

Capítulo

7

Disoluciones ideales

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

- 7.11 Solución:** Establecemos la velocidad de los procesos de evaporación y condensación referidos a un área de la superficie del disolvente que consideramos líquido puro

$$v_{\text{evaporación}} = k_{\text{evaporación}} \cdot A$$

$$v_{\text{condensación}} = k_{\text{condensación}} \cdot A P_{\text{puro}}^{\text{disolvente}}$$

donde hemos designado $k_{\text{evaporación}}$ y $k_{\text{condensación}}$ a las constantes de velocidad de los procesos de evaporación y condensación, respectivamente y A es el área considerada. La condición de equilibrio implica el cumplimiento de la igualdad entre ambas velocidades, por tanto,

$$k_{\text{evaporación}} \cdot A = k_{\text{condensación}} \cdot A P_{\text{puro}}^{\text{disolvente}}$$

de donde deducimos que

$$P_{\text{puro}}^{\text{disolvente}} = \frac{k_{\text{evaporación}}}{k_{\text{condensación}}}$$

En el caso de una disolución, que contiene varios componentes, la velocidad de evaporación vendrá afectada por la fracción molar del disolvente, que ahora es $x_{\text{disolvente}}$ y no la unidad, por consecuencia, se cumple

$$k_{\text{evaporación}} \cdot A \cdot x_{\text{disolvente}} = k_{\text{condensación}} \cdot A P_{\text{puro}}^{\text{disolvente}}$$

de donde deducimos la relación

$$P_{\text{disolvente}} = \frac{k_{\text{evaporación}}}{k_{\text{condensación}}} x_{\text{disolvente}} = P_{\text{puro}}^{\text{disolvente}} \cdot x_{\text{disolvente}}$$

donde hemos hecho uso de la presión del disolvente puro obtenida anteriormente.

- 7.12 Solución:** La relación entre el potencial químico de un componente de una disolución ideal y el potencial químico del mismo como líquido puro viene dada por

$$\mu_i(\text{disolución}) = \mu_i(\text{puro}) + RT \ln x_i$$

donde $G = \mu_i$, pues μ_i es el potencial químico del componente i y G la energía libre de Gibbs molar. Por otro lado, la energía libre de Gibbs de mezcla se obtiene por diferencia entre los valores para el estado final e inicial. Por tanto, supongamos una mezcla binaria, cuyos componentes denominamos 1 y 2.

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mezcla}} &= n_1(G_1^0 + RT \ln x_1) + n_2(G_2^0 + RT \ln x_2) - (n_1 G_1^0 + n_2 G_2^0) \\ &= RT n_1 \ln x_1 + RT n_2 \ln x_2 = nRT \sum_i x_i \ln x_i \end{aligned}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mezcla}} &= nRT \sum_i x_i \ln x_i \\ &= 5 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot (0.6 \ln 0.6 + 0.4 \ln 0.4) \\ &= -8341.73 \text{ J} \end{aligned}$$

Como $\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P$, tenemos

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mezcla}} &= -nR \sum_i x_i \ln x_i = 5 \text{ mol} \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (0.6 \ln 0.6 + 0.4 \ln 0.4) \\ &= 27.98 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

7.13 Solución: Determinamos en primer lugar la presión de vapor de hexano y tolueno a 300 K

$$\ln P_{\text{hexano}}^0 = 20.749 - \frac{2.7081 \cdot 10^3}{300 - 48.251} = 9.9918 \quad \Rightarrow \quad P_{\text{hexano}}^0 = 21.8478 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

$$\ln P_{\text{tolueno}}^0 = 21.600 - \frac{3.6266 \cdot 10^3}{300 - 23.778} = 8.4707 \quad \Rightarrow \quad P_{\text{tolueno}}^0 = 4.7728 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Por tanto,

$$P_{\text{total}} = x_{\text{hexano}} P_{\text{hexano}}^0 + x_{\text{tolueno}} P_{\text{tolueno}}^0$$

$$= 0.3 \cdot 21.8478 \cdot 10^3 \text{ Pa} + 0.7 \cdot 4.7728 \cdot 10^3 \text{ Pa} = 9.8953 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

7.14 Solución: Las respectivas presiones a representar vienen dadas por

$$P_{\text{hexano}} = x_{\text{hexano}} P_{\text{hexano}}^0$$

$$P_{\text{tolueno}} = x_{\text{tolueno}} P_{\text{tolueno}}^0 = (1 - x_{\text{hexano}}) P_{\text{tolueno}}^0$$

$$P_{\text{total}} = x_{\text{hexano}} P_{\text{hexano}}^0 + x_{\text{tolueno}} P_{\text{tolueno}}^0$$

$$= x_{\text{hexano}} P_{\text{hexano}}^0 + (1 - x_{\text{hexano}}) P_{\text{tolueno}}^0 = P_{\text{tolueno}}^0 + x_{\text{hexano}} (P_{\text{hexano}}^0 - P_{\text{tolueno}}^0)$$

