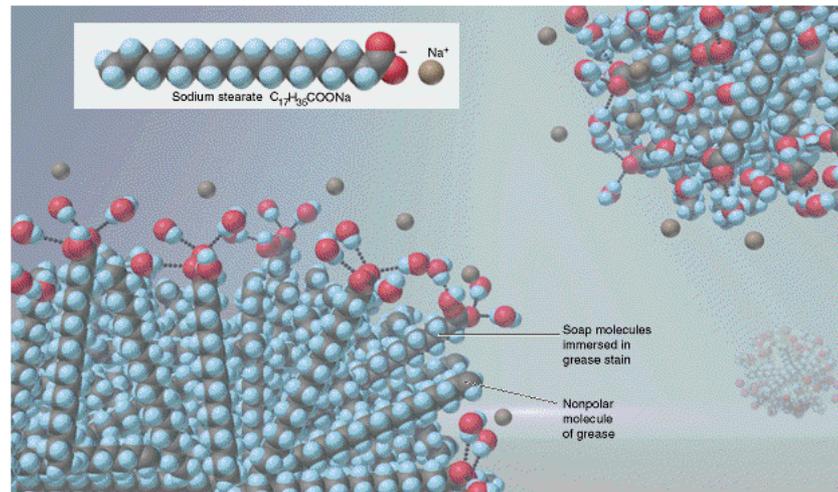
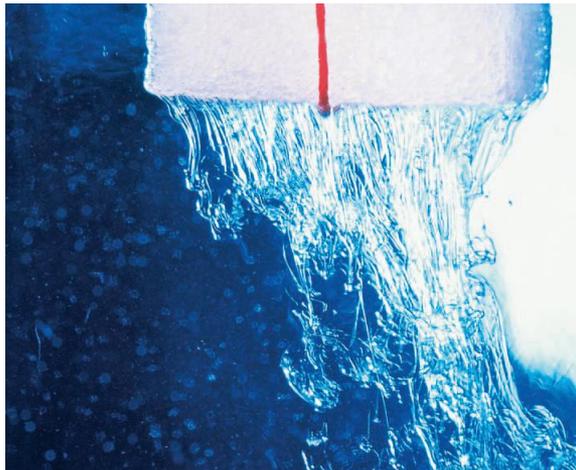


Tema 5: Disoluciones

- 5.1 Tipos de disoluciones
- 5.2 Unidades de concentración
- 5.3 El proceso de disolución
- 5.4 Efecto de la temperatura en la solubilidad
- 5.5 Efecto de la presión en la solubilidad de los gases (Ley de Henry)
- 5.6 Disoluciones de líquidos. Ley de Raoult
- 5.7 Equilibrio líquido-vapor. Destilación y mezclas azeotrópicas.
- 5.8 Propiedades coligativas de las disoluciones
 - 5.8.1 Disminución de la presión de vapor
 - 5.8.2 Elevación del punto de ebullición
 - 5.8.3 Disminución del punto de congelación
 - 5.8.4 Presión osmótica



Disoluciones

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, es decir, **en disolución**. En este tema estudiaremos las propiedades de las disoluciones y el papel que tienen las fuerzas intermoleculares en el proceso de disolución y en otras propiedades físicas de las disoluciones.

¿Qué es una disolución?

Una disolución es una **mezcla homogénea** (porque su composición y propiedades son uniformes), compuesta por una sola fase, de dos o más sustancias, en proporciones que pueden variarse.

En una disolución, el **disolvente** es el componente que está en mayor proporción. Puede ser un gas, un líquido o un sólido y suele determinar el estado de agregación de la mezcla.

Los otros componentes, minoritarios, son denominados **solutos**, y se dice que están disueltos en el disolvente.

En una disolución, sus componentes no pueden separarse por filtración, ni estos sedimentan transcurrido un tiempo (a menos que haya descomposiciones).

Disoluciones según su estado de agregación

Podemos clasificar las disoluciones según su estado de agregación:

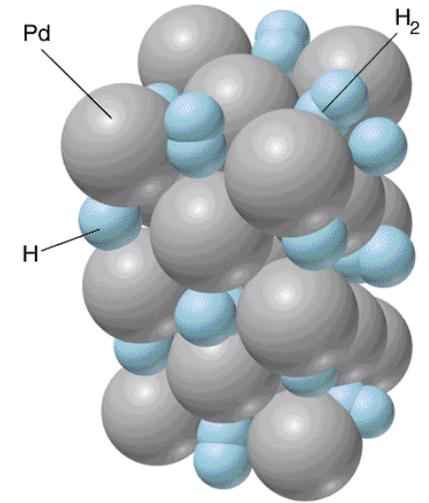
- A) Disoluciones gaseosas:** Dado que dos gases apenas interactúan entre sí se les suelen denominar **mezclas gaseosas**. Otros casos como **nieblas** y **humos** consisten en **suspensiones** (partículas suspendidas en el seno de un componente al presentar una muy baja interacción entre ambas fases) líquidas y sólidas en el aire, respectivamente.

- B) Disoluciones líquidas:** cuando el disolvente es un líquido, el soluto puede ser un gas, otro líquido o un sólido. **Coloides** y **suspensiones** no son consideradas disoluciones, ya que no constan de una única fase.

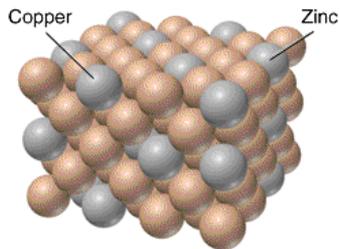
- C) Disoluciones sólidas:** cuando el disolvente es un sólido, el soluto puede ser un gas, un líquido (**amalgama**) u otro sólido (**aleaciones**).

Tipos de disoluciones

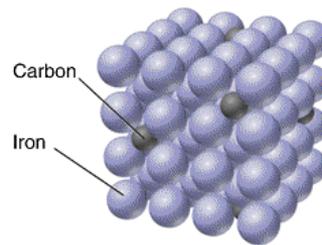
Componente 1 (soluto)	Componente 2 (disolvente)	Disolución	Ejemplos
Gas	Gas	Gas	Aire
Gas	Líquido	Líquido	O ₂ en H ₂ O
Gas	Sólido	Sólido	H ₂ en Pd
Líquido	Gas	Gas	Vapor de agua en aire
Líquido	Líquido	Líquido	CH ₃ CH ₂ OH en H ₂ O
Líquido	Sólido	Sólido	Hexano en parafina Mercurio en oro (amalgama)
Sólido	Gas	Gas	Sublimados (naftalina, I ₂)
Sólido	Líquido	Líquido	NaCl en H ₂ O
Sólido	Sólido	Sólido	Latón (Cu/Zn), Acero (Fe/C) (aleaciones)



Disolución Gas-Sólido



A Brass, a substitutional alloy



B Carbon steel, an interstitial alloy

Aleaciones, ejemplos de disoluciones sólidas



Disolución Líquido-Líquido

Tipos de disoluciones

Una **suspensión** es una fase heterogénea y puede sedimentar en reposo o ser filtrada para retirar las partículas en suspensión.



Un **coloide** es una fase entre homogénea y heterogénea de partículas muy pequeñas. Estas partículas no sedimentan ni se pueden separar por filtración, pero producen dispersión de la luz (efecto Tyndall).



Disoluciones según la cantidad de soluto que contienen

También podemos diferenciar las disoluciones por la cantidad de soluto que contienen:

Una **disolución saturada** contiene *la máxima cantidad de soluto que se disuelve en un disolvente particular, a una temperatura dada.*

Una **disolución no saturada** contiene *menos soluto de la cantidad máxima que el disolvente es capaz de disolver a una temperatura.* Aquí podemos distinguir:

- a) **Disolución concentrada:** tiene una cantidad relativamente grande de soluto disuelto, pudiendo ser cercana a la saturación.
- b) **Disolución diluida:** tiene solamente una cantidad pequeña de soluto.

Una **disolución sobresaturada** *contienen más soluto del que puede haber en una disolución saturada a una determinada temperatura, por lo que no son muy estables.* Como consecuencia, una parte del soluto puede separarse de la disolución precipitando, o formando cristales en un proceso conocido como **cristalización**. Este proceso puede darse por disminución de la temperatura o por evaporación lenta del disolvente.

Tipos de disoluciones

Precipitación: aparición de un sólido insoluble en el seno de una disolución. Este puede separarse por decantación, filtración o centrifugación.

Cristalización: aparición de un sólido insoluble en el seno de una disolución mediante la formación de una red cristalina.

Recristalización: redisolución de unos cristales anteriormente obtenidos para volverlos a cristalizar.

Hay un factor de ordenamiento y otro temporal.

La recristalización puede emplearse como método de purificación de sustancias.



Formas de expresar la concentración de una disolución

- a) Gramos por litro (g/L): gramos de soluto / volumen (L) de disolución
- b) % masa/volumen (% m/v): gramos de soluto / 100 mL de disolución
- c) Molaridad (M): moles de soluto / volumen (L) de disolución
- d) Molalidad (m): moles de soluto / peso (kg) de disolvente
- e) Normalidad (N): equivalentes de soluto / volumen (L) de disolución

Ejercicio: se disuelven 0,1 equivalentes de KMnO_4 en 450 mL de agua a 20 °C. Determine la normalidad, molaridad, molalidad, % m/v y concentración en g/L de la disolución resultante, sabiendo que el anión MnO_4^- es un fuerte oxidante en medio ácido que se transforma en una sal de Mn^{2+} (5 e⁻ de intercambio).

Nota.- La densidad del agua a 20 °C es 998,29 g/L. La masa molar de KMnO_4 es 158,03 g/mol

