

INTRO.LAS DISOLUCIONES

Las disoluciones son mezclas homogéneas de sustancias en iguales o distintos estados de agregación. La concentración de una disolución constituye una de sus principales características. Bastantes propiedades de las disoluciones dependen exclusivamente de la concentración. Su estudio resulta de interés tanto para la física como para la química.

El estudio de los diferentes estados de agregación de la materia se suele referir, para simplificar, a una situación de laboratorio, admitiéndose que las sustancias consideradas son puras, es decir, están formadas por un mismo tipo de componentes elementales, ya sean átomos, moléculas, o pares de iones. Los cambios de estado, cuando se producen, sólo afectan a su ordenación o agregación.

Sin embargo, en la naturaleza, la materia se presenta, con mayor frecuencia, en forma de mezcla de sustancias puras. Las disoluciones constituyen un tipo particular de mezclas. El aire de la atmósfera o el agua del mar son ejemplos de disoluciones. El hecho de que la mayor parte de los procesos químicos tengan lugar en disolución hace del estudio de las disoluciones un apartado importante de la química-física.

COMBINACIÓN MEZCLA Y DISOLUCIÓN

Conceptos fundamentales

La separación de un sistema material en los componentes que lo forman puede llevarse a cabo por métodos físicos o por métodos químicos. Los primeros incluyen una serie de operaciones tales como filtración, destilación o centrifugación, en las cuales no se produce ninguna alteración en la naturaleza de las sustancias, de modo que un simple reagrupamiento de los componentes obtenidos tras la separación dará lugar, nuevamente, al sistema primitivo. Los segundos, sin embargo, llevan consigo cambios químicos; la materia base sufre transformaciones que afectan a su naturaleza, por lo que una vez que se establece la separación, la simple reunión de los componentes no reproduce la sustancia original.

Las nociones científicas de combinación, mezcla y disolución tienen en común el hecho de que, en todos los casos, intervienen dos o más componentes, a pesar de lo cual presentan diferencias notables. Una *combinación química* es una sustancia compuesta formada por dos o más elementos cuyos átomos se unen entre sí mediante fuerzas de enlace. Sus entidades elementales, ya sean moléculas, ya sean pares iónicos, son iguales entre sí, y sólo mediante procedimientos químicos que rompan tales uniones es posible separar los elementos componentes de una combinación.

Las *mezclas* son sistemas materiales que pueden fraccionarse o separarse en sus distintos componentes por métodos físicos. Cuando los buscadores de oro lavan sobre el cedazo las arenas auríferas, procuran, mediante un procedimiento físico, separar el barro y los granos de arena de las pepitas del precioso metal. En las salinas, por efecto de la intensa evaporación, el agua del mar se separa en dos componentes: agua propiamente dicha, que en forma de vapor se incorpora al aire, y un conjunto de sales minerales que se acumulan en el fondo hasta que se completa la desecación.

En cierto tipo de mezclas la materia se distribuye uniformemente por todo el volumen constituyendo un sistema homogéneo. Cuando una sustancia sólida se mezcla con un líquido de tal forma que no puede distinguirse de él, se dice que la sustancia ha sido disuelta por el líquido. A la mezcla homogénea así formada se la denomina *disolución*. En este caso la sustancia sólida recibe el nombre de *soluto* y el líquido se denomina *disolvente*. La noción de disolución puede generalizarse e incluir la de gases en gases, gases en líquidos, líquidos en líquidos o sólidos en sólidos. En general, el soluto es la sustancia que se encuentra en menor proporción en la disolución y el disolvente la que se encuentra en mayor proporción. Cuando dos

sustancias líquidas pueden dar lugar a mezclas homogéneas o disoluciones, se dice que son miscibles.

Una parte homogénea de un sistema se denomina *fase*. La colonia constituye una disolución en agua y alcohol de ciertas esencias, sin embargo, no es posible determinar dónde está la parte de alcohol, dónde la de agua y dónde la de esencia. Por tal motivo las disoluciones, al igual que las sustancias puras en un estado de agregación determinado, se consideran formadas por una única fase.

LA COMPOSICIÓN DE LAS DISOLU ...

La concentración de una disolución

Las propiedades de una disolución dependen de la naturaleza de sus componentes y también de la proporción en la que éstos participan en la formación de la disolución. La curva de calentamiento de una disolución de sal común en agua, cambiará aunque sólo se modifique en el experimento la cantidad de soluto añadido por litro de disolución. La velocidad de una reacción química que tenga lugar entre sustancias en disolución, depende de las cantidades relativas de sus componentes, es decir, de sus concentraciones. La *concentración* de una disolución es la cantidad de soluto disuelta en una cantidad unidad de disolvente o de disolución.