Empleando una hoja de cálculo generamos las tablas de valores con las siguientes definiciones

$$AI(1 - 21) = 0 - 1$$

$$A30 = 300$$

$$B30 = 20,749 - (2,7081 * POTENCIA(10;3))/(A30 - 48,251)$$

$$C30 = EXP(B30)$$

$$D30 = 21,6 - (3,6266 * POTENCIA(10;3))/(A30 - 23,778)$$

$$E30 = EXP(D30)$$

$$BI(1 - 21) = AI(1 - 21) * C30$$

$$CI(1 - 21) = (1 - AI(1 - 21)) * E30$$

$$DI(1 - 21) = E30 + AI(1 - 21) * (C30 - E30)$$

donde hemos indicado mediante $AI(1 - 21)$ la copia de la definición desde las filas 1 a la 21 para la columna A y se opera de forma similar con las columnas B , C y D . Para la temperatura de 300 K ($A30 = 300$) tenemos en las columnas B , C y D las presiones de hexano, tolueno y total que se representan en la Figura 7.7

7.15 Solución: Puesto que la ley de Raoult establece que

$$P_i = x_i P_i^0$$

siendo P_i la presión de vapor del componente i en equilibrio con la disolución, P_i^0 la presión de vapor del componente i en equilibrio con el componente i puro y x_i la fracción molar del componente i en la disolución. A partir de esta relación tenemos

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{P_i}{P_i^0}$$

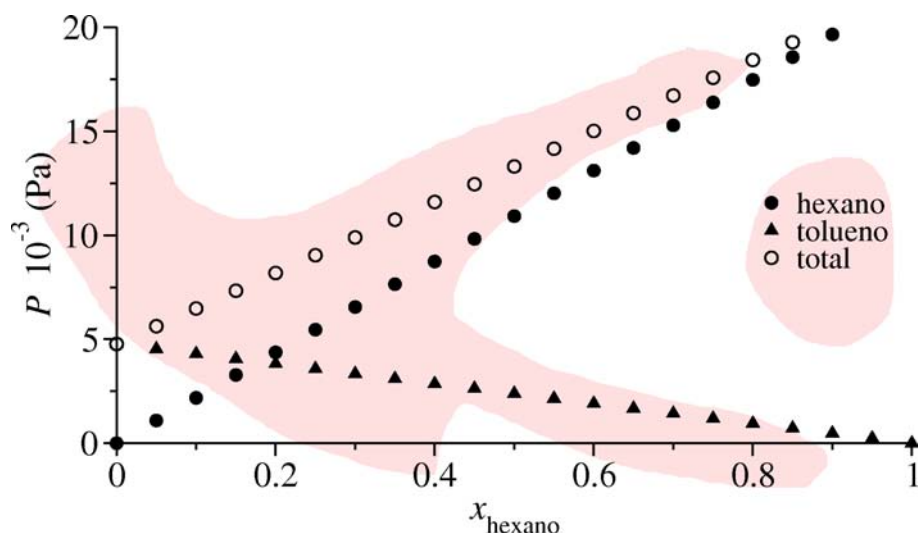


Figura 7.7

Con unas sencillas operaciones tenemos

$$1 - \frac{P_i}{P_i^0} = 1 - \frac{n_i}{\sum_j n_j} \Rightarrow \frac{P_i^0 - P_i}{P_i^0} = \frac{\sum_j n_j - n_i}{\sum_j n_j}$$

$$\frac{P_i^0}{P_i^0 - P_i} = \frac{\sum_j n_j}{\sum_j n_j - n_i} = \frac{\sum_j n_j}{\sum_{j \neq i} n_j}$$

Como de la ley de Raoult $P_i^0 = P_i/x_i$, tenemos

$$\frac{\frac{P_i}{x_i}}{P_i^0 - P_i} = \frac{\sum_j n_j}{\sum_{j \neq i} n_j}$$

$$\frac{P_i}{P_i^0 - P_i} = x_i \frac{\sum_j n_j}{\sum_{j \neq i} n_i} = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \frac{\sum_j n_j}{\sum_{j \neq i} n_i} = \frac{n_i}{\sum_{j \neq i} n_i}$$

En el caso de una mezcla binaria tenemos

$$\frac{P_1}{P_1^0 - P_1} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_2}{M_2}} = \frac{m_1 M_2}{M_1 m_2}$$

y a partir de esta expresión podemos deducir la relación entre el peso molecular de la sustancia desconocida y las presiones de vapor, pesos y peso molecular de la sustancia cuya presión de vapor se observa. Tenemos

$$M_2 = \frac{m_2}{m_1} M_1 \frac{P_1}{P_1^0 - P_1}$$

En nuestro caso precisamos obtener la presión de vapor del disolvente puro (hexano) y después aplicar la disminución observada. Así pues,

$$\ln P = 20.749 - \frac{2.7081 \cdot 10^3}{298.15 - 48,251} = 9.9122 \Rightarrow P_1^0 = 20175.45 \text{ Pa}$$

y dado que la disminución provocada por la disolución del hidrocarburo desconocido es de 447.02 Pa, obtenemos

$$P_1 = 20175.45 \text{ Pa} - 447.02 \text{ Pa} = 19728.43 \text{ Pa}$$

Por tanto,

$$M_{\text{hidrocarburo}} = \frac{5 \text{ g}}{100 \text{ g}} 78 \text{ g mol}^{-1} \frac{19722.98 \text{ Pa}}{20175.45 \text{ Pa} - 19722.98 \text{ Pa}}$$

$$= 169.9999 \text{ g mol}^{-1} \approx 170 \text{ g mol}^{-1}$$

Sabiendo el peso molecular y la proporción de carbono, 84.70 %, para la fórmula empírica C_xH_y tenemos

$$x * 12 + y * 1 = 170$$

$$\frac{x * 12}{170} = 0.8470$$

$$x = \frac{170 * 0.8470}{12} = 11.99 \approx 12$$

$$y = 170 - x * 12 = 170 - 12 * 12 = 170 - 144 = 26$$

Por tanto, se trata del hidrocarburo de fórmula empírica $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$.