$$0,1 \text{ eq} / 0,45 \text{ L} = 0,222 \text{ N}$$

$$0,1 \text{ eq} * 158,03 \text{ g/mol} : 5 \text{ eq/mol} = 3,161 \text{ g}$$

$$0,1 \text{ eq} : 5 \text{ eq/mol} = 0,02 \text{ mol}$$

$$3,161 \text{ g} / 0,45 \text{ L} = 7,02 \text{ g/L} = 0,70 \% \text{ (m/v)}$$

$$0,02 \text{ mol} / 0,45 \text{ L} = 0,044 \text{ M}$$

$$0,45 \text{ L} * 0,99829 \text{ Kg/L} = 0,449 \text{ Kg}$$

$$0,02 \text{ mol} / 0,449 \text{ Kg} = 0,045 \text{ m}$$

Disoluciones iónicas

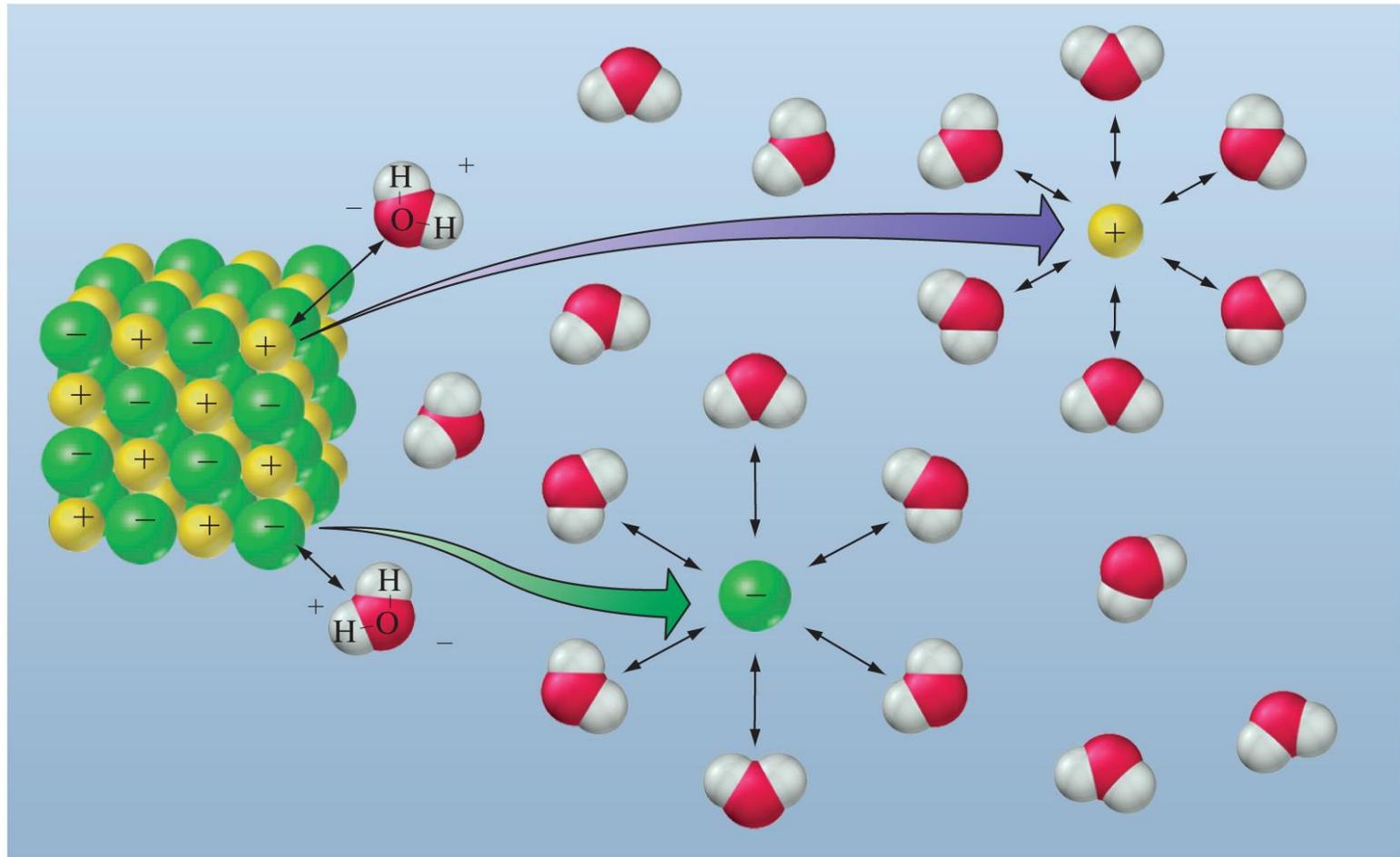
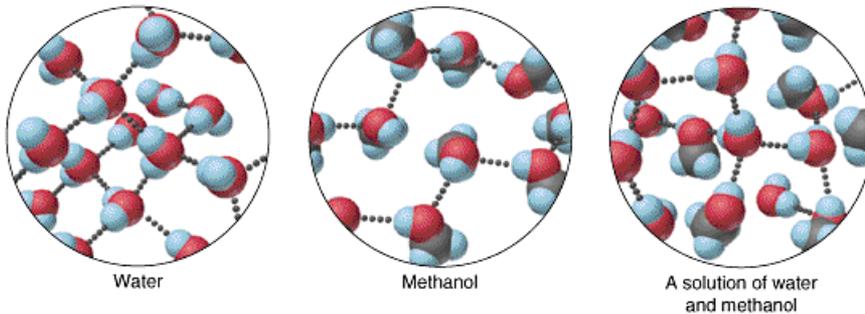
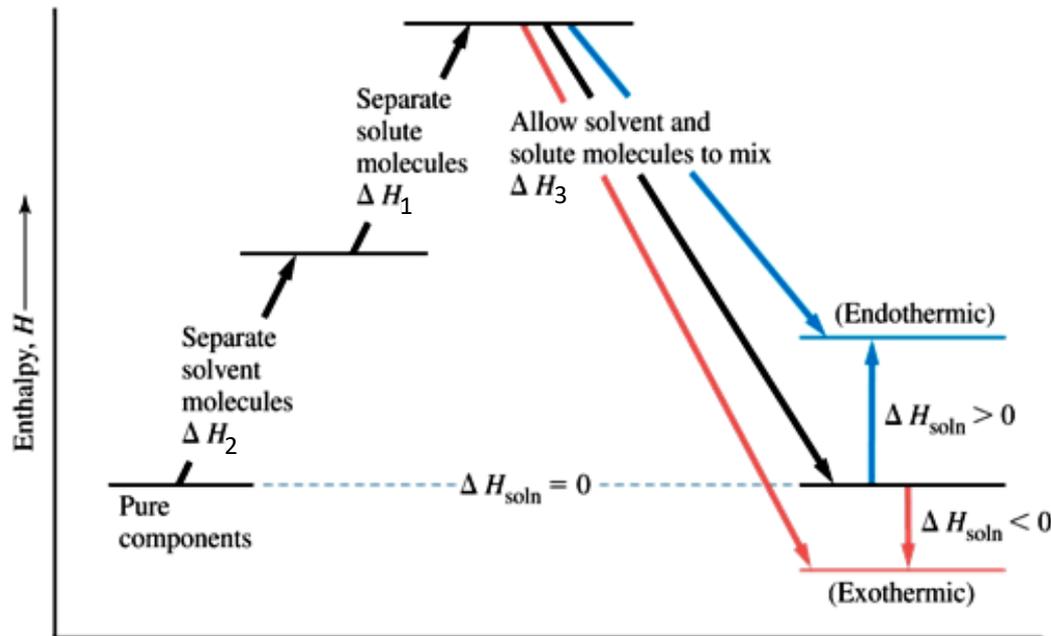


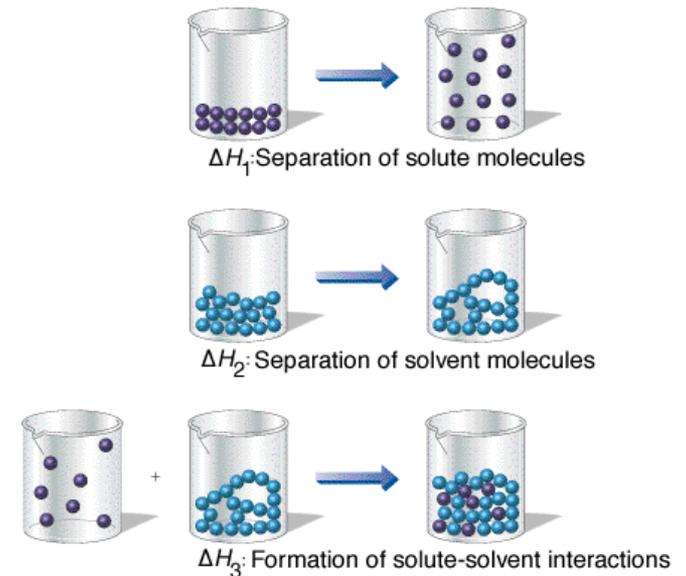
Diagrama entálpico de formación de una disolución



Nosotros nos vamos a centrar en las disoluciones que tienen al menos un componente líquido, y, en particular, la mayoría de ellas serán aquellas en las que el disolvente líquido sea el agua.



Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

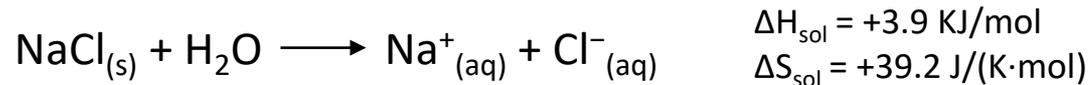


Espontaneidad del proceso de disolución

Pero sabemos que $\Delta G_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{sol}} - T \cdot \Delta S_{\text{sol}}$

Donde ΔS_{sol} es casi siempre positiva al disolver un compuesto iónico en agua, y tanto menos positiva cuanto más concentrada está la disolución.

En el caso del NaCl, a 25 °C, se tiene:



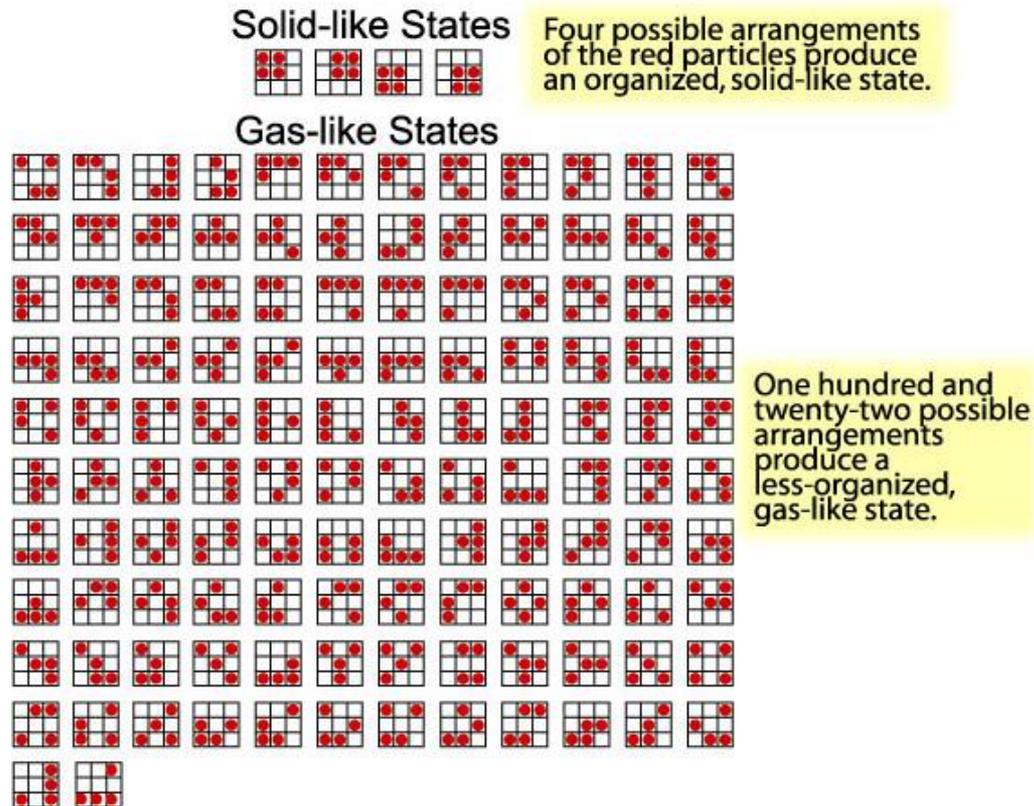
A 25 °C, $\Delta G_{\text{sol}} = -7.8 \text{ KJ/mol} \longrightarrow$ la disolución es espontánea

En una disolución saturada a 25 °C, existirá un equilibrio entre la sal y la disolución, de forma que $\Delta G_{\text{sol}} = 0$. De ahí se saca que $\Delta S_{\text{sol}} = -13.1 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$

