**CAPITULO 5. LAS DISOLUCIONES**

***5 . 1 . Introducción.***

**Las disoluciones son sistemas dispersos** de composición variable.

Un cuerpo (formado por una o más sustancias) está **dispersado** en otro cuerpo (**sistema dispersante** formado por otras sustancias). Se llama **dispersión** al fenómeno de separar un cuerpo (sistema dispersado) en otro cuerpo (sistema dispersante).

**Dispersar** *(separar o desunir)* **es opuesto a agregar** *(juntar sin unir)***.** Dispersar es semejante a disociar: es separar sistemas o especies unidas o no unidas; *agregar es distinto que unir:* **agregar es juntar sin unir.**

Si un sistema o cuerpo se disuelve en un sistema dispersante, *las sustancias disueltas son solubles* **(soluto)** *en el medio dispersante que se llama* **disolvente o solvente.** En general, el medio dispersante es el de mayor proporción y el estado macroscópico del sistema soluto - disolvente es el estado del disolvente. Los estados de los cuerpos disueltos y del disolvente pueden ser sólido **(s)**, líquido **(l),** gas-vapor **(g - v).**

En 4.6 se desarrolló el tema mezclas de gases *(****mezcla*** *es cuando en el sistema no hay fenómenos químicos clásicos fenQC),* es una disolución en estado gas – vapor que siempre es homogénea (fases F = 1; componentes C ≥ 2). Si en un sistema **hay fenQC no es una mezcla,** en el sistema hay **combinaciones químicas.**

Si un sistema tiene un número de componentes (sustancias) **C > 1** y/o fases (porción homogénea de un sistema) **F > 1** *es una* **mezcla,** *no se produce ningún fenómeno químico clásico (fenQC)***,** puede estar formada, por ejemplo, por sustancias o componentes **C** en iguales o distintos estados de los cuerpos, tener partículas de muy variado tamaño. Hay muchas clases de mezclas, cada una tiene distintas características y nombres, por ejemplo, humo, niebla, emulsión, espuma, suspensión.

Las mezclas pueden ser **homogéneas (F = 1) o heterogéneas (F = o > 2).**

Se destaca que los temas del capítulo 5 con fenómenos químicos clásicos fenQC están muy relacionados con conceptos del capítulo 6: Equilibrio químico.

**No se debe omitir** que lo desarrollado en los capítulos 5 y 6 es válido *para sistemas que se comportan, en general, como* **sistemas ideales** **SId** (Ver 6.2).

***5 . 2 . Sistemas dispersos.***

Se enumeran algunos sistemas dispersos (en 5.6 se describen algunos ejemplos):

- sistemas líquidos de dos (o más) cuerpos metálicos líquidos (“fundidos”) a T >> Tambiente, se forman sólidos cuando la temperatura disminuye (Ver 5.6.1).

- sistemas de dos (o más) líquidos totalmente miscibles (hay líquidos parcialmente miscibles). Por destilación se separan los componentes del sistema (Ver 5.6.3).

**Volátil** significa que se evapora relativamente fácil y/o que su punto de ebullición (PE) es relativamente bajo.

- sistemas frigoríficos que disminuyen el punto de solidificación (PS o PF) del disolvente (Ver 5.6.2).

**Sistemas dispersos muy importantes son las disoluciones acuosas: el disolvente es agua líquida (l) y el soluto es sólido (s), líquido (l) o gas – vapor (g-v).** *Se representan* **(ac),**son homogéneas, se llaman **disoluciones verdaderas,** el soluto no sedimenta, son ópticamente inactivas (no hay efecto Tyndall), tienen propiedades *coligativas* (Ver 5.5).

**No se debe omitir** que, en general, **las (ac) no son mezclas** *porque hay fenómenos químicos clásicos fenQC entre el soluto y el agua (l) (Ver 5.3; 6.4).*

Los sistemas (ac) se *pueden clasificar* *según el tamaño de la partícula dispersada:*

*\** **mayor de 100 mμ** (“grandes”):(1mμ = 10-9 m = 10 angstrom Ä):**suspensiones**, por ejemplo, el agua de un río de llanura (el Paraná).

\* **entre 100 y 1 mμ:** **coloides**, sistemas muy importantes en biología por sus propiedades superficiales.

\* **menos de 1 mμ** (“pequeñas”):**disoluciones verdaderas**, por ejemplo, la sal común **NaCl (s)** es soluble en agua (l), el sistema es **NaCl (ac)** (Ver 5.3).

Un ejemplo de sistema disperso es la leche: el medio dispersante es agua líquida ≈ 88 %, contiene esteres orgánicos (grasas) como emulsión coloidal (nata), caseína (proteínas) también coloidal, lactosa (azúcar: hidrato de carbono) en disolución verdadera.