7.16 Solución: Si designamos mediante P_1^0 a la presión de vapor del componente 1 en la disolución, la ley de Raoult establece

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 = x_1 P_1^0 + (1 - x_1) P_2^0 = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) x_1$$

La fracción molar en la fase gaseosa viene dada por

$$P_1 = y_1 P_{\text{total}}$$

Ahora bien, $P_1 = x_1 P_1^0$ y $P_{\text{total}} = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) x_1$, por tanto

$$x_1 P_1^0 = y_1 [P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) x_1]$$

despejando x_1 tenemos

$$x_1 = \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + [P_2^0 - P_1^0] y_1}$$

con lo que finalmente

$$P_{\text{total}} = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) x_1 = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) \cdot \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + [P_2^0 - P_1^0] y_1}$$

y, de aquí,

$$y_1 = \frac{P_1^0 P_{\text{total}} - P_1^0 P_2^0}{P_{\text{total}} (P_1^0 - P_2^0)}$$

7.17 Solución: La fracción molar del componente 1 en la fase líquida, viene dada por (vease el Problema 7.16)

$$x_1 = \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + [P_2^0 - P_1^0] y_1} = \frac{0.560 \cdot 3800}{12690 + [3800 - 12690] 0.560} = 0.276$$

7.18 Solución: Dado que

$$P_{\text{total}} = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) x_1$$

$$y_1 = \frac{P_1}{P_{\text{total}}} = \frac{x_1 P_1^0}{P_{\text{total}}} \Rightarrow P_1^0 = \frac{y_1 P_{\text{total}}}{x_1}$$

de donde obtenemos

$$P_1^0 = \frac{0.560 \cdot 6253.64}{0.276} = 12688.54 \text{ Pa}$$

$$P_2^0 = \frac{6253.64 - 12688.54 \cdot 0.276}{1 - 0.276} = 3800.55 \text{ Pa}$$

7.19 Solución: La ley de Raoult establece que

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 = x_1 P_1^0 + (1 - x_1) P_2^0 = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) x_1$$

y dado que

$$x_1 = \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + [P_2^0 - P_1^0] y_1}$$

entonces

$$P_{\text{total}} = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) x_1$$

$$= P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) \cdot \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + [P_2^0 - P_1^0] y_1}$$

con lo que disponemos de las dos expresiones necesarias para obtener las gráficas de P_{total} frente a las fracciones molares en la fase líquida x_1 y en la fase gas y_1 . Para ello construimos una tabla en una hoja de cálculo para los valores $0 \leq x_1 \leq 1$ e $0 \leq y_1 \leq 1$, a partir de los cuales obtenemos la representación gráfica que se incluye en la Figura 7.8.

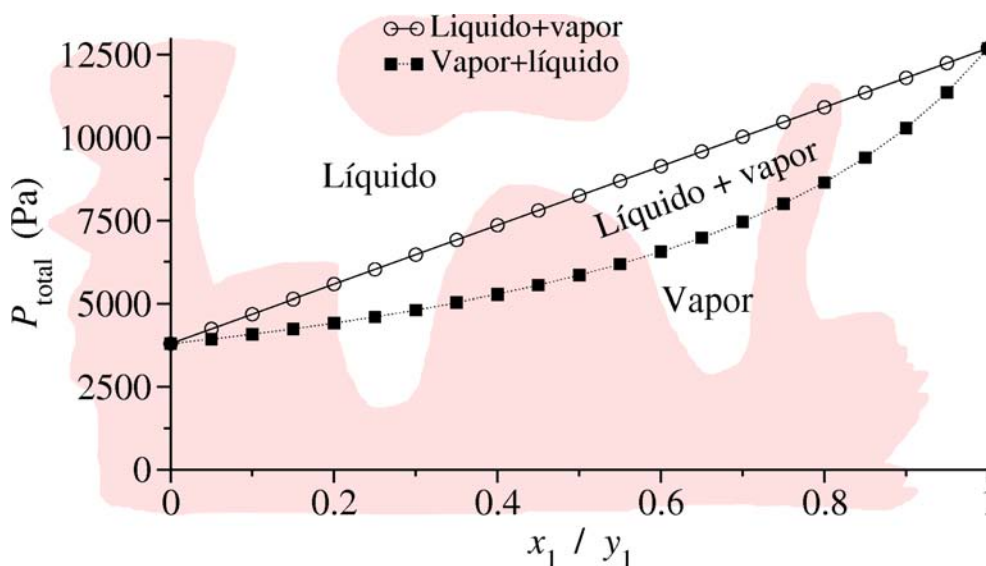


Figura 7.8

7.20 Solución: En primer lugar determinamos la composición de la disolución, que viene dada por

$$x_{\text{hexano}} = \frac{3}{5} = 0.6 \quad \text{y} \quad x_{\text{tolueno}} = \frac{2}{5} = 0.4$$