En una disolución saturada la variación de entropía es negativa

Espontaneidad del proceso de disolución

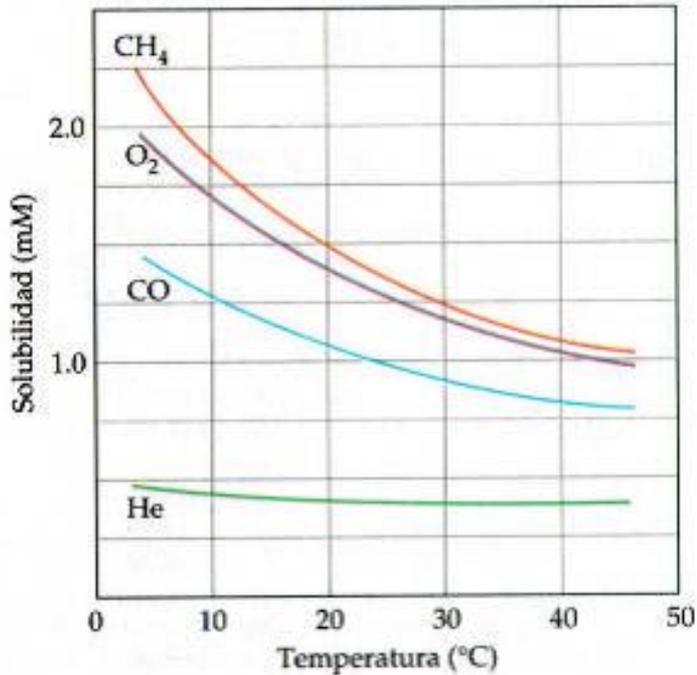
El aumento de entropía se explica fácilmente a través del número de estados posibles para un conjunto de partículas, que están a su vez relacionados con las posibilidades de pasar de sólido a gas (más desorden) ya que habrá más probabilidad de poblar esos microestados al crecer en número. Lo mismo sucede en las disoluciones.



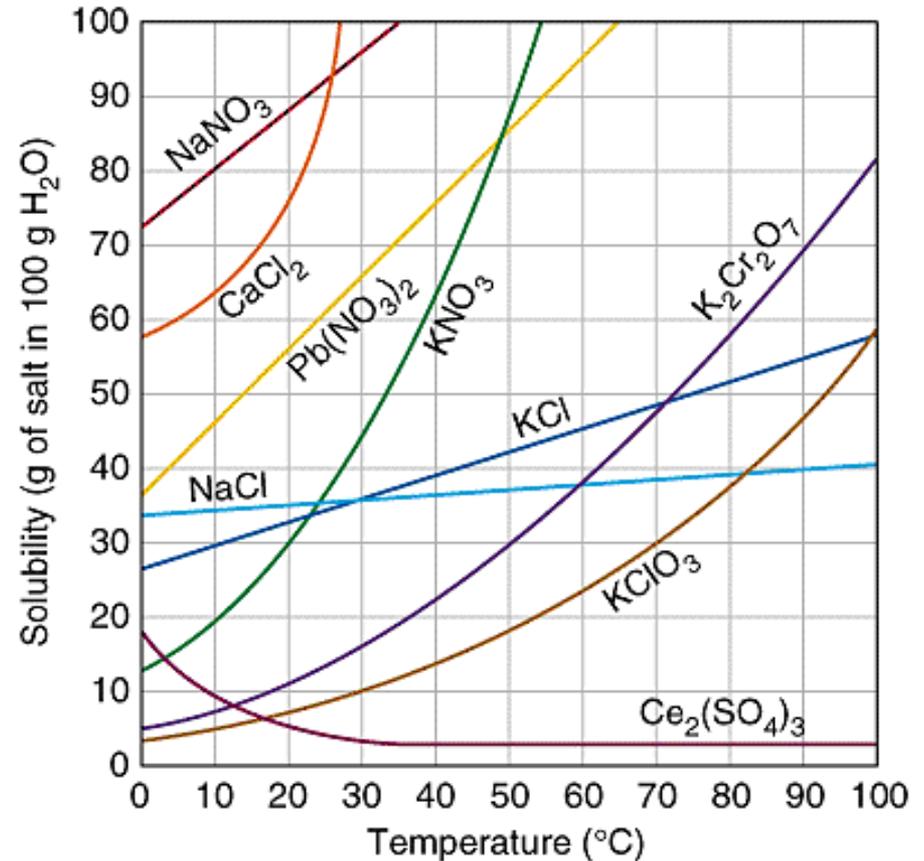
Si hubiera 16 estados posibles tendríamos 9 en estado sólido y 1811 en estado gas. Imaginemos dicho número en un sistema real.

Variación de la solubilidad en agua con la temperatura

GASES



SÓLIDOS



El comportamiento general muestra que mientras la solubilidad de los gases disminuye con la temperatura, en los sólidos, aumenta.

Efecto de la presión en la disolución de gases - Ley de Henry

$$c = H \times P$$

$$P = K_H \times c$$

donde $H = 1/K_H$

A temperatura constante, la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas en equilibrio con el líquido.

Henry's law constants (gases in water at 298.15 K)

equation:	$K_H^{pc} = \frac{p}{c_{aq}}$	$H^{cp} = \frac{c_{aq}}{p}$	$K_H^{px} = \frac{p}{x}$	$H^{cc} = \frac{c_{aq}}{c_{gas}}$
unit:	$\frac{L \cdot atm}{mol}$	$\frac{mol}{L \cdot atm}$	atm	(dimensionless)
O ₂	770	1.3×10^{-3}	4.3×10^4	3.2×10^{-2}
H ₂	1300	7.8×10^{-4}	7.1×10^4	1.9×10^{-2}
CO ₂	29	3.4×10^{-2}	1.6×10^3	8.3×10^{-1}
N ₂	1600	6.1×10^{-4}	9.1×10^4	1.5×10^{-2}
He	2700	3.7×10^{-4}	1.5×10^5	9.1×10^{-3}
Ne	2200	4.5×10^{-4}	1.2×10^5	1.1×10^{-2}
Ar	710	1.4×10^{-3}	4.0×10^4	3.4×10^{-2}
CO	1100	9.5×10^{-4}	5.8×10^4	2.3×10^{-2}



Concentración del gas cuando la presión parcial es 1 atm

La presión del gas para conseguir una concentración 1 M

Efecto de la presión en la disolución de gases - Ley de Henry

$$C = H \times P$$

$$P = K_H \times C$$

donde $H = 1/K_H$

A temperatura constante, la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas en equilibrio con el líquido.

Henry's law constants (gases in water at 298.15 K)

equation:	$K_H^{pc} = \frac{p}{c_{aq}}$	$H^{cp} = \frac{c_{aq}}{p}$	$K_H^{px} = \frac{p}{x}$	$H^{cc} = \frac{c_{aq}}{c_{gas}}$
unit:	$\frac{L \cdot atm}{mol}$	$\frac{mol}{L \cdot atm}$	atm	(dimensionless)
O ₂	770	1.3×10^{-3}	4.3×10^4	3.2×10^{-2}
H ₂	1300	7.8×10^{-4}	7.1×10^4	1.9×10^{-2}
CO ₂	29	3.4×10^{-2}	1.6×10^3	8.3×10^{-1}
N ₂	1600	6.1×10^{-4}	9.1×10^4	1.5×10^{-2}
He	2700	3.7×10^{-4}	1.5×10^5	9.1×10^{-3}
Ne	2200	4.5×10^{-4}	1.2×10^5	1.1×10^{-2}
Ar	710	1.4×10^{-3}	4.0×10^4	3.4×10^{-2}
CO	1100	9.5×10^{-4}	5.8×10^4	2.3×10^{-2}

Especialmente solubles



Variación de la solubilidad Y polarizabilidad



Concentración del gas cuando la presión parcial es 1 atm

La presión del gas para conseguir una concentración 1 M

Disoluciones líquido-líquido – Ley de Raoult

Disoluciones ideales

Es una disolución donde las moléculas de las distintas especies son tan parecidas unas a otras, que las moléculas de un componente de la disolución pueden reemplazar a moléculas de otro componente sin modificar la estructura espacial o la energía de las interacciones intermoleculares de la disolución.

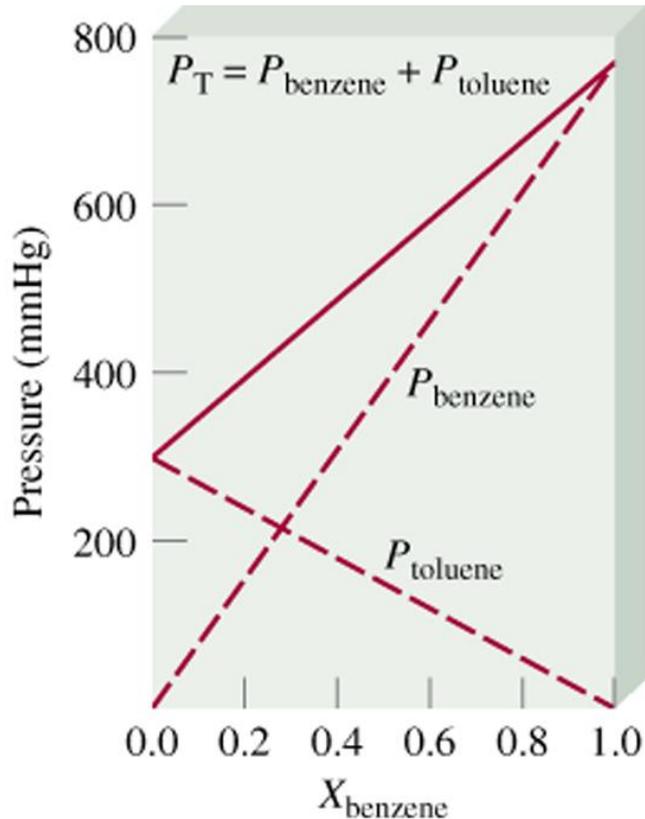
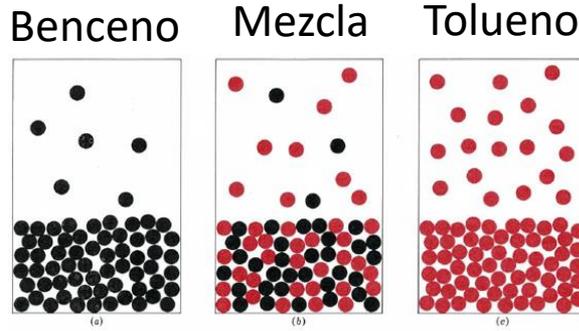
La **ley de Raoult** establece que la relación entre la presión de vapor de cada componente en una solución ideal depende de la presión de vapor de cada componente puro y de su fracción molar en la solución.

$$P_i = \chi_i \times P_i^{\circ}$$

Para una mezcla de dos componentes A y B, la fracción molar de A (χ_A) será igual a los moles de A dividido por la suma de los moles de A y B (moles totales), es decir, el tanto por uno que le corresponde a la cantidad de A (en moles) respecto al total. En este caso se cumple, por tanto, que $\chi_B = 1 - \chi_A$

Disoluciones líquido-líquido – Ley de Raoult

Mezcla benceno-tolueno:
disolución ideal



Para cada componente se cumple:

