

Clase de Físicoquímica de soluciones

Milton de la Fuente

3 de abril de 2007

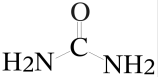
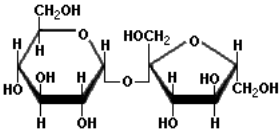
Solución es una mezcla homogénea a nivel molecular ¿Son soluciones

- ▶ el aire?
- ▶ la leche?
- ▶ una mezcla agua/aceite?

Solubilidades de varias sustancias en agua

Clase de
Físicoquímica de
soluciones

Milton de la
Fuente

Sustancia	Solubilidad (g/100 mL)
NaCl	35.9
CaCO ₃	0.0093
	0.0023
	0.0062
O=O	0.0084
	109
	230

- ▶ no existen sustancias absolutamente insolubles
- ▶ las sustancias polares que forman puentes de H (urea, sacarosa) son bien solubles
- ▶ las sustancias apolares (O_2 , metano, etano) son muy poco solubles
- ▶ las sustancias iónicas ($NaCl$, $CaCO_3$) pueden ser muy solubles o muy poco solubles

Entalpía de disolución

Clase de
Físicoquímica de
soluciones

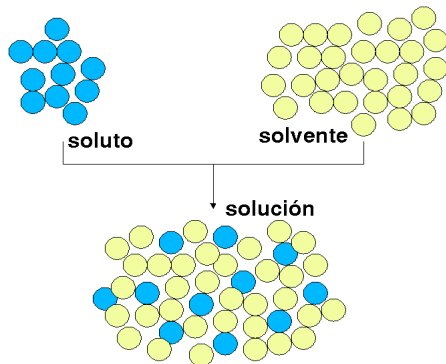
Milton de la
Fuente

Sustancia	ΔH de disolución (kJ/mol)
KOH	-56
NH ₄ NO ₃	+25

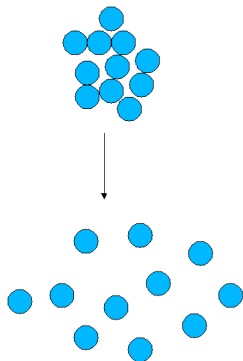
- ▶ ¿Porqué algunas sustancias se disuelven fácilmente entre sí?
- ▶ ¿Porqué algunas sustancias no se disuelven bien en otras?
- ▶ ¿A qué se debe el calor de disolución?
- ▶ ¿Cuales son las propiedades de las soluciones?
- ▶ ¿Cómo se expresa la concentración de las soluciones?

Modelación termodinámica de la formación de soluciones

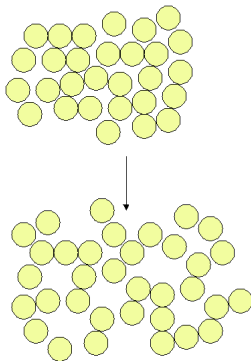
Estado inicial (soluto y solvente separados) → Estado final (solución)



Modelación termodinámica de la formación de soluciones



Separación de las
moléculas de soluto
($\Delta H > 0$)

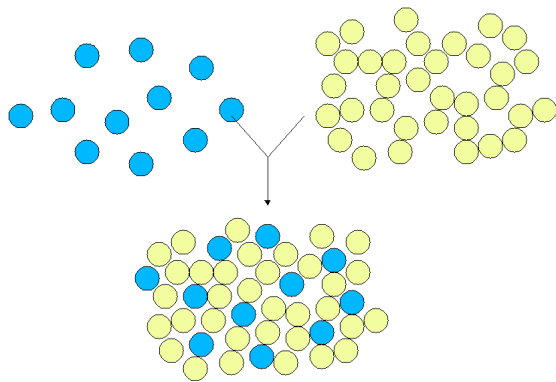


Creación de huecos en el
solvente ($\Delta H > 0$)

Modelación termodinámica de la formación de soluciones

Clase de
Físicoquímica de
soluciones

Milton de la
Fuente



Inclusión de las moléculas de soluto separadas en los huecos del solvente (solvatación) ($\Delta H < 0$)