***5 . 3 . Disoluciones acuosas. Fenómenos soluto - agua líquida.***

Se describen algunos conceptos relacionados con las disoluciones acuosas (ac):

\* *solubilidad.*

*\* hidrólisis (equilibrio químico múltiple: 6.6).*

*\* acuocomplejos (Ver 3.5).*

***\** solubilidad:***cantidad máxima de un soluto disuelto por unidad de masa (o de volumen V) de disolvente, depende de la temperatura T y de la sustancia.*

Una disolución es **saturada**cuando tiene la máxima cantidad de soluto posible por unidad de masa (o V) de disolvente a una T determinada. *Si la (ac) es saturada, se indica* **(acsat)**. Si el soluto es sólido **(s)** o líquido **(l)**, la solubilidad depende de la temperatura T, si el soluto es gas o vapor **(g – v)** la solubilidad depende de la P y la T.

Se usan las expresiones cualitativas *“disolución diluida”* si la concentración es pequeña, o *“disolución concentrada”* si es elevada, ambas relativas a la saturación.

Las **curvas de solubilidad** muestran la variación de la máxima solubilidad (saturación) de solutos sólidos con la temperatura T. La figura 5.1 muestra curvas de solubilidad cualitativas de algunos solutos sólidos en agua líquida a 1 atm.

**Figura 5.1: curvas de solubilidad de algunos sólidos en agua líquida**

**R.Chang, Química, McGraw – Hill, México, 2002**



En el Suplemento de Datos hay datos de solubilidad de varias sustancias en agua líquida en función de la T que se usan para los problemas de aplicación.

Se menciona que hay líquidos totalmente miscibles, por ejemplo, agua y alcohol etílico, también líquidos parcialmente miscibles o inmiscibles, por ejemplo, agua y aceite.

Se señala que cuando se disuelve un soluto X hay variaciones de energía: *calor de disolución.* **X ( ) ↔ X (ac) + ∆E (∆Hdis: cap. 9)**

**El producto de solubilidad Kps** expresa el valor de equilibrio químico de ionización de un cuerpo sólido poco soluble (Ver 6.4).

Si el soluto es un **(g - v)**, la masa disuelta es directamente proporcional a la P para cada T determinada (ley de Henry): **m = kT . P**

**El agua líquida está formada por moléculas polares**(dipolos permanentes: 3.7.1).

Se agrega al agua líquida un cuerpo (s), (l) o (g-v) formado por una sustancia **X**:

*\* el cuerpo X es insoluble*, el sistema agua (l) – X es una mezcla (no hay fenQC), el pH del agua líquida (Ver 6.4.1) no varía (pH = 7).

*\* el cuerpo X es soluble (soluto),* el sistema es una disolución acuosa**(ac):** **X (ac)**significa que está disuelto, la cantidad máxima posible de soluto por unidad de masa (o V) de agua se llama **solubilidad,** puede variar desde muy pequeña (“insoluble”) hasta muy alta (o total), según las condiciones (P, T, etc.). Se pueden presentar distintos casos:

- el soluto disuelto (ac) no forma iones ni hay *hidrólisis (fenQC entre el soluto y el agua: 6.6)*, la X (ac) no es conductora de la electricidad (el X no es electrolito: cap. 8), el pH = 7.

- *el soluto se disocia y se ioniza***,** se forman *iones (ac) positivos* (**cationes C+**) *y negativos* (**aniones A-**), la X (ac) es homogénea y conduce la electricidad (X es un electrolito: 8.4). La cantidad de iones que se forman se expresa con el *grado de ionización* **(α)** *y/o la constante de ionización* **Ki**(Ver 6.4). *Si no hay fenQC* entre los iones (ac) y el agua (l), los iones se hidratan, hay unión física electrostática, el pH de la (ac) no cambia (pH = 7).

*- hidrólisis: si entre los iones (ac) y el agua líquida (l) se producen fenómenos químicos clásicos fenQC:* **hidrólisis,** el pH no es 7, en el sistema hay dos constantes de equilibrio K: **Kh y Kw (**equilibrio químico múltiple: 6.6.). *Las (ac) son sistemas homogéneos de composición variable y, en general,* **no son mezclas, hay hidrólisis.**El soluto en cualquier estado [(s), (l), (g – v)] esta dispersado en agua (l) en tamaño muy pequeño (atómico-molecular). *Tienen algunas propiedades, por ejemplo:* el soluto no sedimenta, ópticamente inactiva, propiedades coligativas (Ver 5.5).

*Una (ac) común es la disolución (dispersión) de un* **cuerpo (s) iónico en el disolvente agua líquida.**Entre los iones del (s) y la molécula polar del agua se produce una interacción electrostática que separa los iones unidos en el sólido, hay interacciones entre las moléculas de agua y los iones. *En el sistema hay fenómenos fisicoquímicos, hay interacciones y se forman***iones (ac)** **(ionización)**.