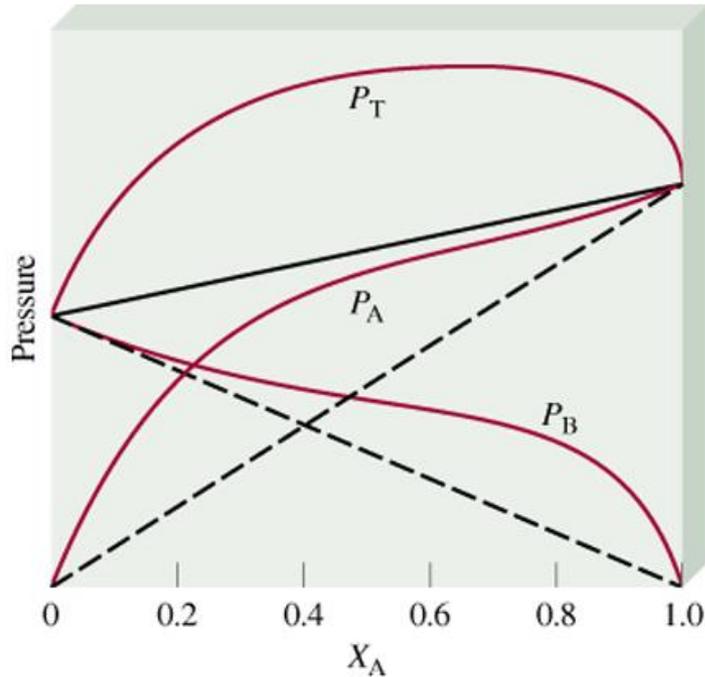
$$P_A = \chi_A \times P_A^\circ$$

$$P_B = \chi_B \times P_B^\circ$$

$$P_T = P_A + P_B$$

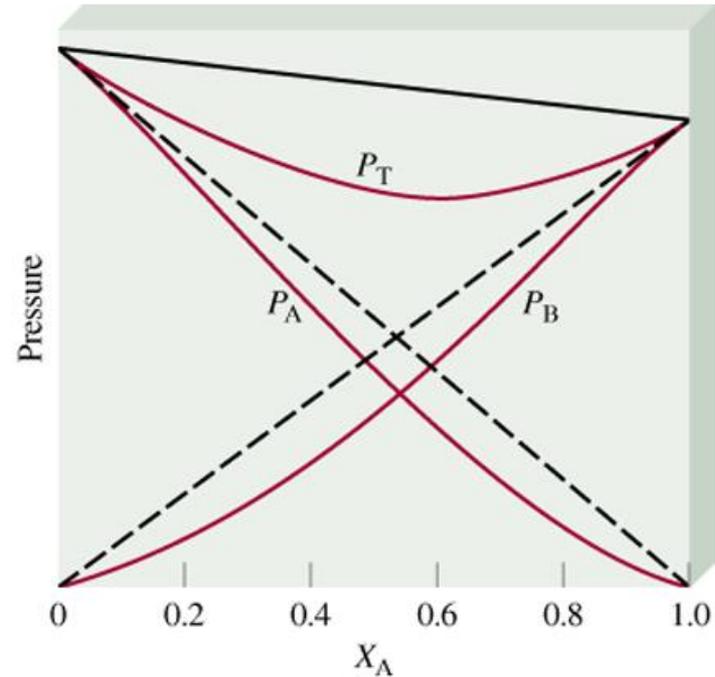
$$P_T = \chi_A \times P_A^\circ + \chi_B \times P_B^\circ$$

Desviaciones positivas y negativas de la ley de Raoult



Cuando las fuerzas intermoleculares entre los componentes son más débiles que las presentes en los componentes puros por separado, cada componente está menos retenido en la mezcla, por lo que su presión de vapor en la mezcla es mayor, observándose una **desviación positiva** de la ley de Raoult.

Ej: sulfuro de carbono y acetona

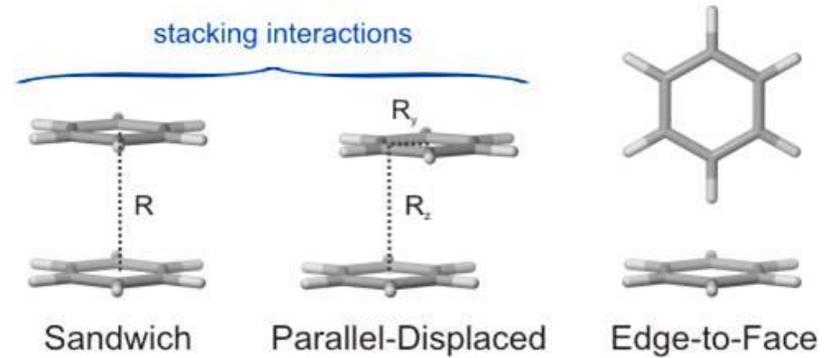
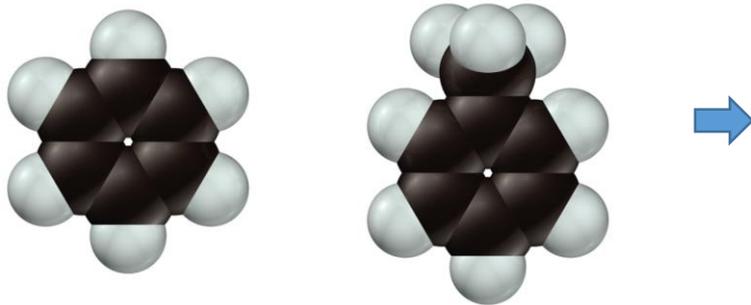


Cuando las fuerzas intermoleculares entre los componentes son más fuertes que las presentes en los componentes puros por separado, cada componente está más retenido en la mezcla, por lo que su presión de vapor en la mezcla es menor, observándose una **desviación negativa** de la ley de Raoult.

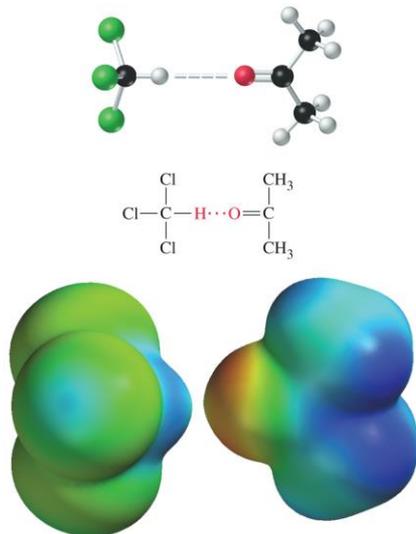
Ej: cloroformo y acetona

Interacciones en una disolución entre líquidos no acuosos

Benceno – Tolueno (interacciones π - π)
Mezcla ideal

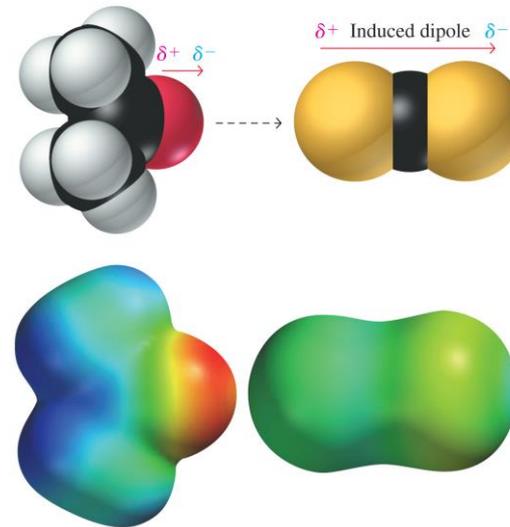


Acetona – Cloroformo (dipolo-dipolo)
Desviación negativa de la ley de Raoult
(Interacciones más fuertes en la mezcla)



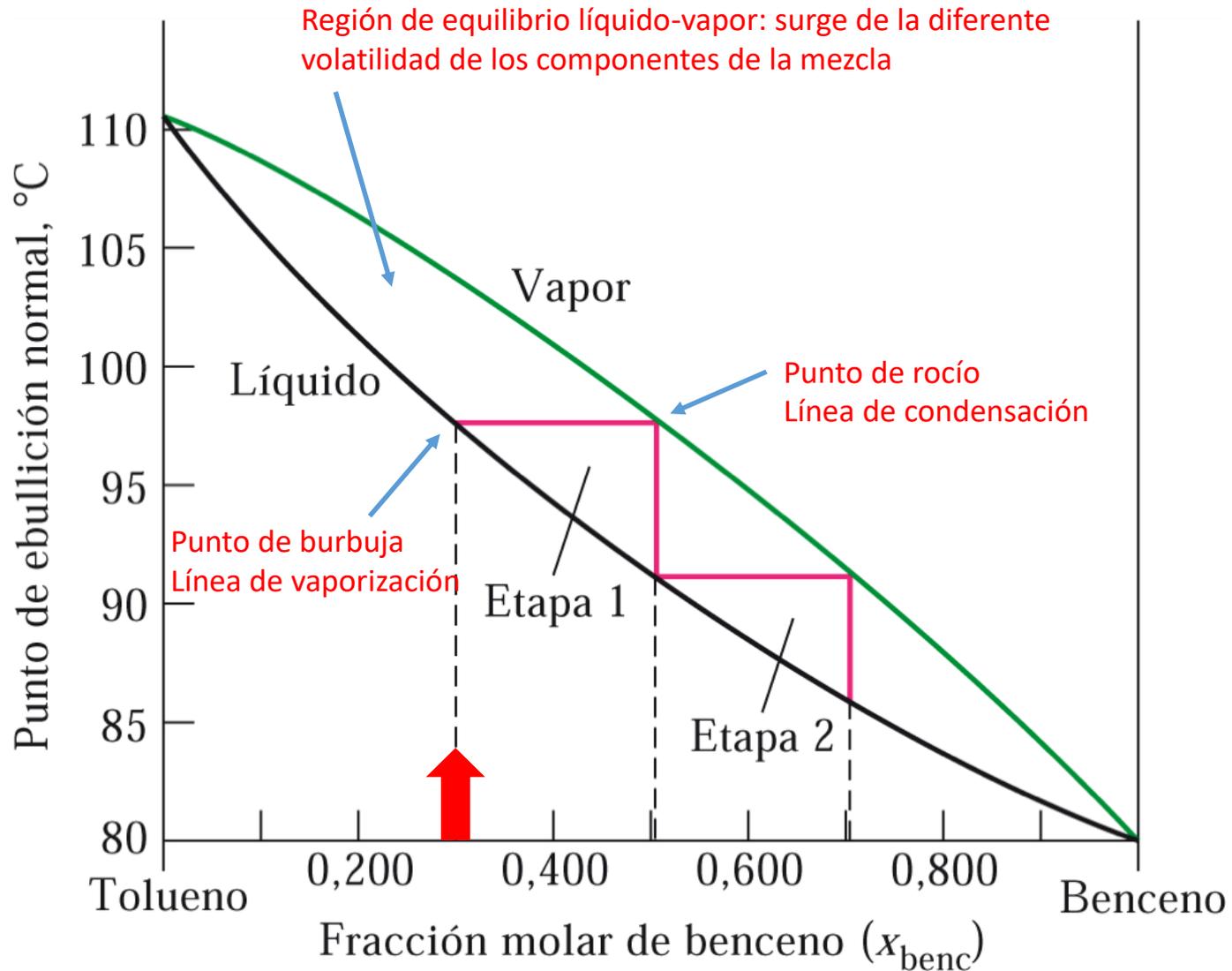
Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Acetona – Disulfuro de carbono (dipolo-dipolo inducido)
Desviación positiva de la ley de Raoult
(Interacciones más débiles en la mezcla)