Entalpía de disolución

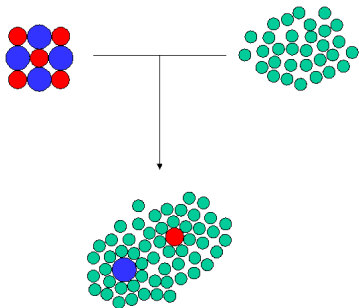
Procesos en el modelo:

Separación de las moléculas de soluto	$\Delta H > 0$
Creación de huecos en el solvente	$\Delta H > 0$
Solvatación de las moléculas del soluto en los huecos del solvente	$\Delta H < 0$
Proceso total de disolución	$\Delta H < 0, 0, > 0$

$\text{KOH}_{(sól)} \rightarrow \text{KOH}_{(solución)} \quad \Delta H = -56 \text{ kJ/mol}$
(solución se calienta; la solvatación libera más energía)

$\text{NH}_4\text{NO}_{3(sól)} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_{3(solución)} \quad \Delta H = +25 \text{ kJ/mol}$ (solución se enfría; la ruptura de interacciones soluto-soluto y solvente-solvente requiere más energía que la cedida por la solvatación)

Entropía de mezcla



¿Cómo es el cambio de entropía al hacer una solución de NaCl en agua?

La entropía de mezcla debería ser siempre **positiva**

Formación espontánea de soluciones

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\Delta S > 0)$$

Sustancia	Solubilidad (g/100 mL)
NaCl	35.9
CaCO ₃	0.0093
urea	109
sacarosa	230

En todos estos casos la entropía de disolución debería ser positiva. Luego el CaCO₃ tendría un $\Delta H_{\text{disolución}} \gg 0$ (requeriría una gran energía romper las interacciones Ca²⁺ - CO₃²⁻)

¿Porqué los compuestos apolares no se disuelven en agua?

Sustancia	Solubilidad (g/100 mL)
NaCl	35.9
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	0.0023
$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	0.0062
O=O	0.0084
sacarosa	230

- ▶ En la disolución de etano(gas) en agua predominan las interacciones finales etano-agua
- ▶ el ΔH debería ser < 0
- ▶ $\Delta G = \Delta H (<0) - T \Delta S (>0) < 0$
- ▶ el etano debería ser muy soluble en agua

Para la transferencia: medio apolar $\rightarrow$ agua

Compuesto	$\Delta H(kJ/mol)$	$\Delta S(J/mol)$	$\Delta G(kJ/mol)$
etano	-10450	-87.8	16300
propano	-7100	-92	20480
butano	-3340	-96.1	24660

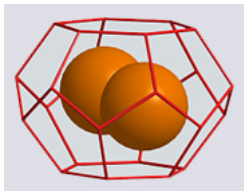
- ▶ Las transferencias no son espontáneas
- ▶ Los ΔS son **negativos**
- ▶ Los ΔH son negativos

Efecto hidrofóbico

¿Cual es el origen del gran cambio en entropía negativo que acompaña a la disolución de compuestos apolares en agua?

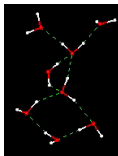
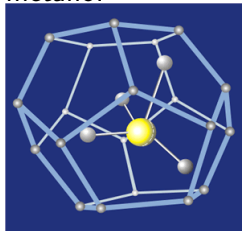
Los compuestos apolares no son solvatados en agua sino que quedan al interior de cristales de agua huecos:

Br₂:



Estructura del agua

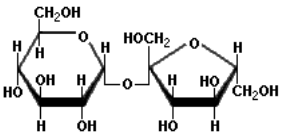
metano:



Resumen de solubilidades

Clase de
Físicoquímica de
soluciones

Milton de la
Fuente

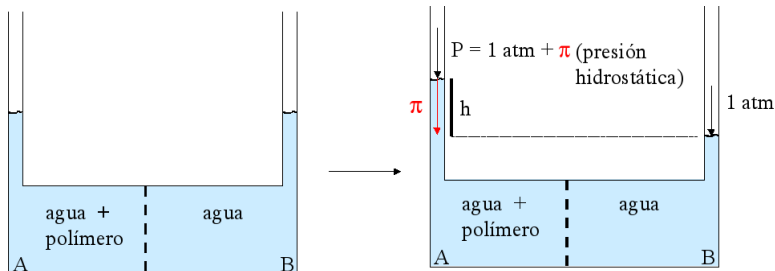
Sustancia	Solubilidad (g/100 mL)
NaCl	35.9
CaCO ₃	0.0093
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	0.0023
$ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} $	0.0062
O=O	0.0084
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} $	109
	230