Conociendo las presiones de los componentes puros y las fracciones molares podemos calcular

la presión total en la disolución que viene dada por

$$P_{\text{total}} = x_{\text{hexano}} P_{\text{hexano}}^0 + x_{\text{tolueno}} P_{\text{tolueno}}^0 = 0.6 \cdot 20170 \text{ Pa} + 0.4 \cdot 3800 \text{ Pa} = 13622 \text{ Pa}$$

Cuando la presión exterior alcanza este valor se forma el vapor, puesto que está en equilibrio con el líquido. La composición del vapor es

$$\begin{aligned} y_{\text{hexano}} &= \frac{P_{\text{hexano}}^0 P_{\text{total}} - P_{\text{tolueno}}^0 P_{\text{hexano}}^0}{P_{\text{total}} (P_{\text{hexano}}^0 - P_{\text{tolueno}}^0)} \\ &= \frac{20170 \text{ Pa} \cdot 13622 \text{ Pa} - 3800 \text{ Pa} \cdot 20170 \text{ Pa}}{13622 \text{ Pa} (20170 \text{ Pa} - 3800 \text{ Pa})} = 0.888 \end{aligned}$$

Por tanto $y_{\text{tolueno}} = 1 - 0.888 = 0.112$

7.21 Solución: En la gráfica del enunciado se indica el proceso realizado a composición media constante y descendiendo la presión desde el punto inicial en la fase líquida, hasta penetrar en la zona de coexistencia de las dos fases y posteriormente en la fase vapor. Si recorremos el camino c_i a c_f mientras estamos en el interior de una fase la de líquido y vapor no varían, pero cuando nos encontramos en la zona de coexistencia las composiciones de la fase vapor y líquida en el componente 1, vienen dadas por v y por l , respectivamente, indicadas en la Figura 7.9. Podemos ver que los segmentos lc y cv vienen dados por

$$lc = Z_1 - x_1 \quad \text{y} \quad cv = y_1 - Z_1$$

y de la definición de las distintas fracciones molares tenemos

$$\begin{aligned} lc &= \frac{n_1^{\text{total}}}{n_{\text{total}}} - \frac{n_1^{\text{líquido}}}{n_{\text{total}}^{\text{líquido}}} \\ cv &= \frac{n_1^{\text{vapor}}}{n_{\text{total}}^{\text{vapor}}} - \frac{n_1^{\text{total}}}{n_{\text{total}}} \end{aligned}$$

de donde

$$\begin{aligned} lc \cdot n_{\text{total}}^{\text{líquido}} &= \frac{n_1^{\text{total}}}{n_{\text{total}}} \cdot n_{\text{total}}^{\text{líquido}} - n_1^{\text{líquido}} \\ cv \cdot n_{\text{total}}^{\text{vapor}} &= n_1^{\text{vapor}} - \frac{n_1^{\text{total}}}{n_{\text{total}}} \cdot n_{\text{total}}^{\text{vapor}} \end{aligned}$$

y restando ambas ecuaciones tenemos

$$\begin{aligned} lc \cdot n_{\text{total}}^{\text{líquido}} - cv \cdot n_{\text{total}}^{\text{vapor}} &= \frac{n_1^{\text{total}}}{n_{\text{total}}} (n_{\text{total}}^{\text{líquido}} + n_{\text{total}}^{\text{vapor}}) - (n_1^{\text{líquido}} + n_1^{\text{vapor}}) \\ &= n_1^{\text{total}} (n_1^{\text{líquido}} + n_1^{\text{vapor}}) = 0 \end{aligned}$$

por tanto, finalmente

$$\frac{lc}{cv} = \frac{n_{\text{total}}^{\text{vapor}}}{n_{\text{total}}^{\text{líquido}}}$$

7.22 Solución: La regla de la palanca establece que

$$\frac{lc}{cv} = \frac{n_{\text{total}}^{\text{vapor}}}{n_{\text{total}}^{\text{líquido}}}$$

y en la Figura 7.10 se indica el significado de los segmentos lc y cv , que como se puede ver vienen dados por

$$lc = Z_{\text{hexano}} - x_{\text{hexano}} \quad \text{y} \quad cv = y_{\text{hexano}} - Z_{\text{hexano}}$$