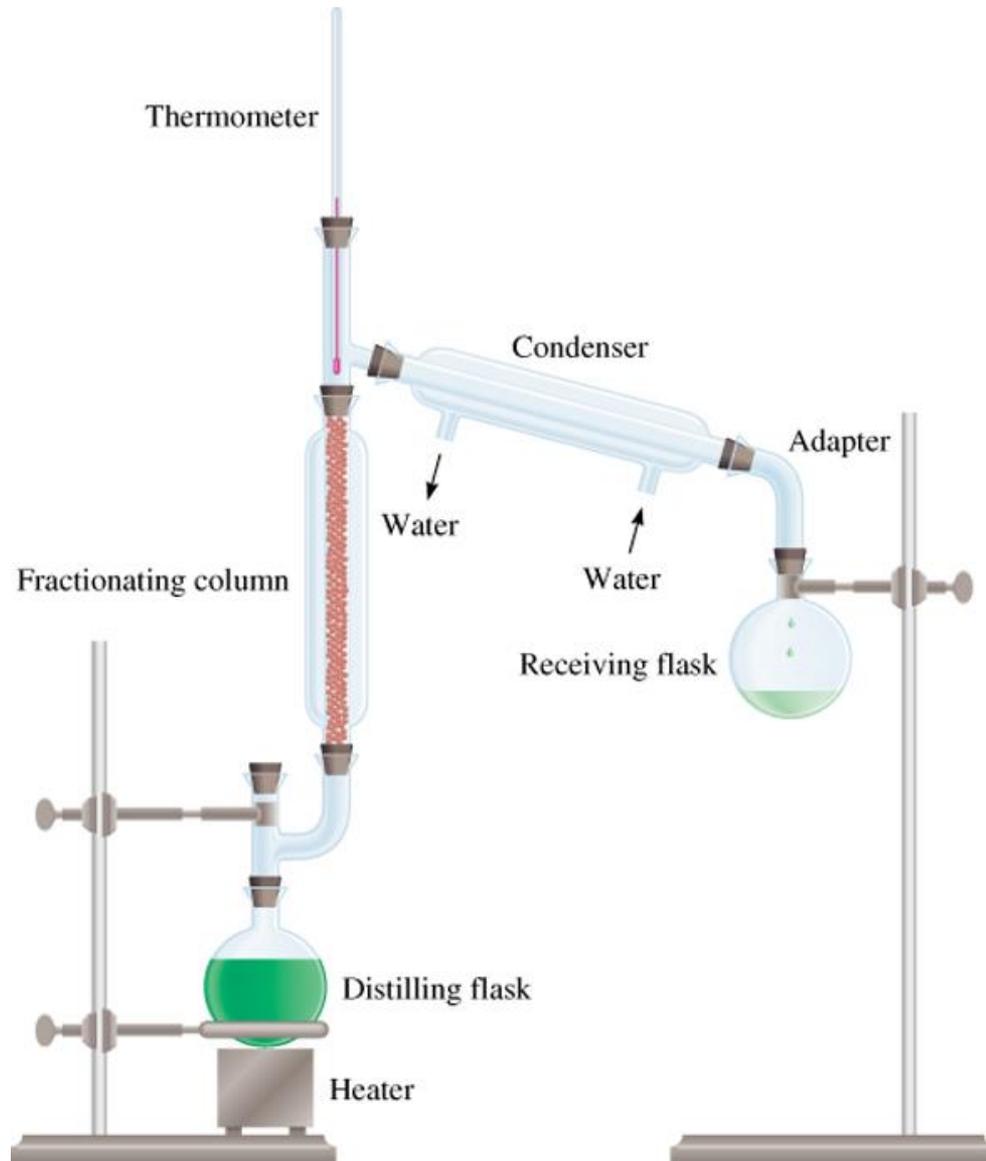


Copyright © 2007 Pearson Prentice Hall, Inc.

Curva temperatura vs. fracción molar: Destilación fraccionada



Destilación fraccionada

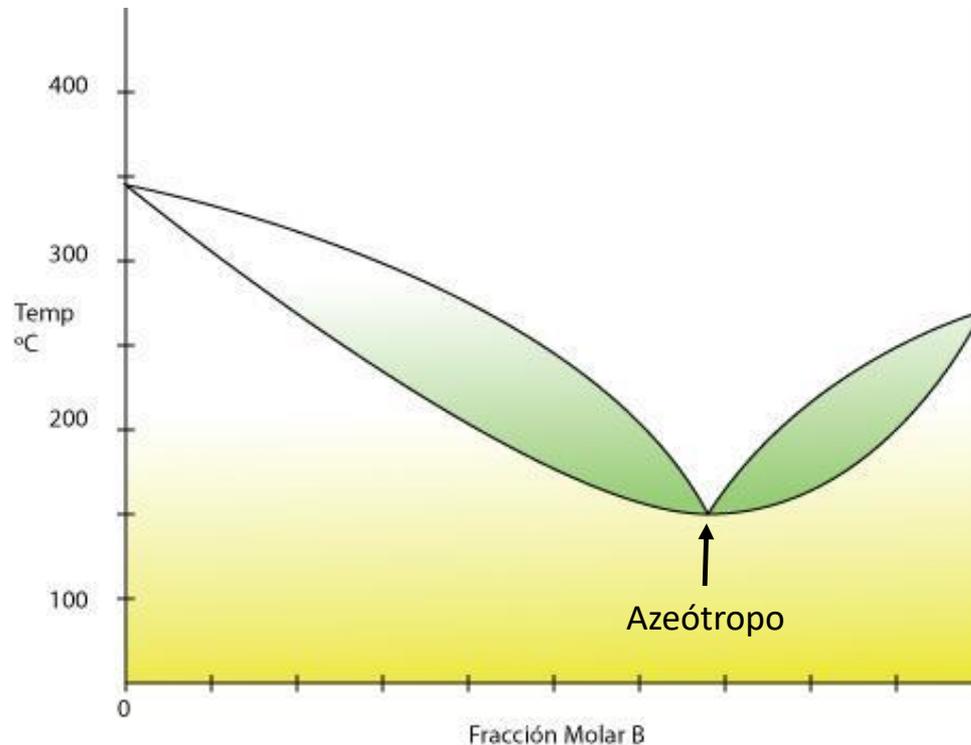


Columnas de rectificación
en la industria



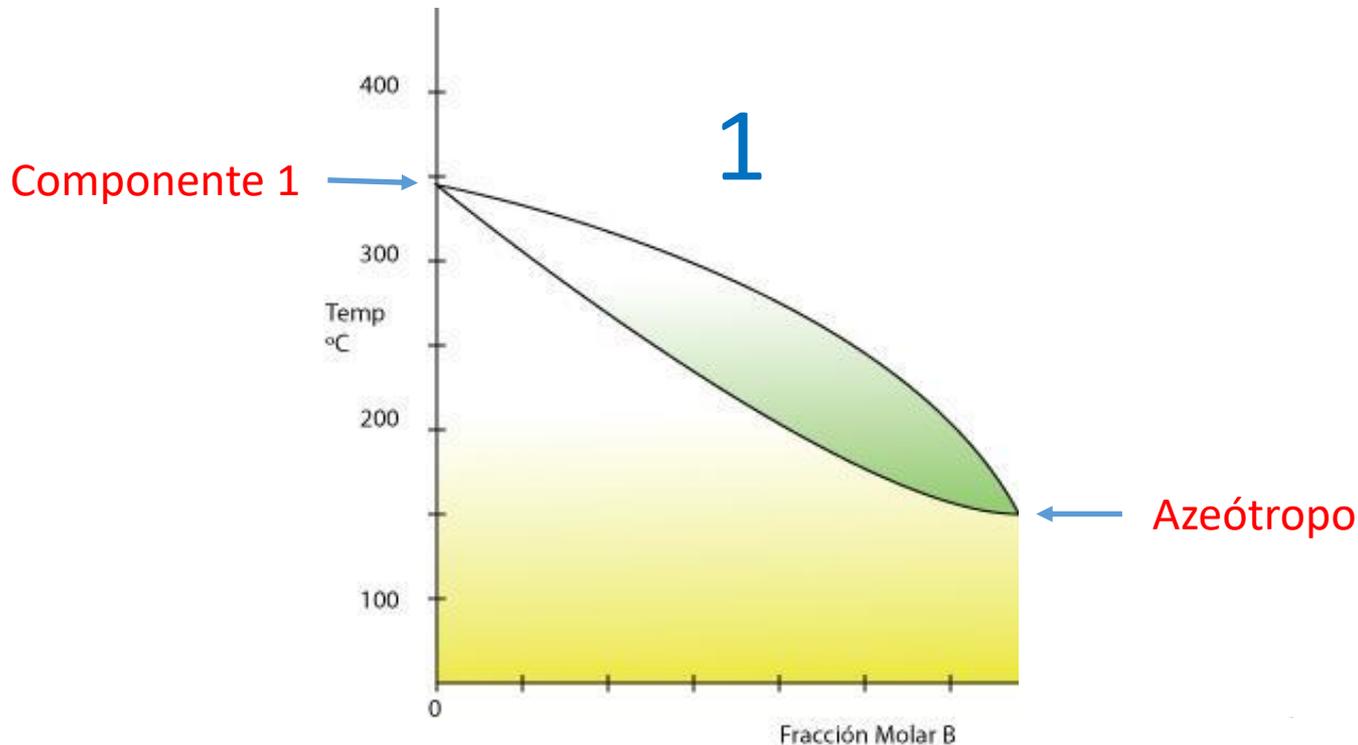
Equilibrio líquido-vapor en disoluciones no ideales: Azeótropos

Un **azeótropo** (o mezcla azeotrópica) es una mezcla líquida de dos o más compuestos químicos que se comporta como si estuviese formada por un solo componente al presentar la misma composición en el líquido y en el vapor en equilibrio por lo que no es posible modificar su composición por etapas sucesivas de evaporación y condensación (destilación fraccionada).