La figura 5.2 muestra el ejemplo del sólido iónico **Na+Cl- (sal común sólida) - H2O (l).**

**Figura 5.2: disolución de Na+Cl-  en agua (l): hidratación.**

**Gray-Haigth, Principios Básicos de Química, Ed. Reverte, 1980.**

Otro caso es el **HCl (g):** *la molécula de HCl es un dipolo eléctrico*, la molécula del **HCl** interacciona físicamente con la molécula polar de **H2O (l)**, *se produce la ionización de la molécula de HCl* y la formación de los iones **Cl- (ac) y H+(ac): disociación iónica**:

 **HCl (g) + H2O (l) ↔ Cl- (ac) + H3O+(ac)**

Los iones **Cl- (ac) y Na+** **(ac)** están unidos físicamente con las moléculas polares de agua (hidratación: figura 5.2.) que en general no se indica, los iones hidratados se podrían representar: **Cl^** **(ac) y Na\* (ac).**

Si el soluto forma iones **H+** (ac) interviene como átomo aceptor (AtAp: 3.4.2), se une por unión entre átomos (UA) covalente dativa (Ver 3.4.2: AtD → 2e- → AtAp) a una molécula de agua, el O tiene pares de electrones solitarios y es el átomo dador AtD, **se forma el aducto ión hidronio** **H3O+ (ac).**

*- acuocomplejos:* algunos *iones positivos (cationes C+)* se combinan con el agua por UA dativa y forman compuestos complejos solubles llamados **acuocomplejos (Ver 3.5)**, el **O** de la molécula de agua es el átomo dador (AtD) y el **C+** es el átomo aceptor (AtAp), por ejemplo, **[Cu(OH2)4]2+ (ac): Cn+ (ac) + m H2O (l) ↔ [C(OH2)m]n+ (ac)**

Los acuocomplejos se pueden hidrolizar, el pH varía y no es 7:

 **[C(OH2)m]n+ (ac) + H2O (l) ↔ [C(OH2)m-1(OH)] (n-1)+ (ac) + H3O+ (ac)**

En general, los elementos químicos EQ de transición (EQ d: 2.3.3) forman acuocomplejos.

Es posible que la unión entre un C+ (ac) y la molécula de agua (l) sea gradual entre la hidratación electrostática y la combinación química para formar acuocomplejos.

***5 . 4 . Concentración: unidades físicas o químicas.***

La **concentración es la magnitud intensiva** que mide la relación entre cantidad de soluto y disolvente o soluto y disolución. Se usan unidades físicas o químicas.

Para una disolución acuosa (ac) que contiene el soluto **A:**

**\* unidades físicas**:

- porcentaje en masa (o peso: P = m . go): **% en masa de A = (mA/mT) 100**

- porcentaje en V de A: **% A = (VA/VT) 100**

- % en masa/ volumen de A: **% A = (mA/VT) 100**

- fracción másica de A: **gA = mA/mT  (gA x 100 = % A)**

-partes por millón: **ppm;** partes por billón: **ppb (en masa o peso)**

**\* unidades químicas:** se aplican en fenómenos coligativos:

- en las disoluciones acuosas (ac) que intervienen fenómenos químicos clásicos fenQC.

- en propiedades físicas: propiedades coligativas (Ver 5.5) que dependen del número o cantidad de partículas o especies. Se aplican los conceptos de **mol,** **masas equivalentes químicas** **MEqQ g** referidas a determinados fenómenos químicos clásicos fenQC, por ejemplo, ácidos-bases de Arrenhius Arr (Ver 6.5), redox (Ver 8.2).

**No se debe omitir** que indicar “moléculas” (entre comillas) significa que la sustancia puede no ser molecular, por ejemplo **Na+Cl-**, *no existe la molécula*, un mol de “moléculas” es un mol de la fórmula unidad: un mol de **Na+** y un mol de **Cl-**. Si se conoce la FQ de la molécula (*fórmula verdadera* **FV**), un mol de moléculas es la masa en g de la FV.

- **molaridad: M** = número de moles de "moléculas" de soluto / L de disolución

- **molalidad: m** = número de moles de "moléculas" de soluto / kg de disolvente

- **normalidad: N** = número o cantidad de **MEqQ g de soluto / L de disolución.** En este caso, se debe indicar para la clase o tipo de fenQC son MEqQ g. Por ejemplo, si las sustancias son ácidos y bases fuertes de Arr (Ver 6.5), **K ≥ 104; α = 1 (Ver 6.4), sin hidrólisis**, las **MEqQ g ácido - base de Arr** contienen **NA** (número de Avogadro) de **H+ (ac) o OH-** **(ac)** *que equivalen químicamente porque se combinan (se “neutralizan”*).

 **H+ + OH-  → H2O** **K = 1014** (Ver 6.4.1).

La masa en g de un ácido fuerte**(α = 1)** de Arr que contiene **1,0 g de H** equivale químicamente a la masa de una base fuerte (**α = 1)** de Arr que contiene **17,0 g de OH**, *las masas son las MEqQ g ácido - base de Arr.* Por ejemplo, la MEqQ g de Arr del **HCl es 36,5 g** y la MEqQ g del **NaOH es 40,0 g**.

- **fracción molar de A: xA = nA  / nT** (magnitud usada en mezcla de gases:4.6)

***5 . 5 . Propiedades coligativas.***

Cuando un soluto se disuelve en un disolvente líquido puro algunas propiedades de la disolución son distintas que las del disolvente puro, la variación depende de la naturaleza y cantidad de soluto.