Formas de expresar la concentración

Existen diferentes formas de expresar la concentración de una disolución. Las que se emplean con mayor frecuencia suponen el comparar la cantidad de soluto con la cantidad total de disolución, ya sea en términos de masas, ya sea en términos de masa a volumen o incluso de volumen a volumen, si todos los componentes son líquidos. En este grupo se incluyen las siguientes:

Molaridad. Es la forma más frecuente de expresar la concentración de las disoluciones en química. Indica el número de moles de soluto disueltos por cada litro de disolución; se representa por la letra *M*. Una disolución 1 M contendrá un mol de soluto por litro, una 0,5 M contendrá medio mol de soluto por litro, etc. El cálculo de la molaridad se efectúa determinando primero el número de moles y dividiendo por el volumen total en litros:

$$\text{molaridad} = \frac{\text{n.º g de soluto/n.º g de su mol}}{\text{volumen de la disolución en l}}$$

La preparación de disoluciones con una concentración definida de antemano puede hacerse con la ayuda de recipientes que posean una capacidad conocida. Así, empleando un matraz aforado de 0,250 litros, la preparación de una disolución 1 M supondrá pesar 0,25 moles de soluto, echar en el matraz la muestra pesada, añadir parte del disolvente y agitar para conseguir disolver completamente el soluto; a continuación se añadirá el disolvente necesario hasta enrasar el nivel de la disolución con la señal del matraz.

Gramos por litro. Indica la masa en gramos disuelta en cada litro de disolución. Tiene la ventaja de ser una concentración expresada en unidades directamente medibles para el tipo de disoluciones más frecuentes en química (las de sólidos en líquidos). La balanza expresa la medida de la masa de soluto en gramos y los recipientes de uso habitual en química indican el volumen de líquido contenido en litros o en sus submúltiplos. Su cálculo es, pues, inmediato:

$$\text{g/l} = \frac{\text{n.º de gramos de soluto}}{\text{volumen de la disolución en litros}}$$

Tanto por ciento en peso. Expresa la masa en gramos de soluto disuelta por cada cien gramos de disolución. Su cálculo requiere considerar separadamente la masa del soluto y la del disolvente:

$$\% \text{ (peso)} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de disolución}} \cdot 100$$

siendo la masa de la disolución la suma de la del soluto y la del disolvente.

Para el estudio de ciertos fenómenos físico-químicos resulta de interés expresar la concentración en términos de proporción de cantidad de soluto a cantidad de disolvente. Se emplea entonces la molalidad:

Molalidad. Indica el número de moles de soluto disuelto en cada kilogramo de disolvente:

$$\text{molalidad} = \frac{\text{n.º g de soluto/n.º g de su mol}}{\text{n.º g de disolvente/1 000}}$$

Como en el caso de la molaridad, la concentración molal de una disolución puede expresarse en la forma 2 m (dos molal) o 0,1 m (0,1 molal), por ejemplo.

APLICACIÓN: CÁLCULO DE CONCENTRACIONES

Se mezclan 5,00 g de cloruro de hidrógeno (HCl) con 35,00 g de agua, formándose una disolución cuya densidad a 20 °C es de 1,060 g/cm³. Calcúlese: a) El tanto por ciento en peso. b) La concentración en gramos por litro. c) La molaridad y d) La molalidad.

a) Tanto por ciento.

Se trata de calcular el número de gramos de soluto por cada cien gramos de disolución, es decir:

$$\begin{aligned} \frac{\text{g de HCl}}{\text{g de disolución}} \cdot 100 &= \frac{\text{g de HCl}}{\text{g de HCl} + \text{g de H}_2\text{O}} \cdot 100 = \\ &= \frac{5,00}{5,00 + 35,00} \cdot 100 = 12,5 \% \text{ de HCl} \end{aligned}$$

b) Gramos/litro.

Puesto que los datos están referidos a masas y no a volúmenes, es necesario recurrir al valor de la densidad y proceder del siguiente modo:

1. Se calcula la masa de un litro de disolución:

$$\begin{aligned} \text{masa} &= \text{volumen} \cdot \text{densidad} = 1\,000 \text{ cm}^3 \cdot 1,060 \text{ g/cm}^3 = \\ &= 1\,060 \text{ g} \end{aligned}$$

2. A partir del valor del tanto por ciento en peso se determina la masa en gramos del soluto contenida en la disolución:

$$\text{masa HCl} = \frac{12,5}{100} \cdot 1\,060 \text{ g} = 132,5 \text{ g}$$

La cantidad resultante representa la concentración en gramos de soluto (HCl) por litro de disolución.

c) Molaridad.