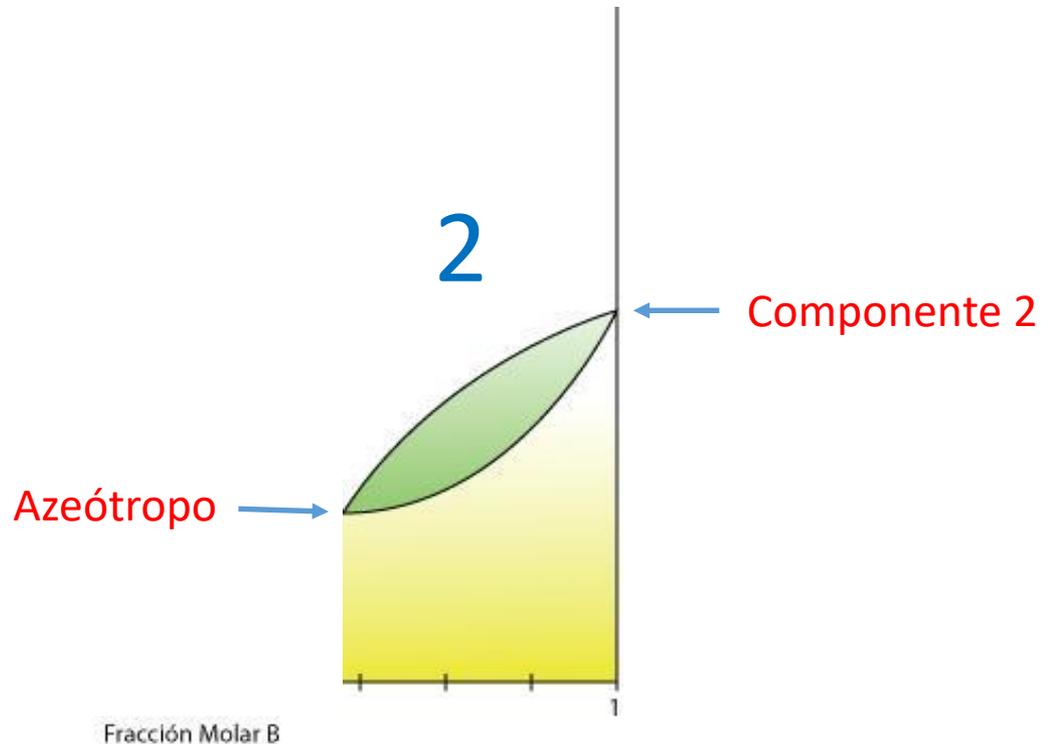
Equilibrio líquido-vapor en disoluciones no ideales: Azeótropos

Una mezcla que presenta un azeótropo se comporta como dos sistemas combinados: uno formado por la mezcla ideal de uno de los componentes y el azeótropo (rama izquierda)



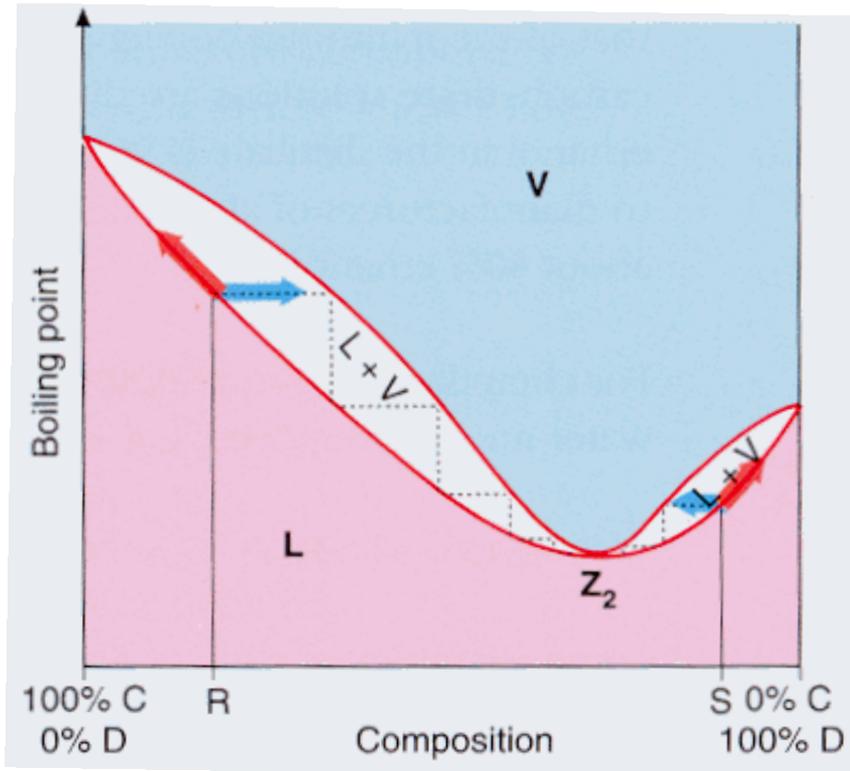
Equilibrio líquido-vapor en disoluciones no ideales: Azeótropos

Una mezcla que presenta un azeótropo se comporta como dos sistemas combinados: uno formado por la mezcla ideal de uno de los componentes y el azeótropo (rama izquierda) y otro formado por la mezcla ideal del azeótropo y el otro componente (rama derecha).

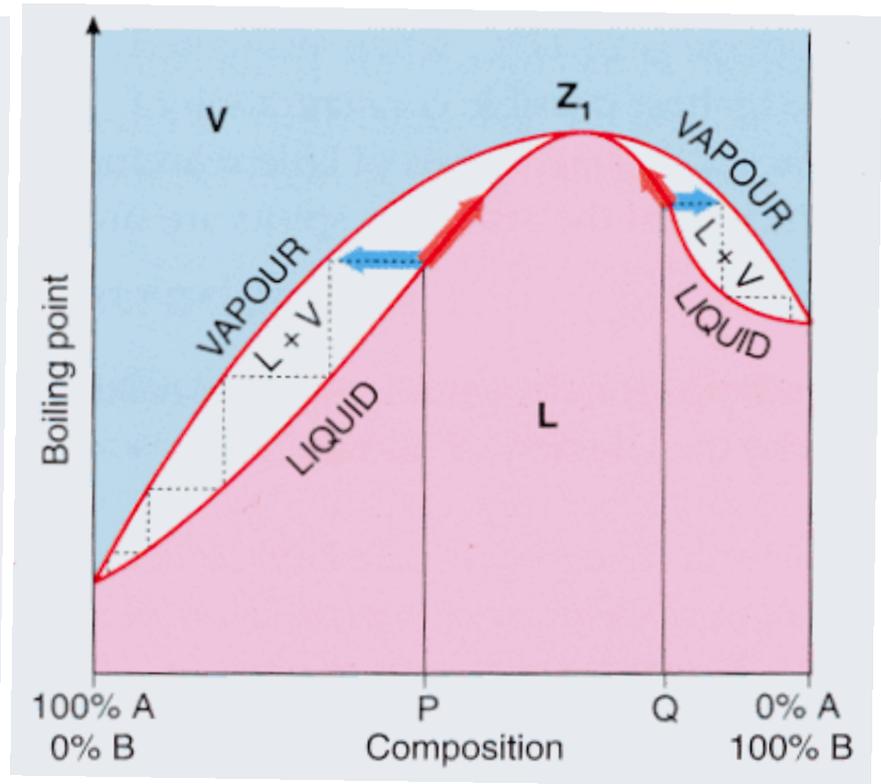


Equilibrio líquido-vapor en disoluciones no ideales: Azeótropos

Y dependiendo de la temperatura de ebullición del azeótropo con respecto a las de los componentes puros de la mezcla, tenemos:



Azeótropo de ebullición mínima
o también azeótropo positivo
(desviación positiva de la ley de Raoult)



Azeótropo de ebullición máxima
o también azeótropo negativo
(desviación negativa de la ley de Raoult)

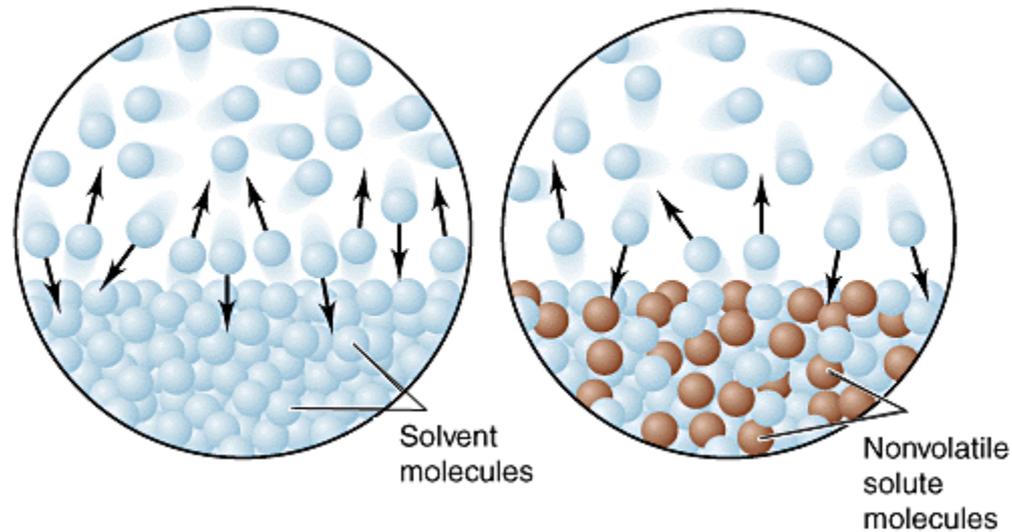
Mezclas azeotrópicas más corrientes

	P. eb.	P. eb.	Composición del azeótropo	P. eb. del azeótropo		
Etanol - agua	78,3°	100°	95/5	78,15°	→	eb. mínima
Cloroformo - acetona	61,2°	56,4°	80/20	64,7°	→	eb. máxima
Benceno - etanol	80,6°	78°	68/32	68,24°	→	eb. mínima
CCl ₄ - metanol	76,8°	64,7°	79/21	55,7°	→	eb. mínima
Ácido fórmico - agua	100,7°	100°	77,5/22,5	107,3°	→	eb. máxima
Tolueno - ácido acético	110,6°	118,5°	72/28	105,4°	→	eb. mínima
Anilina - fenol	184,4°	181,5°	58/42	186,22°	→	eb. máxima
Etanol - benceno - agua	78,3° - 80,6°	100°	18,5/74/7,5	64,9°	→	eb. mínima
Acetato de etilo - CCl ₄	78°	77°	43/57	75°	→	eb. mínima
Acetato de etilo - etanol	78°	78,3°	70/30	72°	→	eb. mínima
Acetato de etilo - agua	78°	100°	91/9	70° heteroazeótropo	→	eb. mínima

Ruptura del azeótropo

Romper un azeótropo puede hacer por métodos físicos, por ejemplo, variando la presión de la destilación para poder saltarnos el azeótropo. Por métodos químicos se puede añadir un tercer componente que modifique la interacción entre las moléculas de los dos componentes a separar (destilación azeotrópica). El problema es que hay que retirar posteriormente este nuevo componente. Por ejemplo, en una mezcla etanol-agua se puede añadir benceno. El azeótropo etanol-agua puede también romperse por adición de diferentes sales, como nitrato de calcio. En el caso del ácido sulfúrico concentrado, por ejemplo, que forma un azeótropo con una concentración del 98,3%, se puede añadir SO₃ para conseguir una mayor concentración en ácido sulfúrico, ya que este último reacciona con agua para generar más ácido sulfúrico.