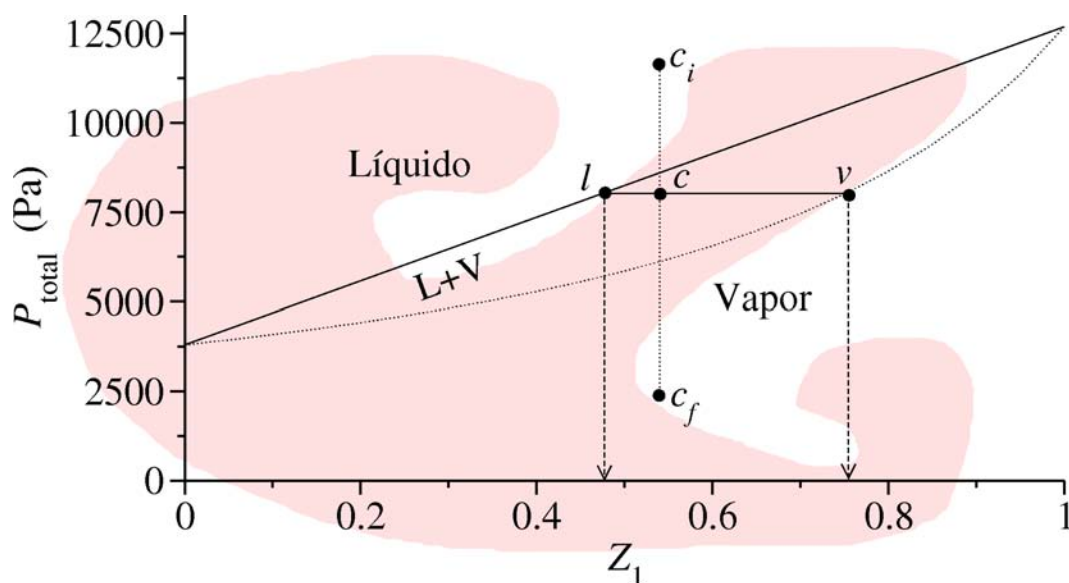


Figura 7.9

como la composición media de hexano es $Z_{\text{hexano}} = 3/5 = 0.6$, tenemos

$$\begin{aligned} n_{\text{total}}^{\text{líquido}} (Z_{\text{hexano}} - x_{\text{hexano}}) &= n_{\text{total}}^{\text{vapor}} (y_{\text{hexano}} - Z_{\text{hexano}}) \\ (3 + 2 - 1.25)(Z_{\text{hexano}} - x_{\text{hexano}}) &= 1.25(y_{\text{hexano}} - Z_{\text{hexano}}) \\ (3.75)(0.6 - x_{\text{hexano}}) &= 1.25(y_{\text{hexano}} - 0.6) \\ 1.25y_{\text{hexano}} + 3.75x_{\text{hexano}} &= 3 \end{aligned}$$

Por otro lado, la presión total viene dada por

$$\begin{aligned} P_{\text{total}} &= x_{\text{hexano}} P_{\text{hexano}}^0 + x_{\text{tolueno}} P_{\text{tolueno}}^0 = 20170 \cdot x_{\text{hexano}} + 3800 \cdot x_{\text{tolueno}} \\ &= 20170 \cdot x_{\text{hexano}} + 3800 \cdot (1 - x_{\text{hexano}}) = [16370 \cdot x_{\text{hexano}} + 3800] \text{Pa} \end{aligned}$$

Cuando la presión exterior alcanza este valor se forma el vapor, puesto que está en equilibrio con el líquido. La composición del vapor es

$$\begin{aligned} y_{\text{hexano}} &= \frac{P_{\text{hexano}}^0 P_{\text{total}} - P_{\text{tolueno}}^0 P_{\text{hexano}}}{P_{\text{total}} (P_{\text{hexano}}^0 - P_{\text{tolueno}}^0)} \\ &= \frac{20170 \cdot P_{\text{total}} - 3800 \cdot 20170}{P_{\text{total}} (20170 - 3800)} = \frac{20170 \cdot P_{\text{total}} - 7.6646 \cdot 10^7}{16370 \cdot P_{\text{total}}} \end{aligned}$$

Así pues, tenemos un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas, x_{hexano} , y_{hexano} y P_{total} . Despejando y sustituyendo obtenemos como soluciones

$$y_{\text{hexano}} = 0.9156$$

$$x_{\text{hexano}} = 0.4948$$

$$P_{\text{total}} = 11899.87 \text{ Pa}$$

7.23 Solución: A partir de la igualdad entre el potencial químico del disolvente en la disolución y del disolvente sólido puro, podemos deducir que la diferencia entre el potencial químico del sólido puro

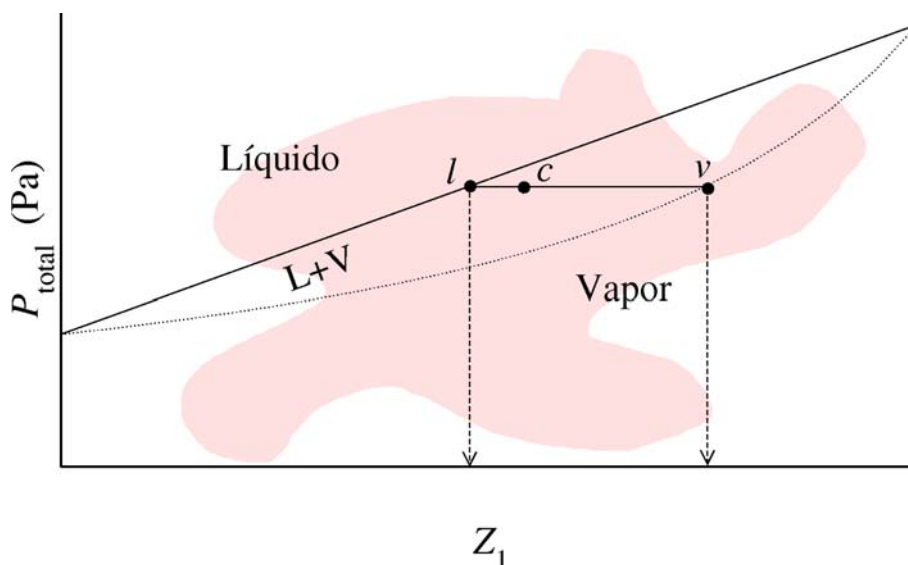


Figura 7.10

y la del disolvente puro en la disolución es la variación de la energía libre de Gibbs correspondiente a la fusión, cambiada de signo y una relación entre la fracción molar del disolvente y la energía libre de Gibbs, dada por