Si se disuelven totalmente **un mol de cuerpos moleculares**de distintos solutos en un kilogramo de agua (l)**y no forman iones** **[AB ( ) → AB (ac)],** la disolución es **1 molal**: **m = 1** (Ver 5.4)*, las (ac) contienen* **NA moléculas***, tienen igual número o cantidad de* ***moléculas* y algunas propiedades de las distintas (ac) son iguales.**Los sistemas anteriores contienen igual molalidad **(m = 1)**, el número o cantidad de partículas o moléculas de distintas sustancias es igual, *estas propiedades de las disoluciones que dependen del número o cantidad de partículas en disolución y no de su naturaleza o sustancia se llaman* **propiedades coligativas.**

Las propiedades de un sistema que son sumas de las propiedades de sus partes se llaman **aditivas,** por ejemplo masa; si dependen de la estructura del sistema, **constitutivas,** por ejemplo polaridad eléctrica, fórmula geométrica; si dependen del número o cantidad de partículas y no de su naturaleza, **coligativas,** porejemplo las propiedades de un sistema gas ideal (GId) son coligativas, dependen únicamente del número o cantidad de moléculas del gas.

**No se debe omitir** que la *masa de un sistema es aditiva*, pero *el volumen de un sistema en general no es aditivo*, no es la suma de los volúmenes de cada parte (Ver 4.6).

En un sistema formado por dos componentes C, la clasificación en soluto o disolvente, en general, es que el C en mayor proporción se llama disolvente y el estado del sistema es el del disolvente. Hay sistemas de dos (l) totalmente miscibles, por ejemplo agua - etanol, en que la denominación soluto o disolvente es relativa.

En las disoluciones acuosas (ac), en general el agua (l) está en mayor proporción (disolvente), los solutos (g-v), (l) o (s) se disuelven hasta una cantidad máxima: solubilidad [disolución saturada: (acsat)] y el estado del sistema es (l) (Ver 5.3).

**La presión de vapor Pv de la (ac) es una propiedad coligativa.** La presión de vapor **Pv**: es la presión del (v) en equilibrio con su (l), la Pv varía con la T (Ver 4.9.2)***.***

La ***ley de Raoult*** expresa la variación de la **Pv** de una (ac) con la concentración de un soluto: **xs = (Po – P) / Po ;**  **P = xd . Po (T constante)**

**xs** = fracción molar del soluto; **Po** = Pv del agua (l) (T determinada)

**P** = Pv del agua en la (ac) a T anterior; **xd** = fracción molar del agua (l)

En la figura 5.3 se muestra la variación de **Po y P** con la temperatura centígrada **t oC.**

Se observa que P es menor que Po, la ley de Raoult expresa que el descenso relativo de la presión de vapor Pv **[(Po - P) / Po]** es igual a la fracción molar del soluto **xs.**

**En un sistema (ac)** *a P normal cte. = 101,315 kPa = 1 atm. y V variable,* esta disminución de la Pv causa una disminución del punto de solidificación (PS = PF) del agua: **descenso crioscópìco (ΔTS = 0 oC – t1) y** un aumento del PEN del agua, **ascenso ebulloscópico: ΔTE = t2 – 100 oC.**

**Figura 5.3: ascenso ebulloscópico y descenso crioscópico**

**S.Glasstone,Tratado de Química-Física, Ed. Aguilar, 1963**.



El PEN (Punto de Ebullición Normal) es la T cuando la Pv es 1 atm.: **100,0 oC** para el agua. El PS es la T que (l) pasa a (s) [PF es la T que (s) pasa a (l)]: **0,0 oC** para el agua.

En el caso de un soluto no volátil, **el vapor (v) y el sólido (s) que se forman de la disolución acusa (ac) son agua pura, sin soluto** (Ver 5.6.2).

*Ambas* **ΔT (ΔTS y****ΔTE)** *son directamente proporcionales a la* **concentración molal de partículas:ΔT = K . mΔt**

**mΔt :****concentraciónmolal de partículas**, cantidad de partículas en 1 kg de agua (l).

Si el soluto se ioniza totalmente con **α = 1** (Ver 6.4), la cantidad de partículas **no es** la molalidad inicial **m** sino **mΔt**, depende de la estequiometria de ionización, o sea la cantidad de iones (ac) que se forman cuando un mol de soluto se ioniza (Ver 6.4.1; 8.4.1).

**No se debe omitir** que el cálculo de **ΔT para un sistema con iones,** el valor **mΔt**, es suponiendo sistema ideal **SId** (Ver 6.2)**,** para un cálculo correcto, sistema no ideal **SNoId**, **mΔt** depende de la cantidad de iones (fuerza iónica).

**KE** es la constante ebulloscópica (ascenso del PEN), **KS** es la constante crioscópica (descenso del PF), ambas dependen de la sustancia del disolvente.

Para el agua (l): **KE = 0,513 ºC / mol de partículas**; **KS = 1,86 ºC / mol de partículas**

**Otra propiedad coligativa es la presión osmótica.**

Este fenómeno se produce a través de membranas semipermeables que dejan pasar el disolvente y no el soluto. Se llama *“presión osmótica”* porque es semejante a la presión P de un GId, *depende del número o cantidad de partículas de la (ac) y no de su naturaleza.*

En la figura 5.4. se muestra la presión hidrostática **h** (altura de disolvente) que equilibra el sistema, no pasa más disolvente agua líquida a través de la membrana semipermeable.