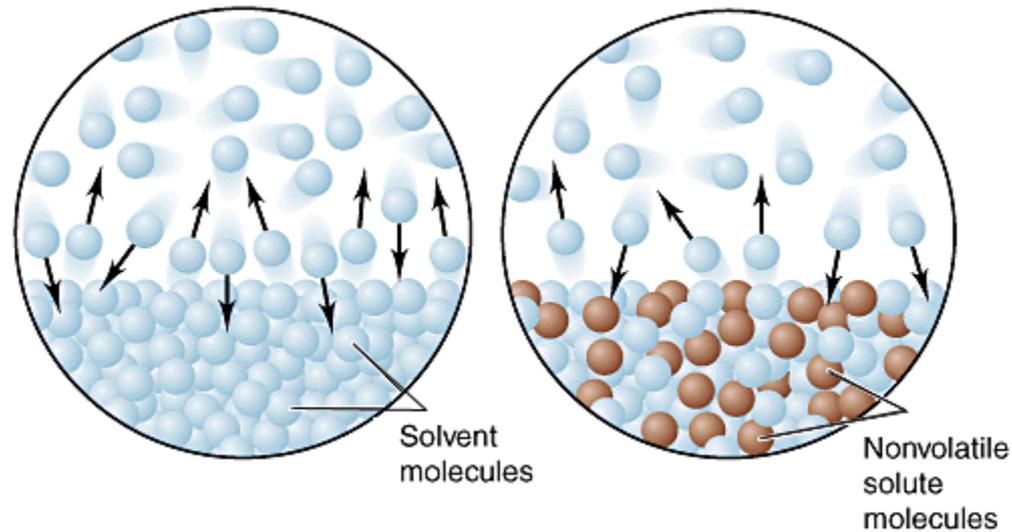
Propiedades coligativas



Muchas de las **propiedades de las disoluciones** son función de la **naturaleza del disolvente y del soluto**: color, densidad, viscosidad, conductividad eléctrica, índice de refracción, tensión superficial, etc.

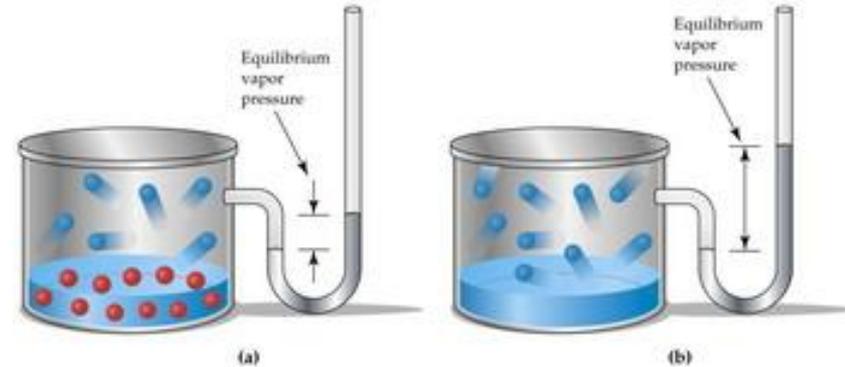
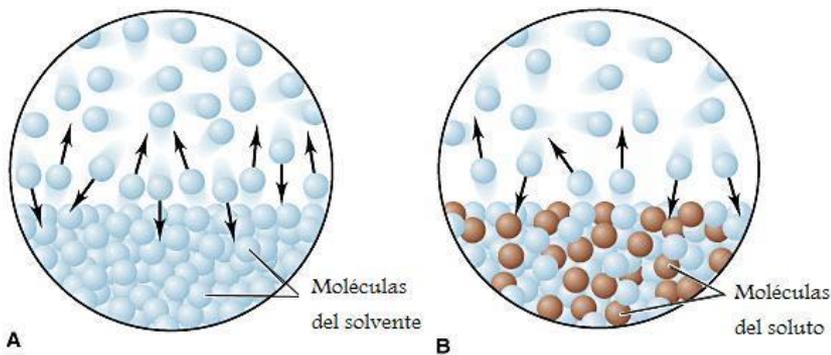
Sin embargo, hay otras propiedades más universales que **sólo dependen de la concentración del soluto** y no de la naturaleza de sus moléculas. Estas son las llamadas **propiedades coligativas**. Se supone que estamos ante un soluto no volátil.

Propiedades coligativas



Esto es así suponiendo disoluciones muy diluidas, de forma que pueden considerarse como ideales, de tal modo que **las interacciones soluto-disolvente son despreciables** frente a las disolvente-disolvente. En estos casos se supone que al añadir el soluto la ΔH es aproximadamente cero, por lo que los cambios energéticos vienen afectados principalmente por los cambios entrópicos asumiendo que la disolución tiene más entropía que el disolvente puro. Así, **estas propiedades dependen finalmente del número de especies en disolución.**

Disminución de la presión de vapor del disolvente



La presencia de soluto origina una disminución en la presión de vapor del disolvente

¿Ley de Raoult?

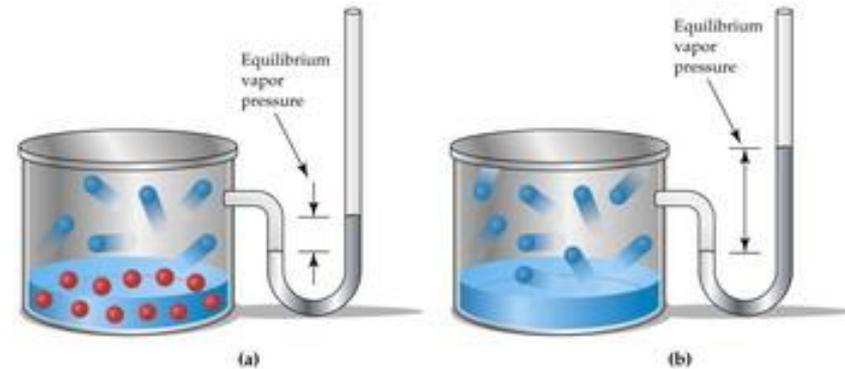
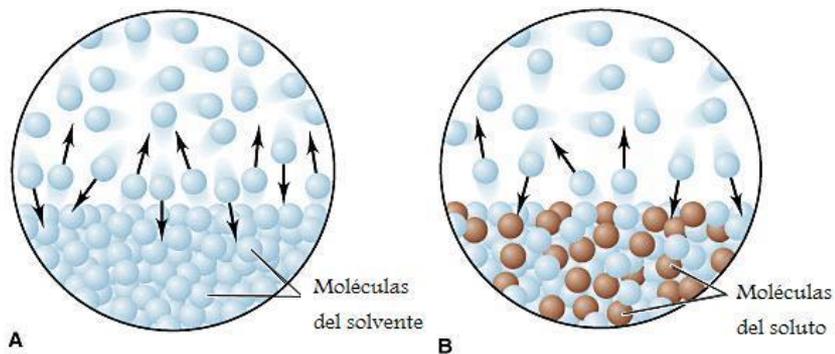
Se puede aplicar la ley de Raoult a disoluciones de sólidos cuando estas son ideales, es decir, muy diluidas (teóricamente solo a dilución infinita). En estos casos, la presión de vapor de la disolución (d) solo depende de la fracción molar del disolvente y de la presión de vapor del disolvente puro (A), toda vez que el soluto (B) no es volátil. Así, la variación observada en la presión de vapor solo depende de la fracción molar de soluto.

$$P_{\text{disolución}} = P_A = \chi_A \times P_A^{\circ} \longrightarrow \Delta P_A = P_A^{\circ} - P_A = (1 - \chi_A) \times P_A^{\circ} = \chi_B \times P_A^{\circ}$$

$$\Delta P_A = \chi_B \times P_A^{\circ}$$

La disminución (ya que $P_A^{\circ} > P_A$) en la presión de vapor solo depende de la cantidad de soluto

Disminución de la presión de vapor del disolvente

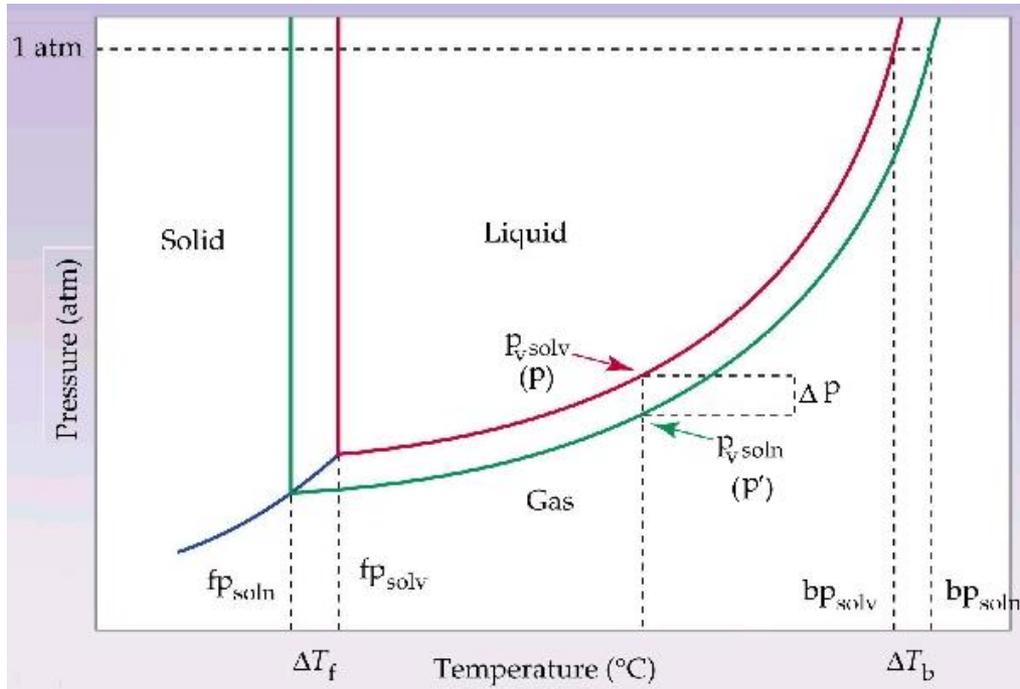


La presión de vapor disminuye por las posiciones superficiales ocupadas por las partículas de soluto. Esto hace que cueste más trabajo igualar la presión atmosférica y, por tanto, el punto de ebullición aumenta.

De igual forma, el punto de fusión disminuye ya que la presencia de soluto impide la formación de cristales de disolvente al romper muchas de las interacciones necesarias para ello.

De ahí que la presencia de un soluto en un disolvente derive en un aumento del punto de ebullición (**aumento ebulloscópico**) y en un descenso del punto de fusión o de congelación (**descenso crioscópico**). En ambos casos, la relación es lineal con la concentración (molal) de soluto.

Elevación del punto de ebullición (aumento ebulloscópico) y descenso del punto de congelación (descenso crioscópico)



K_e = constante ebulloscópica

K_c = constante crioscópica

(En inglés, $K_e = K_b$ y $K_c = K_f$)

Son características del disolvente

$$\Delta T_e = (T_e \text{ disolución} - T_e \text{ disolvente puro}) = K_e \cdot m$$

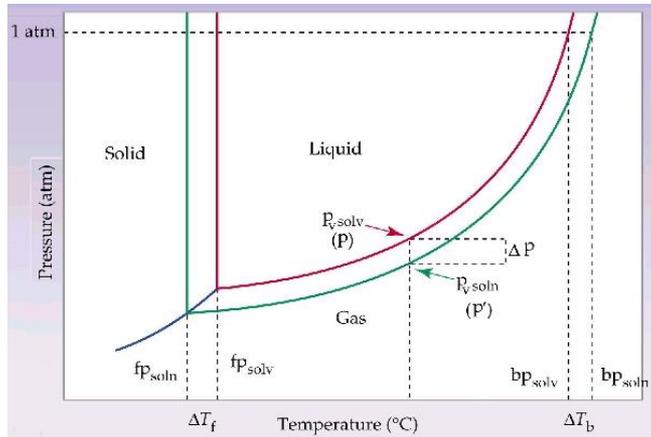
$$\Delta T_c = (T_c \text{ disolución} - T_c \text{ disolvente puro}) = -K_c \cdot m$$

m = molalidad

Ya que la masa de disolvente se puede determinar en todo momento, no así su volumen.