$$\ln x_{\text{disolvente}} = \frac{-\Delta \bar{G}_{\text{fusión}}}{RT}$$

y una relación del mismo tipo para la energía libre de Gibbs de vaporización. Derivando en ambos miembros con respecto a la fracción molar e integrando se obtiene una relación entre la variación de temperatura de fusión o ebullición, el peso molecular del soluto, la molalidad del mismo y el calor molar de fusión o de ebullición, que viene dado por

$$\Delta T_{\text{fusión}} = -\frac{RM_{\text{disolvente}}T_{\text{fusión}}^2}{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}}m_{\text{soluta}} = -K_{\text{fusión}}m_{\text{soluta}}$$

$$\Delta T_{\text{ebullición}} = \frac{RM_{\text{disolvente}}T_{\text{vaporización}}^2}{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}m_{\text{soluta}} = K_{\text{ebullición}}m_{\text{soluta}}$$

Dado que se cumple $\Delta \bar{H}_{\text{fusión}} < \Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}$, comparando ambas expresiones concluimos que $K_{\text{fusión}} > K_{\text{ebullición}}$.

7.24 Solución: El descenso del punto de fusión viene dado por

$$\Delta T_{\text{fusión}} = -\frac{RM_{\text{disolvente}}T_{\text{fusión}}^2}{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}}m_{\text{soluta}} = -K_{\text{fusión}}m_{\text{soluta}}$$

Como una disolución molal contiene un mol de soluto por kilogramo de disolvente, en este caso agua, la molalidad viene dada por

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kg de disolvente}} = \frac{x_{\text{soluta}}}{M_{\text{soluta}}} \frac{1}{1000 \text{ g}/18 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$= \frac{x_{\text{soluta}}}{M_{\text{soluta}}} \frac{1}{55.5} \text{ kg mol}^{-1}$$

donde x viene en gramos. De acuerdo con esto, la expresión que nos da la variación del punto

de fusión viene dada por

$$\Delta T_{\text{fusión}} = -\frac{RT_{\text{fusión}}^2}{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}} \frac{x_{\text{soluto}}}{M_{\text{soluto}}} \frac{1}{55.5} = -K_{\text{fusión}} m_{\text{soluto}}$$

con lo que la constante de disminución del punto de fusión del agua, molal, viene dada por

$$\begin{aligned} K_{\text{fusión}} &= \frac{RT_{\text{fusión}}^2}{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}} \frac{1}{55.5} \\ &= -\frac{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273.15^2 \text{ K}^2}{6010 \text{ J mol}^{-1}} \frac{1}{55.5} \text{ kg mol}^{-1} \\ &= 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

7.25 Solución: La disminución del punto de congelación viene dada por

$$\Delta T_{\text{fusión}} = -K_{\text{fusión}} m_{\text{soluto}} = -1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \left(\frac{100 \text{ g}}{M_{\text{glucosa}} \text{ kg}} \right) = -1.02 \text{ K}$$

de donde tenemos

$$M_{\text{glucosa}} = \frac{1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 100 \text{ g}}{1.02 \text{ K kg}} = 182.35 \text{ g mol}^{-1}$$

7.26 Solución: Dado que el descenso del punto de congelación y el aumento del punto de ebullición vienen dados por

$$\Delta T_{\text{fusión}} = -K_{\text{fusión}} m_{\text{soluto}}$$

$$\Delta T_{\text{ebullición}} = K_{\text{ebullición}} m_{\text{soluto}}$$

y sustituyendo m_{soluto} obtenido en la segunda ecuación, en la primera, tenemos

$$\Delta T_{\text{fusión}} = K_{\text{fusión}} \frac{\Delta T_{\text{ebullición}}}{K_{\text{ebullición}}} = \frac{K_{\text{fusión}}}{K_{\text{ebullición}}} \Delta T_{\text{ebullición}}$$

Sustituyendo los valores apropiados, obtenemos

$$\Delta T_{\text{fusión}} = \frac{2 \text{ K kg mol}^{-1}}{1.07 \text{ K kg mol}^{-1}} 0.31 \text{ K} = 0.58 \text{ K}$$

7.27 Solución: A partir de la relación entre el aumento del punto de ebullición y la molalidad del soluto que viene dada por

$$\Delta T_{\text{ebullición}} = K_{\text{ebullición}} m_{\text{soluto}} = K_{\text{ebullición}} \frac{x_{\text{soluto}}/M_{\text{soluto}}}{x_{\text{disolvente}} (\text{en kg})}$$

podemos obtener el peso molecular del soluto despejando

$$M_{\text{soluto}} = \frac{K_{\text{ebullición}} x_{\text{soluto}}}{x_{\text{disolvente}} \Delta T_{\text{ebullición}}} = \frac{1.07 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 100 \text{ g}}{1 \text{ kg} \cdot 0.31 \text{ K}} \approx 345 \text{ g mol}^{-1}$$