*La altura h de agua es* **π (presión osmótica),** *el fenómeno se llama* **ósmosis*.***

**Figura 5.4: ósmosis y presión osmótica**

****

***5 . 6 . Ejemplos de sistemas dispersos.***

Se describen algunos ejemplos de sistemas dispersos.

***5 . 6 . 1 . Sistema sólido-líquido.***

Si una mezcla binaria *(sin fenQC)* de algunos cuerpos puros, por ejemplo, **Cu – Pb, Be - Al, Bi - Cd,** están en estado líquido (l), “fundidos” a mayor temperatura T que TAmbiente, *la mezcla líquida es homogénea en cualquier proporción.*

Para un sistema cerrado (intercambian energía no masa) se mide la variación de temperatura **t ºC** **con el tiempo** durante el enfriamiento, se obtienen las llamadas **curvas de enfriamiento** de la mezcla.

La figura 5.5. muestra curvas de enfriamiento **(5.5 I)** y el diagrama de equilibrio de las fases F sólido (s) – líquido (l) **(5.5 II)** para una mezcla (l) de dos ***sustancias puras A y B con % distintos:* mezclas 1 a 6.**

**Figura 5.5: curvas de enfriamiento a P y T ambientes**

**Glasstone y Lewis, Elementos de Química-Física, Ed. Aguilar, 1958.**



En la figura 5.5 (II) se indican los PF de A y B puros.

El agregado de B disminuye el PF de A (descenso del PF: ley de Raoult) y viceversa.

*Se describe la curva de enfriamiento de la mezcla* **4 (A + B):**

- **a – b:** enfriamiento del líquido A+B, en **b** aparece el (s) puro B.

**- b – c:** enfriamiento de la mezcla de líquido A+B y (s) B, en **c** aparece el otro (s) puro A.

- **c – d:** el líquido pasa a los sólidos A y B puros separados físicamente a T constante.

**- d – e:** enfriamiento de la mezcla de los (s) A y B separados.

Existe una única composición de la mezcla de A + B que al enfriarse aparecen simultáneamente ambos sólidos puros (A + B) **separados físicamente**, mezcla 3 en la figura 5.5. El sistema pierde calor, s*e forman ambos sólidos (s) A y B a T cte. al mismo tiempo (simultáneamente) pero separados entre sí (Figura 5.6).*

*Esta mezcla de sólidos de composición definida se llama* **eutéctico*,*** la composición del eutéctico es la **mezcla A - B de menor PF:** punto **c** en figura 5.5. El caso anterior es el más simple: los sólidos A y B puros separados físicamente, **eutéctico simple.**

*Hay sistemas en que el sólido formado por enfriamiento no es puro*, por ejemplo, cuando se forma un (s) desde un sistema (l) (fundido) de cuerpos metálicos o metálico - no metálico, se pueden presentar los siguientes casos:

- **eutéctico simple:** cuando los volúmenes V atómicos de los EQ son relativamente diferentes, por ejemplo: **Bi – Cd (fig. 5.6); Be – Al ; Cu – Pb.**

**- disolución sólida sustitucional:** los cristales de los (s) contienen átomos de los distintos EQ al azar. Se presentan cuando los V atómicos son semejantes, por ejemplo, **Au – Ag ; Cu - Zn (latón) ; Cu - Sn (bronce).**

- **disolución sólida intersticial o de inserción:** los átomos de un EQ con V atómicos pequeños se encuentran en “huecos” de la red cristalina del cuerpo metálico, por ejemplo, el **C en Fe (acero: *% de C entre 0,02 y 2*); N en Fe.**

- **compuestos intermetálicos:** sustancias compuestas formadas por átomos (sin moéculas) con FQ y PF definidos, por ejemplo, **Al3Ag2 ; Al2Cu ; Fe3C.**

Los tres últimos sistemas se llaman **aleaciones,** son disoluciones sólidas, pueden ser férricas y no férricas, “pesadas” (densidad relativamente alta): bronce y latones; “livianas” (densidad relativamente baja): con Al y Mg.

La figura 5.6. muestra un ejemplo de eutéctico simple: el sistema **Bi – Cd.**

**Figura 5.6: sistema Bi – Cd con eutéctico simple**



En una **disolución sólida de sustitución,** un átomo del elemento químico disolvente es reemplazado en la red cristalina por un átomo del EQ soluto, por ejemplo **Cu – Zn (latón)**.

En una **disolución sólida de inserción** un átomo de soluto se introduce en la red cristalina entre los átomos del disolvente, por ejemplo **C – Fe (acero).**

*Para formar disoluciones sólidas es fundamental el tamaño relativo de los átomos* (RAtóm: 2.6.4):

\* en las de **sustitución**, la diferencia de volumen de los átomos es 15 % como máximo

\* en las de **inserción,** el tamaño de soluto debe ser pequeño con respecto a las distancias entre átomos del sistema de cristalización del solvente, luego átomos pequeños, por ejemplo **C, N, B** pueden formar disoluciones sólidas de inserción.