¡Estas ecuaciones solo son válidas para disoluciones muy diluidas!

Elevación del punto de ebullición (aumento ebulloscópico) y descenso del punto de congelación (descenso crioscópico)



$$\Delta T_e = K_e \cdot m$$

$$\Delta T_c = -K_c \cdot m$$

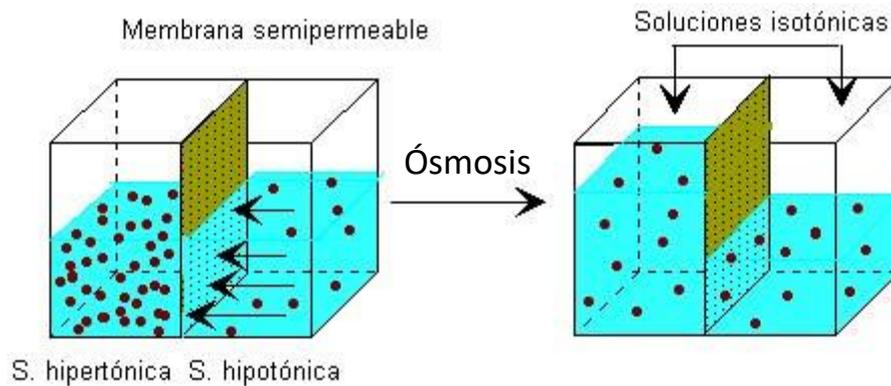
Constantes crioscópicas y ebulloscópicas de algunas sustancias

Sustancia	K_c $K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	K_e $K \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Pto. fusión (°C)	Pto. ebullición (°C)
Agua	1,86	0,512	0	100,0
Ácido acético	3,9	3,07	17	118,1
Acetona	2,40	1,71	-94,8	56,2
Benceno	5,12	2,53	5,4	80,2
Ciclohexano	20,1	2,79	6,5	81,4
Tetracloruro de carbono	29,8	4,95	-22,8	76,8

Los efectos son menores con respecto a la congelación, y también menores según el tipo de disolvente. Esto es debido a que las entalpías de vaporización suelen ser mayores, y a que estas no son demasiado diferentes entre sí.

Presión osmótica

Es la propiedad coligativa más importante por sus implicaciones biológicas. Se puede definir como la presión que hay que ejercer sobre una disolución para evitar el paso de disolvente de una disolución más diluida (con mayor entropía) a través de una membrana semipermeable, es decir, para evitar el fenómeno de ósmosis.



Presión osmótica

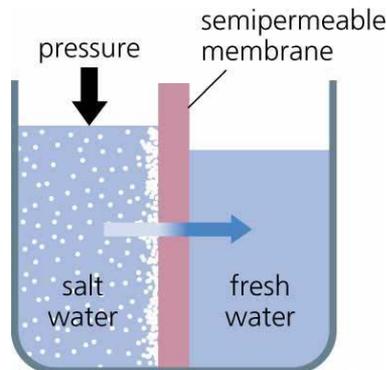
$$\pi V = nRT$$

$$\pi = \frac{n}{V} RT = MRT$$

Procesos de desalinización

Ósmosis inversa: desalinización

La aplicación de una presión superior a la osmótica, permite que el paso del disolvente se realice en sentido contrario, esto es, hacia la disolución de agua pura. Requiere bastante energía.



Resinas de intercambio iónico

Sólidos poliméricos que permiten almacenar cationes y/o aniones, liberando H^+ y OH^- , respectivamente, que se neutralizan.



Disoluciones reales

Las ecuaciones anteriores solo son válidas para disoluciones diluidas. En disoluciones reales, las propiedades anteriores quedan modificadas entonces teniendo en cuenta el número de partículas disueltas :

$$\Delta P = \chi_{Bi} \times P_A^0$$

$$\Delta T_e = i K_e m$$

$$\Delta T_c = -i K_c m$$

$$\pi = i M R T$$

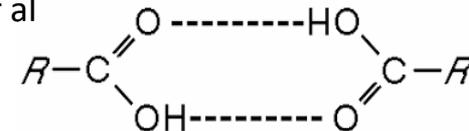
i = factor de Van't Hoff = número de partículas reales en disolución

Así, para disoluciones diluidas de electrolitos como cloruro de sodio y cloruro de magnesio, en agua, obtendríamos valores de i de 2 y 3, respectivamente, respecto de la entidad molecular NaCl o MgCl₂. Porque aumenta el número de especies reales susceptibles de provocar efectos coligativos.



A concentraciones mayores, las asociaciones moleculares entre las partículas de soluto no son despreciables. Así, a medida que crece la concentración, i decrece debido al incremento de la probabilidad de asociaciones iónicas.

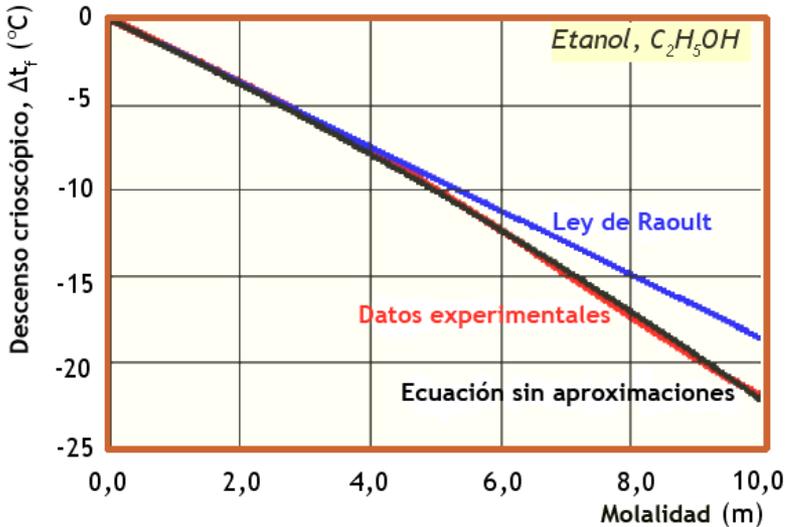
En el caso de no electrolitos, esperaríamos tener siempre un valor de 1 para i . Sin embargo, sí pueden darse asociaciones del soluto en disolución, por lo que i es menor al esperado. Por ejemplo, para ácidos carboxílicos como el ácido acético o el ácido benzoico esperaríamos un valor de i de 1. Pero estos pueden formar dímeros en benceno (por doble formación de enlaces de hidrógeno, de tal forma que el número de partículas de soluto se haría la mitad si todas formasen estos dímeros, de ahí que el valor real de i se sitúe entre 0,5 y 1.



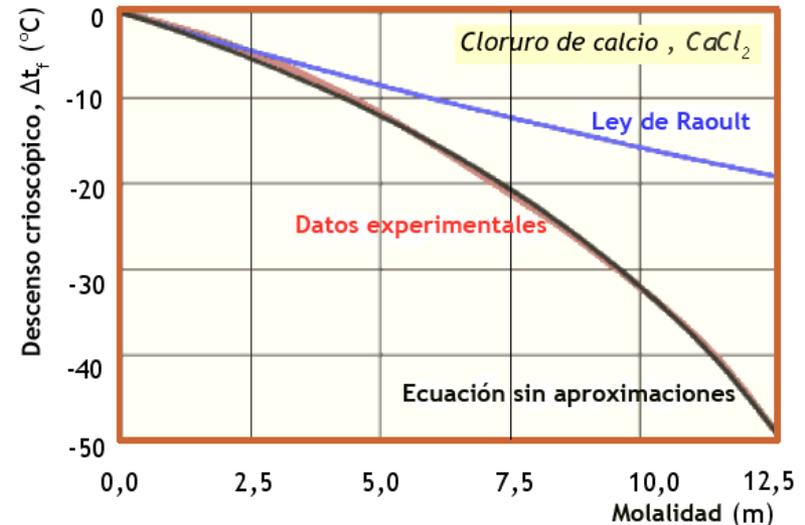
Por tanto, i solo vale 1 para el caso no disoluciones diluidas de no electrolitos con poca tendencia a la asociación.

Disoluciones reales

Las desviaciones de la ley de Raoult, por tanto, son importantes a medida que crece la concentración de soluto.



De Ripmen Wolf - Este archivo deriva de Descens Crioscopic Etanol.png, CC BY 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8815696>



De R. W. - Este archivo deriva de: Descens Crioscopic CaCl2.png, CC BY 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=8815927>

El descenso crioscópico, por ejemplo, puede calcularse de forma más precisa a partir de datos termodinámicos, usando actividades en lugar de concentraciones (que tienen en cuenta las asociaciones moleculares). La ecuación de la izquierda es sin aproximaciones, donde la variación de entalpía se sustituye por su dependencia con la temperatura. La de la derecha se incluye sin dicha dependencia.

$$\int_1^{a_1^x} d \ln a_1^x = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta H_f}{R \cdot T^2} \cdot dT \quad \Delta H = q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

$$\ln a_1^x = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

Mezclas frigoríficas

Se conoce como **mezcla frigorífica** a toda mezcla (generalmente acuosa) en la que se obtiene una temperatura de congelación significativamente menor que la del agua.

A la vista de lo anterior, las disoluciones reales de electrolitos permiten un descenso importante en el punto de congelación de la mezcla. La energía requerida para la solvatación de los iones se toma del calor de la disolución y, si es hielo, este se funde.

La adición de algunos líquidos (no electrolitos) al agua permiten mayores descensos al permitir añadir mucha más cantidad.

Freezing Mixture	Temperature Change (°C)	
	From	To
<ul style="list-style-type: none"> Ammonium Nitrate (NH₄NO₃) - 1 part Water - 1 part 	10	-16
<ul style="list-style-type: none"> Calcium Chloride (CaCl₂) - 3 parts Snow or ice - 2 parts 	0	-33
<ul style="list-style-type: none"> Potassium Hydrate (KOH) - 4 parts Snow or ice - 3 parts 	0	-37
<ul style="list-style-type: none"> Sal Ammoniac (NH₄Cl) - 5 parts Salt peter (KNO₃) - 5 parts Water - 16 parts 	10	-12
<ul style="list-style-type: none"> Sal Ammoniac (NH₄Cl) - 1 part Salt peter (KNO₃) - 1 part Water - 1 part 	8	-24
<ul style="list-style-type: none"> Salt (NaCl) - 1 part Snow or ice - 3 parts 	0	-18
<ul style="list-style-type: none"> Salt (NaCl) - 1 part Snow or ice - 1part 	0	-18

Disoluciones anticongelantes de etilenglicol										
Etilenglicol (% en volumen)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Temperatura de congelación (°C)	-1,1	-2,2	-3,9	-6,7	-8,9	-12,8	-16,1	-20,6	-26,7	-33,3

CUESTIONES

Aparte de las ecuaciones anteriores para el cálculo de las propiedades coligativas, se pueden utilizar a la inversa. Por ejemplo, el descenso crioscópico es muy útil para el cálculo de pesos moleculares de sustancias.

Constante crioscópica del disolvente

$$M_2 = \frac{k_f \cdot m_2}{\Delta T_c \cdot m_1}$$

Masa del soluto en gramos

Peso molecular del soluto

Masa de disolvente en kilogramos

Descenso crioscópico observado