Corresponden a los efectos que resultan cuando se disuelven grandes cantidades de solutos en un solvente, y son:

- ▶ elevación del punto de ebullición
- ▶ reducción del punto de congelación
- ▶ reducción de la presión de vapor
- ▶ presión osmótica

Todas se deben al aumento de entropía causado por la disolución.

Presión osmótica



La presión osmótica π corresponde a la presión hidrostática desarrollada. Depende de la concentración de partículas en la solución, ya que la causa es la entropía de mezcla soluto-solvente.

$$\pi = R T C \quad (R \text{ 0.082 Lat/Kmol, } T \text{ en K, } C \text{ en osmolar})$$

Expresiones de concentración

Porcentaje peso/peso: número de gramos de soluto por 100 g de solución

Molalidad: número de moles de soluto por 1000 g de solvente

Fracción molar: número de moles de soluto por total de moles en la solución

Porcentaje peso/volumen: número de gramos de soluto por 100 mL de solución

Molaridad: número de moles de soluto por litro de solución

Normalidad: número de equivalente por litro de solución

Osmolaridad: número de moles de partículas por litro de solución

Expresiones de concentración

Definición de peso equivalente

$$PE_{\text{átomos}} = \frac{PA}{\text{valencia}}$$

$$PE \text{ del calcio: } \frac{40}{2} = 20$$

$$PE_{\text{ácidos}} = \frac{PM}{H_{\text{reemplazados}}}$$

$$PE \text{ H}_3\text{PO}_4: \frac{98}{3} = 32.7$$

$$PE_{\text{hidróxidos}} = \frac{PM}{\text{hidróxidos}}$$

$$PE \text{ Al(OH)}_3: \frac{78}{3} = 26$$

$$PE_{\text{sales}} = \frac{PM}{\text{cargas anion o cation}}$$

$$PE \text{ CaCl}_2: \frac{111}{2} = 55.5$$

Expresiones de concentración

Cual es la concentración % p/v, molar, normal y osmolar de una solución que contiene 4.5 g de NaCl en 500 mL de solución?

$$\% \text{ p/v: } 4.5 \text{ g}/5 = 0.9 \text{ g}/100 \text{ mL} = 0.9 \% \text{ P/V}$$

$$\text{Molar: (MM= 58.5) } 4.5 \times 2 = 9 \text{ g/L } 9/58.5 = 0.154 \text{ moles/L} = 0.154 \text{ M}$$

$$\text{Normal: 1 mol de NaCl contiene 1 equivalente; } 0.154 \text{ moles/L} = 0.154 \text{ Eq/L} = 0.154 \text{ N}$$

$$\text{Osmolar: 1 mol de NaCl contiene dos moles de partículas (Na}^+ \text{ y Cl}^- \text{); } 0.154 \text{ moles} = 0.308 \text{ osmoles; } 0.308 \text{ osmolar} = 0.308 \text{ OsM}$$

Cálculos de presión osmótica

¿Qué presión osmótica causarán soluciones 0.1 M de CaCl_2 , 0.3 M de urea y 0.2 M de AlCl_3 ?

Cada molécula de CaCl_2 produce 3 partículas en agua	$0.1 \text{ M} \Rightarrow 0,3 \text{ Osm}$
Cada molécula de urea produce una partícula en agua	$0.3 \text{ M} \Rightarrow 0,3 \text{ Osm}$
Cada molécula de AlCl_3 produce 4 partículas	$0.2 \text{ M} \Rightarrow 0,8 \text{ Osm}$

CaCl_2 0.1 M o urea 0.3 M $\rightarrow \pi = 0.082 \cdot 298 \cdot 0.3 = 7.2 \text{ at}$

AlCl_3 0.2 M $\rightarrow \pi = 0.082 \cdot 298 \cdot 0.8 = 19.5 \text{ at}$

