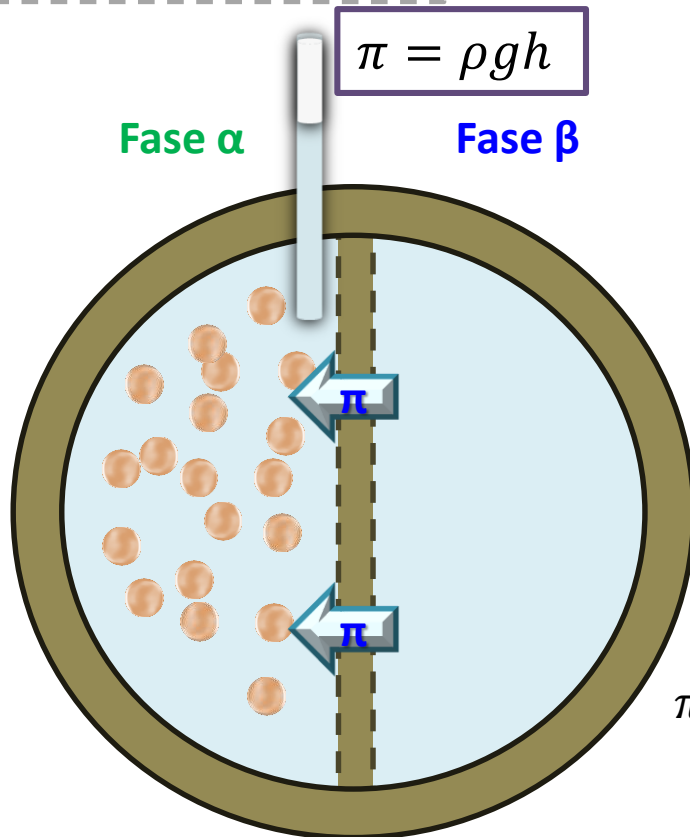
Con membrana móvil, fluye disolvente hacia la fase α para igualar concentraciones

## Tema 6B.Propiedades coligativas.

### 8. Ósmosis y presión osmótica

Dos fases formadas por sendas disoluciones con un mismo disolvente en equilibrio a través de una membrana que permite sólo transferencia de moléculas del disolvente evolucionarán hasta alcanzar un equilibrio de fases

$\pi$  puede medirse por presión hidrostática de una columna de líquido



- Normalmente la membrana no es móvil, por lo que el disolvente tiende a transferirse pero no llega a cambiar el volumen:
  - No cambian las concentraciones porque  $V = \text{cte}$
  - Las moléculas que tienden a transferirse ejercen una **presión osmótica,  $\pi$** , sobre la disolución concentrada
- El nuevo equilibrio de fases se define por:
$$\mu_D^\alpha(T, p + \pi, x_D^\alpha) = \mu_D^\beta(T, p, x_D^\beta)$$
- La integración de la expresión del potencial químico resulta **disoluciones diluidas** en la relación:

$$\pi = \frac{n_{\text{solute}} \cdot RT}{V}$$

$$\pi = cRT$$

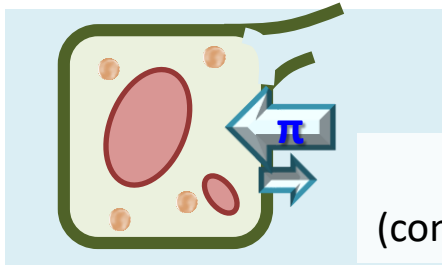
Relación directa entre presión osmótica y concentración molar

## Tema 6B.Propiedades coligativas.

### 8. Ósmosis y presión osmótica

- Las membranas de las células vivas son semipermeables y permiten transferencia de moléculas de agua como disolvente sin gasto de energía, mientras limitan la transferencia de determinados solutos.

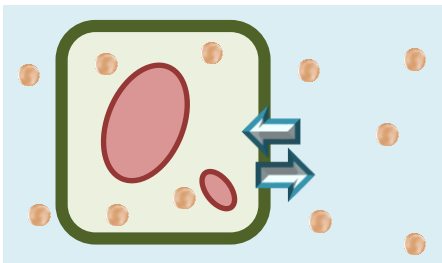
La ósmosis tiene consecuencias sobre las membranas celulares



En medio **hipotónico**  
(concentración menor que la intracelular)

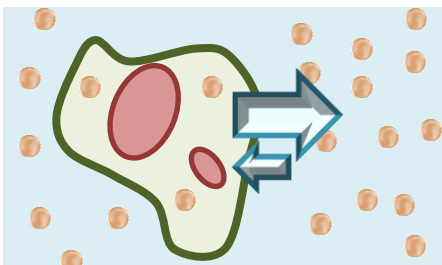
posibilidades

- La pared celular puede soportar la presión osmótica
- La pared celular se rompe



En medio **isotónico**  
(concentración igual que la intracelular)

Permanece en equilibrio



En medio **hipertónico**  
(concentración mayor que la intracelular)

Deshidratación