7.28 Solución: Como se trata de una mezcla binaria, de acuerdo con la ley de Raoult, la presión de vapor del disolvente viene dada por

$$\begin{aligned} P_{\text{disolvente}} &= x_{\text{disolvente}} \cdot P_{\text{disolvente puro}}^0 = \frac{\frac{1000 \text{ g}}{46.07 \text{ g mol}^{-1}}}{\frac{1000 \text{ g}}{46.07 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g}}{345 \text{ g mol}^{-1}}} \cdot P_{\text{disolvente puro}}^0 \\ &= 0.98 \cdot P_{\text{disolvente puro}}^0 \end{aligned}$$

de donde tenemos

$$\frac{P_{\text{disolvente}}}{P_{\text{disolvente puro}}^0} = 0.98$$

es decir la variación de la presión de vapor es de un 2 %.

7.29 Solución: De acuerdo con la ley de Raoult tenemos

$$\Delta T_{\text{fusión}} = K_{\text{fusión}} m_{\text{soluta}}$$

y la molalidad del soluto viene dada para NaCl por

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{\frac{10 \text{ g}}{58.5 \text{ g mol}^{-1}}}{100 \text{ g} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{g}}} = 1.7094 \text{ mol kg}^{-1}$$

y para la proteína por

$$m_{\text{proteína}} = \frac{\frac{10 \text{ g}}{15000 \text{ g mol}^{-1}}}{100 \text{ g} \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{g}}} = 6.6666 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$$

Por tanto, la disminución del punto de congelación, advirtiendo que la sal genera 2 iones, es

$$\Delta T_{\text{NaCl}} = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 2 \cdot 1.7094 \text{ mol kg}^{-1} = 6.359 \text{ K}$$

$$\Delta T_{\text{proteína}} = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 6.6666 \text{ mol kg}^{-1} = 0.012 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{proteína} + \text{NaCl}} &= 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 2 \cdot 1.7094 \text{ mol kg}^{-1} \\ &\quad + 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 6.6666 \text{ mol kg}^{-1} = 6.371 \text{ K} \end{aligned}$$

y como se puede ver para moléculas como las proteínas de peso molecular elevado, el método es insensible a las alteraciones de los puntos de fusión y de ebullición de un disolvente puro derivadas de la disolución de las citadas moléculas.

7.30 Solución: La diferencia entre las energías libres de la disolución y del disolvente puro, que son los que separa la membrana semipermeable, viene dada por $RT \ln x_{\text{disolvente}}$, que, por tanto, es la energía libre debida a la dilución. En la situación de equilibrio tenemos

Cambio de \bar{G} debido a la presión osmótica + Cambio de \bar{G} debido a la dilución = 0
el cambio debido a la presión osmótica es

$$\int_0^\pi d\bar{G} + RT \ln x_{\text{disolvente}} = 0$$

y como el proceso es a temperatura constante, tenemos

$$\int_0^\pi d\bar{G} = \int_0^\pi \bar{V} dP = \bar{V} \pi = -RT \ln x_{\text{disolvente}}$$

Como la disolución es incompresible, tenemos que \bar{V} , que es el volumen molar del disolvente, es independiente de la presión, es decir, con lo que podemos llevar a cabo la integración para obtener

$$\bar{V} \pi = -RT \ln x_{\text{disolvente}} = -RT \ln(1 - x_{\text{soluta}}) \approx -RT x_{\text{soluta}}$$

de donde, finalmente

$$\pi = RT \frac{x_{\text{soluta}}}{\bar{V}}$$

y para disoluciones diluidas en agua, como la densidad es muy próxima a la unidad, tenemos

$$\pi = RT [\text{soluta}]$$

donde [soluto] es la concentración de soluto en moles por litro.

7.31 Solución: La presión osmótica para disoluciones diluidas viene dada por

$$\begin{aligned}\pi &= RT[\text{sacarosa}] = 0.0820578 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot \frac{100 \text{ g}}{342.3 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 11} \\ &= 7.1474 \text{ atm}\end{aligned}$$

7.32 Solución: Toda membrana permeable selectivamente a uno de los componentes de una disolución genera una diferencia de concentración a ambos lados de la misma que altera su equilibrio. La medida de la tendencia al paso de uno de los componentes en una u otra dirección viene dada por la presión osmótica de la disolución, dada por la ecuación de van't Hoff,

$$\begin{aligned}\pi &= RT[\text{soluto}] = 0.0820578 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot [\text{soluto}] \\ &= 24.4655 [\text{soluto}] \text{ atm}\end{aligned}$$

donde hemos supuesto una temperatura de 298.15 K. En la Figura 7.11 incluimos una representación gráfica de la presión osmótica en función de la concentración de soluto en el interior de una célula, observando que a 0.2 M ya se alcanzan las 5 atm, con lo cual es de esperar que tan elevadas presiones sean capaces de romper la membrana y provocar la muerte celular.