En las figura 5.7 se muestran ambos casos.

**Figuras 5.7: disoluciones sólidas de sustitución y de inserción**

La formación de la aleación **Fe – C** depende de la estructura cristalina del Fe (Ver 4.9.4). El **acero** es una aleación que contiene entre **0,02 y 2 % de C.** El **Fe- alfa y Fe – beta**, tienen distancias interatómicas pequeñas y el **C** no se puede introducir, lo mismo para el **Fe – delta**. Se menciona que en un cuerpo cristalino hay imperfecciones (vacancias, deformaciones, etc.), es posible que el C se inserte pero en pequeñas cantidades.

El **Fe – gamma** tiene mayores distancias entre átomos y el **C** se introduce o inserta en el cristal del Fe, esta disolución sólida se llama **austenita.** Se señala que el sistema **Fe – C** tiene muchas características y propiedades según el % de **C** y la temperatura que se indican en el **diagrama Fe –C**.

***5 . 6 . 2 . Sistemas frigoríficos.***

Los sistemas frigoríficos son sistemas que disminuyen el punto de fusión PF de un sólido (y el punto de solidificación PS de un líquido).

Un ejemplo es el sistema **H2O (s) – sal común NaCl (s) - NaCl (acsat)** *que tiene un eutéctico simple (Ver 5.6.1) a* **– 21 oC.** En el sistema anterior, el **PF del H2O (s)** (hielo) disminuye de **0,0 oC a – 21oC** y el hielo se licúa formando agua (l) pura.

En el sistema **H2O (s)** (hielo) – **H2O (l)**,, el hielo se funde o licúa (s) → (l) a **0,0 oC** (a P y T ambiente) y absorbe calor *durante* el paso (s) → (l) del medio ambiente.

En la figura 5.8. se indican características del sistema.

**Figura 5.8: sistema NaCl (s) – agua (s) – NaCl (acsat)**



Cuando a TAmbiente > 0 oC se mezclan hielo [agua (s)], sal común (s) en un sistema cerrado (m = cte.), intercambia energía con el medio ambiente, el hielo se funde [(s) → (l)] y se forma rápidamente NaCl (acsat) por exceso de sal.

El sistema **H2O (s) – NaCl (s) - NaCl (acsat)** no está a la T de equilibrio que es la del eutéctico simple **(- 21 oC)** sino a mayor T, **por lo tanto no está en equilibrio,** el hielo se sigue fundiendo o licuando, **absorbe calor**, la T desciende, el sistema evoluciona por la línea casi vertical del **NaCl (acsat)** y **alcanza – 21 oC****si están presentes las tres fases F: agua (s) – NaCl (s) – NaCl (acsat).** Se señala que la solubilidad del **NaCl** **(s)** varía muy poco con la T: *línea casi vertical (acsat)* **26 %** (Ver fig.5.1)*.*

Es interesante analizar con la figura 5.8. cuando la concentración de NaCl (ac) no es de saturación y se agrega hielo. También el caso del sistema agua (l) a T > TAmb. y se agrega agua (s) (hielo) (línea vertical 0 %).

Una diferencia importante entre el ejemplo 5.6.1. y 5.6.2. es que en 5.6.1. la TAmbiente es menor que la T del sistema cerrado (curvas de enfriamiento), en 5.6.2. la TAmbiente es mayor que la T del sistema y el hielo se funde absorbiendo calor.

***5 . 6 . 3 . Sistemas líquido-vapor.***

Si una mezcla homogénea de dos (o más) líquidos (l) hierve a **Pext cte inerte y V variable***,* el vapor (v) que se forma no tiene igual composición que la mezcla (l), **tiene mayor % del líquido de menor punto de ebullición PE (más volátil).**

Un ejemplo se muestra en la figura 5.9: la mezcla (l) de composición **x1** hierve a la temperatura **t1**y el vapor (v) tiene una composición **x2**: **el (v) es más rico (> %) en el componente C más volátil (menor PEN) que la mezcla (l).**

Esta propiedad se usa para separar los componentes de un sistema (l): **destilación fraccionada*.***

Si se separa por ebullición el disolvente de un soluto no volátil, el vapor es únicamente disolvente y llama**destilación simple.**

El sistema (l) de la figura 5.9. tiene comportamiento de sistema ideal **SId** (Ver 6.2) porque los C cumplen con la ley de Raoult (Ver 5.5) para cualquier composición de la mezcla, por ejemplo, benceno - tolueno.

 **Figura 5.9: destilación fraccionada**



**Si el sistema no es ideal (SNoId)**, tiene una mezcla (o más) con una composición definida que al hervir la composición del vapor (v) y del líquido (l) son iguales. Esta mezcla se llama **azeótropo**. Entre las composiciones azeótropo - A, y azeótropo - B, el comportamiento de las mezclas líquidas (l) son análogas al caso de la figura 5.9.

La figura 5.10. muestra que la mezcla (l) de composición azeotrópica hierve con temperatura T mínima y la composición del (l) y el (v) son iguales (igual que para un cuerpo puro). La T del azeótropo puede ser menor o mayor que las de los C puros, también hay sistemas con más de un azeótropo.