Dado que:

$$\text{molaridad} = \frac{\text{n.º de g soluto/n.º de g de su mol}}{\text{volumen de la disolución en litros}} =$$
$$= \frac{\text{n.º de g soluto/litro de disolución}}{\text{n.º de g de su mol}} =$$

Sustituyendo resulta:

$$\text{molaridad} = \frac{132,5 \text{ g HCl/litro disolución}}{36,47 \text{ g HCl/mol de HCl}} = 3,63 \text{ M}$$

donde 36,47 es la masa molecular del HCl y, por tanto, la masa de su mol expresada en gramos.

De lo anterior se deduce que, cuando los datos del volumen de la disolución no son explícitos, el cálculo de la molaridad implica las etapas a y b como pasos intermedios.

d) Molalidad.

De acuerdo con su definición:

$$\text{molalidad} = \frac{\text{n.º de g de soluto/n.º de g de su mol}}{\text{n.º de g de disolvente/1 000}}$$

sustituyendo se tiene:

$$\text{molalidad} = \frac{5,00/36,47}{35,00/1 000} = 3,92 \text{ m}$$

DISOLUCIÓN Y SOLUBILIDAD

El fenómeno de la disolución

Cuando un terrón de azúcar se introduce en un vaso lleno de agua, al cabo de un tiempo parece, a primera vista, que se ha desvanecido sin dejar rastro de su presencia en el líquido. Esta aparente desaparición parece indicar que el fenómeno de la disolución se produce a nivel molecular.

La disolución de un sólido supone la ruptura de los enlaces de la red cristalina y la consiguiente disgregación de sus componentes en el seno del líquido. Para que esto sea posible es necesario que se produzca una interacción de las moléculas del disolvente con las del soluto, que recibe el nombre genérico de *solvatación*. Cuando una sustancia sólida se sumerge en un disolvente apropiado, las moléculas (o iones) situadas en la superficie del sólido son rodeadas por las del disolvente; este proceso lleva consigo la liberación de una cierta cantidad de energía que se cede en parte a la red cristalina y permite a algunas de sus partículas componentes desprenderse de ella e incorporarse a la disolución. La repetición de este proceso produce, al cabo de un cierto tiempo, la disolución completa del sólido. En algunos casos, la energía liberada en el proceso de solvatación no es suficiente como para romper los enlaces en el cristal y, además, intercalar sus moléculas (o iones) entre las del disolvente, en contra de las fuerzas moleculares de éste.

Para que la energía de solvatación tome un valor considerable es necesario que las interacciones entre las moléculas del soluto y entre las del disolvente sean de la misma naturaleza. Sólo así el fenómeno de la solvatación es lo suficientemente importante como para dar lugar por sí solo a la disolución del cristal. Ello

explica el viejo aforismo de que «lo semejante disuelve a lo semejante». Los disolventes apolares como el agua son apropiados para solutos polares como los sólidos iónicos o los sólidos formados por moléculas con una cierta polaridad eléctrica. Por su parte, los disolventes apolares, como el benceno (C_6H_6), disuelven las sustancias apolares como las grasas.

Junto con los *factores de tipo energético*, como los considerados hasta ahora, que llevan a un sistema sólido/líquido a alcanzar un estado de menor energía potencial, otros factores determinan el que la disolución se produzca o no de forma espontánea. Esta afirmación está respaldada por dos tipos de fenómenos: en primer lugar la existencia de procesos de disolución que implican una absorción moderada de energía del medio, lo cual indica que el sistema evoluciona hacia estados de mayor energía interna; en segundo lugar sustancias apolares como el tetracloruro de carbono (CCl_4), aunque poco, se llegan a disolver en disolventes polares como el agua.

Los procesos físico-químicos están influidos, además, por el *factor desorden*, de modo que tienden a evolucionar en el sentido en el que éste aumenta. La disolución, sea de sólido en líquido, sea de líquido en líquido, aumenta el desorden molecular y por ello está favorecida. Contrariamente, la de gases en líquidos, está dificultada por el aumento del orden que conllevan. Del balance final entre los efectos de ambos factores, el de energía y el de desorden, depende el que la disolución sea o no posible.

La solubilidad

Las sustancias no se disuelven en igual medida en un mismo disolvente. Con el fin de poder comparar la capacidad que tiene un disolvente para disolver un producto dado, se utiliza una magnitud que recibe el nombre de *solubilidad*. La capacidad de una determinada cantidad de líquido para disolver una sustancia sólida no es ilimitada. Añadiendo soluto a un volumen dado de disolvente se llega a un punto a partir del cual la disolución no admite más soluto (un exceso de soluto se depositaría en el fondo del recipiente). Se dice entonces que está saturada. Pues bien, la solubilidad de una sustancia respecto de un disolvente determinado es la concentración que corresponde al estado de saturación a una temperatura dada.