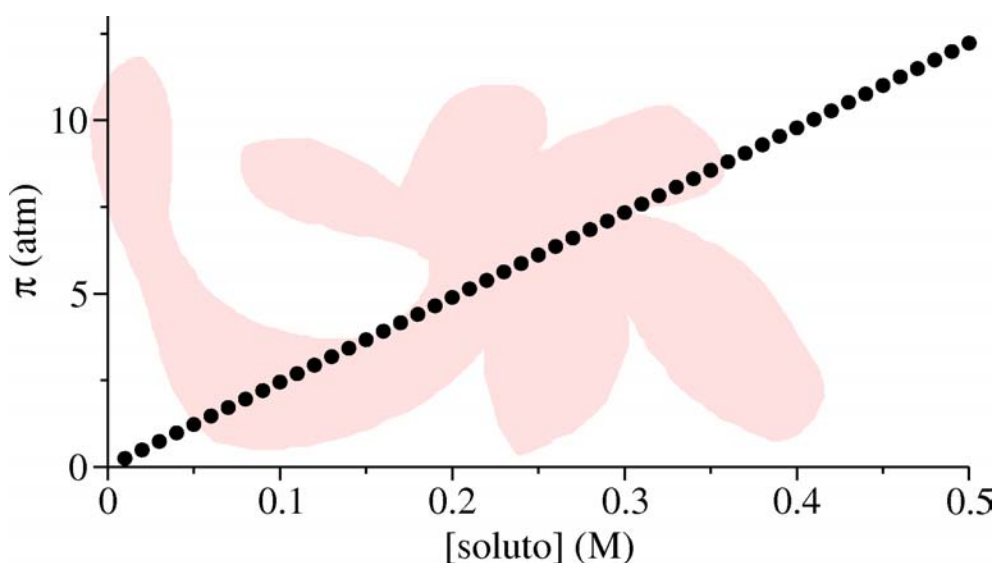


Figura 7.11

7.33 Solución: A partir de la presión osmótica determinamos la concentración de sacarosa, puesto que

$$[\text{sacarosa}] = \frac{\pi}{RT} = \frac{1.71}{0.0820578 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} = 0.0699 \text{ M}$$

y el descenso del punto de congelación viene dado por

$$\Delta T_{\text{sacarosa}} = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 0.0699 \text{ mol kg}^{-1} = 0.13 \text{ K}$$

por tanto, la temperatura de congelación de la disolución de sacarosa es

$$273.15 - 0.13 \text{ K} = 273.02 \text{ K} \equiv -0.13^\circ\text{C}$$

- 7.34 Solución:** En primer lugar vamos a determinar la equivalencia entre las unidades de presión que se utilizan en el enunciado y las correspondientes al sistema internacional. Dado que la presión de una columna de 1 mm de un líquido de densidad ρ viene dada por

$$P = \rho \cdot g \cdot h = 998 \text{ kg m}^{-3} \cdot 9.8 \text{ m s}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ m} = 9.7804 \text{ Pa} = 0.96525 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

es decir, $1 \text{ atm} \equiv 10360 \text{ mm de H}_2\text{O}$, tenemos que a partir de la presión osmótica deducimos el peso molecular

$$M = \frac{\text{peso}RT}{\pi \cdot V} = \frac{0.0820578 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot 1 \text{ g}}{200 \text{ mm} \cdot 0.96525 \cdot 10^{-4} \frac{\text{atm}}{\text{mm}} \cdot 10^{-1} \text{ l}} = 12673.15 \text{ g mol}^{-1}$$

- 7.35 Solución:** Se supone que la diferencia de presión es debida exclusivamente a la presencia o no de la proteína, por tanto

$$\begin{aligned} \Delta\pi &= cRT = \frac{100 \text{ g}}{66000 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ l}} \cdot 0.0820578 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 309.65 \text{ K} \\ &= 3.848 \cdot 10^{-2} \text{ atm} \end{aligned}$$

- 7.36 Solución:** La presión osmótica de la disolución 0.95 % de NaCl viene dado por

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{2 \cdot 9 \text{ g}}{58.443 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ l}} \cdot 0.0820578 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 309.65 \text{ K} \\ &= 7.8258 \text{ atm} \\ \pi &= \frac{2 \cdot 9.5 \text{ g}}{58.443 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ l}} \cdot 0.0820578 \text{ dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 309.65 \text{ K} \\ &= 8.2525 \text{ atm} \end{aligned}$$

donde hemos considerado que NaCl se disocia completamente y aporta dos iones a la disolución. Dado que la concentración total de especies disueltas viene dado por

$$c = \frac{2 \cdot 9 \text{ g}}{58.443 \text{ g mol}^{-1} \cdot 1 \text{ l}} = 0.3079 \text{ M}$$

y por tanto el punto de congelación es

$$\Delta T_{\text{congelación}} = 1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \cdot 0.3079 \text{ m} = 0.57 \text{ K}$$

con lo que la temperatura de congelación es $273.15 \text{ K} - 0.57 \text{ K} = 272.58 \text{ K} \equiv -0.57^\circ\text{C}$ asumiendo que en disoluciones muy diluidas la molalidad se iguala a la molaridad.