**Figura 5.10.: sistema líquido con azeótropo (SNoId)**



Un ejemplo con azeótropo mínimo es la mezcla (l) de agua y etanol (alcohol etílico). Estos (l) son totalmente miscibles, se mezclan en cualquier proporción y forman un sistema homogéneo. Este sistema (l) tiene un azeótropo con ≈ 96 % de agua (4 % de etanol) y T mínima (78,2 oC), menor que el PEN del agua (100,0 oC) y del etanol (78,4 oC).

***5 . 7 . Cálculos en disoluciones acuosas.***

Los cálculos en problemas numéricos de aplicación de (ac) son para obtener molaridades **M**, molalidades **m**, normalidades **N** de ácidos o bases fuertes de Arrhenius, fracciones molares **x**, ascenso del PEN (100 oC.) o descenso del PF (0 oC.), solubilidades.

La **solubilidad** (Ver 5.3) se usa, en general, como dato de los problemas numéricos y se obtiene de tablas de solubilidad en el Suplemento de Datos.

La **masa** *de un sistema es aditiva*, o sea es la suma de las masas de las sustancias o componentes **C** del sistema.

El **volumen** *no es aditivo*, en los sistemas líquidos se puede suponer que es la suma de los V de los C del sistema si no es posible calcularlo con la densidad del sistema.

Para los cálculos es imprescindible tener (o calcular) la densidad de la (ac) **D (ac):**

 **D (ac) = g (ac) / cm3(ac) = kg (ac) / L (ac)**

La D(ac) se aplica para obtener la masa de (ac) con el V(ac) o viceversa.

Se destaca que la **Dagua (l)** se adopta **1,0 g/cm3 = 1,0 kg/L.**

En los **cálculos de ∆T**, es necesario conocer la ecuación química de ionización del soluto (cantidad de iones que se forman cuando se ioniza totalmente un mol de soluto) para calcular **mΔt** (molalidad de partículas). Si no se explicita y/o justifica, se supone SId (6.2).

***5 . 8 . Problemas de aplicación.***

Los problemas teóricos (sin cálculos numéricos) aplican conceptos desarrollados.

Los problemas numéricos son muy importantes porque para resolverlos se aplican y desarrollan conceptos y se pueden verificar o causar su comprensión.

Los problemas numéricos propuestos se resuelven con el Suplemento de Datos que contiene

leyes fisicoquímicas y datos (equivalencias, constantes, etc.) necesarios.

**NOTA:** se supone o adopta que los sistemas son ideales **SId** (6.2).

5.1) Se desea preparar **500,20 cm3** de una (ac) de **CuSO4 6,20 %** en masa. El soluto (s) es sulfato de cobre hidratado **(CuSO4 5 H2O)**. La densidad de la (ac) es **Ddis = 1,0616 g/cm3**.

Calcular la masa de tetróxosulfato de cobre hidratado que se debe medir

5.2) Se mezclan **120 g** de alcohol etílico **(C2H6O, densidad = 0,80 kg/L)** con **280 g** de agua (l). El volumen de la mezcla es **V = 390 cm3**.

Calcular la concentración de etanol en:

a) **%** en masa

b) **%** en peso/V

c) la D de la disolución.

d) justificar si los V son aditivos.

5.3) Determinar las molaridades **(M)** de las siguientes disoluciones (ac):

a) **11,70 g. de NaCl (ac) en 150 cm3** de (ac).

b) **0,365 g. de HCl (ac) en 120 cm3** de (ac).

5.4) Una (ac) de alcohol etílico **(C2H5OH)** es **1,54 molal (m) (D = 0,94 g/cm3)**.

Calcular:

a) la masa de alcohol que contiene **2,500 kg.** de (ac).

b) la molaridad **(M)** de la (ac).

5.5) Una (ac) de **H2SO4 (densidad = 1,198 kg/L)** contiene **27,40 %** en masa de tetróxosulfato de dihidrógeno. Calcular:

a) la **m** de la (ac).

b) la **M** de la (ac).

c) la **N** de la (ac)

5.6) Para una experiencia se necesitan **130 cm3 de H2SO4 (ac) m = 0,20 (D = 1,10 gr/cm3**). Calcular:

a) el V de **H2SO4 (ac) 98 % (D = 1,84 kg/L)** necesario para preparar la (ac)

b) describir el procedimiento de laboratorio para preparar la (ac).

5.7) Calcular el V de **HCl (ac) 37,10 % en masa (D = 1,18 gr/cm3)** que se debe medir para preparar:

a) **750 cm3 0,5 N**

b) **0,250 L 0,50 M**.

c) **0,500 L 0,20 m**

5.8) Un litro **(1 L)** de leche tiene una masa **m = 1032 g**. Contiene **4,10 %** en masa de nata. Calcular:

a) la densidad si se agregan **90 cm3 de agua (l)** (suponer V aditivos).

b) la densidad de la leche desnatada.