Las solubilidades de sólidos en líquidos varían mucho de unos sistemas a otros. Así a 20 °C la solubilidad del cloruro de sodio ($NaCl$) en agua es 6 M y en alcohol etílico (C_2H_6O), a esa misma temperatura, es 0,009 M. Cuando la solubilidad es superior a 0,1 M se suele considerar la sustancia como soluble en el disolvente considerado; por debajo de 0,1 M se considera como poco soluble o incluso como insoluble si se aleja bastante de este valor de referencia.

La solubilidad depende de la temperatura; de ahí que su valor vaya siempre acompañado del de la temperatura de trabajo. En la mayor parte de los casos, la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura. Se trata de procesos en los que el sistema absorbe calor para apoyar con una cantidad de energía extra el fenómeno la solvatación. En otros, sin embargo, la disolución va acompañada de una liberación de calor y la solubilidad disminuye al aumentar la temperatura.

PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES

La presencia de moléculas de soluto en el seno de un disolvente altera las propiedades de éste. Así, el punto de fusión y el de ebullición del disolvente cambian; su densidad aumenta, su comportamiento químico se modifica y, en ocasiones, también su color. Algunas de estas propiedades de las disoluciones no dependen de la naturaleza del soluto, sino únicamente de la concentración de la disolución, y reciben el nombre de *propiedades coligativas*.

Las disoluciones y los cambios de estado

Entre las propiedades coligativas de las disoluciones se encuentra el aumento del punto de ebullición y la

disminución del punto de congelación con respecto a los valores propios del disolvente puro. Este aumento del rango de temperaturas correspondiente al estado líquido, fue descrito por el físico-químico francés *François Marie Raoult* (1830–1901), quien estableció que las variaciones observadas en los puntos de ebullición y de congelación de una disolución eran directamente proporcionales al cociente entre el número de moléculas del soluto y el número de moléculas del disolvente, o lo que es lo mismo, a la concentración molar.

La interpretación de esta ley en términos moleculares es la siguiente: la presencia de moléculas de soluto no volátiles en el seno del disolvente dificulta el desplazamiento de las moléculas de éste en su intento de alcanzar, primero, la superficie libre y, luego, el medio gaseoso, lo que se traduce en un aumento del punto de ebullición. Análogamente, las moléculas de soluto, por su diferente tamaño y naturaleza, constituyen un obstáculo para que las fuerzas intermoleculares, a temperaturas suficientemente bajas, den lugar a la ordenación del conjunto en una red cristalina, lo que lleva consigo una disminución del punto de congelación.

Ósmosis y presión osmótica

Cuando dos líquidos miscibles se ponen en contacto, el movimiento asociado a la agitación térmica de sus moléculas termina mezclando ambos y dando lugar a un sistema homogéneo. Este fenómeno físico se conoce con el nombre de *difusión*.

Las membranas semipermeables se caracterizan porque, debido al tamaño de sus poros, cuando se sitúan como límite de separación entre una disolución y su disolvente correspondiente, permiten el paso de las moléculas de disolvente, pero no las de soluto solvatadas, cuyo tamaño es mayor. Se produce entonces entre ambos sistemas una difusión restringida que se denomina *ósmosis*.

La ósmosis se caracteriza porque el intercambio de moléculas en uno y otro sentido no se produce a igual velocidad. Ello es debido a que el número de moléculas de disolvente que choca con la membrana por unidad de superficie, es mayor del lado del disolvente puro que del lado de la disolución, en donde la presencia de moléculas de soluto entorpece el proceso.

Hay, por tanto, una presión de fluido que se ejerce del disolvente hacia la disolución y que recibe el nombre de *presión osmótica*. La presión osmótica, p , de una disolución depende de su concentración y se atiene a una ley semejante a la de los gases perfectos. Dicha ley fue establecida por Van't Hoff en 1897 y se expresa en la forma:

$$p V = n R T$$

o lo que es lo mismo:

$$\pi = \frac{n}{V} R T = M R T$$

siendo M la concentración molar, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta de la disolución.

A partir de la medida de la presión osmótica se puede determinar la masa molecular del soluto; la ley de Van't Hoff permite calcular el número de moles n , empleando como datos los resultados de las medidas de π , de T y del volumen V de la disolución. La masa del soluto se determina inicialmente con la balanza, y un cálculo del tipo:

$$\text{masa molecular} = \frac{\text{masa en gramos}}{\text{número de moles}}$$

proporciona una estimación de la masa de las moléculas de soluto.