5.9) Se colocan **6,210 g de Na2CO3 (s)** en un matraz de **500 cm3** y se enrasa con agua destilada (l). La **D (ac) = 1,150 kg/L**. Calcular:

a) **M ;** b) **m ;** c) **x ;** d) **%** en masa ; e) **%** en P/V.

5.10) Se prepara **1,00 L 0,50 N de NaOH (ac)**. Calcular la masa que se necesita de **NaOH (s)** húmedo, **12,20 %** en masa deagua (l).

5.11) Calcular:

a) la masa de **Mg(HO)2 (s)** para preparar **300 cm3** de una (ac) **0,40 N.**

b) la molaridad **(M)** de la disolución.

5.12) Calcular el volumen **V** que se debe medir de **H2SO4 (ac) 96,10 % en masa, D = 1,84 kg/L** para preparar las siguientes **H2SO4 (ac)**:

a) **3,5 N**

b) **1,50 M**

5.13) Se agregan **150 cm3 de H2O (l)** a **0,350 L** de una (ac) de **Na2CO3 (ac) 15,30 %** en P/V (suponer V aditivos). Calcular:

a) la **M** de la (ac).

b) **%** en masa.

5.14) Calcular para una (ac) **2,75 molar** de **Ba(OH)2 (ac) D = 1,22 g/ml**:

a) la **N**

b) **%** en masa.

c) la **m.**

5.15) La densidad **D** de la (ac) saturada **(acsat) del NaCl (s) a 20 oC** es **D = 1,75 g/cm3** . Calcular para la (acsat):

a) la molalidad **(m)**;

b) la molaridad **(M)**.

5.16) Una (ac) contiene **14,70 g** de cloruro de magnesio y **850,20 g** de agua (l). Su densidad **D = 1,070 g/cm3** y el grado de ionización es **1**. Calcular:

a) la molaridad **M** de la (ac).

b) la molalidad **m**.

c) la T de ebullición de la (ac).

5.17) Una (ac) de bromuro de potasio contiene **1/3** de la (acsat) a **25 ºC** y tiene una **D = 1,030 kg/L.** Calcular:

a) la solubilidad de la sal **a 25 ºC**:

b) la **m**-

c) la **M**

d) la T de ebullición del agua (l) en la (ac) **(α = 1)**

5.18) La masa molecular de un soluto **A2B** es **58,20 Da.** Una (ac) contiene **24,10 g**. de soluto **(α = 1)** y **600,00 g de agua (l).** Calcular:

a) la **m**

b) el **PdeE** de la (ac).

5.19) Calcular la masa de alcohol etílico [**C2H5OH (ac): α = 0]** que se debe agregar a un L de agua (l) para que la (ac) no solidifique formando hielo hasta **–2.10 ºC.**

5.20) El benceno **(C6H6)** solidifica (PF) a **5,45 ºC**. Un sistema que contiene **7,24 g** de-tetracloroetano **(Cl4C2H2; α = 0)** disueltos en **115,3 g** de benceno solidifica formando benceno (s) a **3,55 ºC**.

Calcular la constante crioscópica **Kc** del disolvente benceno.

5.21) Una (ac) contiene el **40,30 %** de la solubilidad del cloruro de potasio a **30 oC (α = 1)**. Su densidad **D(ac) = 1,060 g/cm3**. Calcular:

a) la **M**.

b) la **m**.

c) la T de solidificación del agua (l) en la (ac).

5.22) En un erlenmeyer que contiene **350,20 cm3 de KOH (ac) 0,45 N** burbujea **CO2 (g)** La reacción química es: **CO2 (g) + KOH (ac) → K2CO3 (ac) + H2O (l)**. Calcular:

a) la masa de **CO2 (g)** si la reacción es completa o irreversible.

b) la masa de **K2CO3** formado

5.23) Un V de **230,60 cm3 de HCl (ac) 1,73 N** reacciona con **Fe (s)** según la reacción irreversible:  **Fe (s) + HCl (ac) → FeCl2 (ac) + H2 (g).**

Calcular:

a) la masa de **Fe (s)** que desaparece.

b) el **V de H2 (g)** formado a **25 oC y 740 mm de Hg.**

5.24) El trioxonitrato de H se combina con el **Cu (s)**:

 **Cu (s) + HNO3 (ac) ↔ Cu(NO3)2 (ac) + NO (g) + H2O (l)**

Reacciona completamente **0,470 kg** de un mineral que contiene **35,70 % de Cu.**

Calcular:

a) el V en CNPT de **NO (g)** que se forma.

b) el V de una (ac) **0,50 N de HNO3** que reacciona.

5.25) La siguiente es una reacción química irreversible:

 **K2Cr2O~~7~~ (ac) + Zn (s) + H2SO4 (ac) →**

 **→ Cr2(SO4)3 (ac) + ZnSO4 (ac) + K2SO4 (ac) + H2O (l)**

El estado inicial del sistema es **50,40 cm3 de** **H2SO4 (ac) 1,50 N, 2,85 g de K2Cr2O~~7~~ y 1,05 g de Zn (s).** Calcular:

a) la masa de **Cr2(SO4)3**que se forma.

b) la composición de la (ac) en el estado final.

c) indicar los nombres de las sustancias.