

# Teoría de las soluciones

POR EL DOCTOR RAUL WERNICKE

---

En un artículo anterior hemos estudiado los cambios de estado que una substancia puede experimentar bajo la acción de los factores temperatura y presión. Nos hemos referido siempre a sustancias puras — químicamente puras — y a equilibrios en los que figura una sola sustancia en diversos estados.

Nos vamos a ocupar hoy de los cambios de estado que puede sufrir una substancia bajo la acción de otra, de los equilibrios que se establecen entre estas substancias y de las propiedades del nuevo estado resultante.

Si agregamos un trozo de ClNa a un recipiente con agua, comprobaremos que el ClNa pierde su estado sólido, y desaparece en el seno del agua. Diremos que el ClNa se ha *disuelto*, y que se ha formado una *solución*. Agregando sucesivamente nuevas cantidades de ClNa se repetirá el fenómeno, hasta un cierto instante en que observaremos que el ClNa ya no se disuelve más, es decir, que el ClNa sólido permanece en equilibrio con la solución formada. Diremos cuando esto suceda, que la solución está *saturada*.

Idéntico fenómeno podemos provocar con un sinnúmero de substancias, pero no con todas, elegidas arbitrariamente. Hay substancias que no son solubles en otras, que pueden permanecer en contacto en equilibrio sin que ninguna de ellas se incorpore en el seno de la otra.

Cuando dos substancias forman una solución, ésta presenta los siguientes caracteres fundamentales: *a)* su composición es variable, es decir, que las dos substancias pueden intervenir en proporciones variables para formarla; *b)* los componentes conservan sus propiedades químicas, o sea, la solución posee por lo general las propiedades químicas de sus constituyentes.

No entraremos a analizar qué clase de fenómeno es el de la disolución, pues nos encontraremos desde el caso de soluciones formadas por sustancias químicamente indiferentes (parafina y éter de petróleo) hasta el de sustancias que se combinan enérgicamente ( $\text{KOH}$  y  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ). Estos casos extremos no son los generales, pero muy frecuentemente — sobre todo cuando interviene el  $\text{H}_2\text{O}$  — hay acción química entre los constituyentes de la solución. Pero para nuestro estudio, atengámonos a las dos propiedades fundamentales ya enunciadas y hagamos abstracción de la naturaleza del fenómeno de la disolución. Sin embargo, conviene que sepamos ponernos en guardia cuando estudiemos un sistema para determinar cuales son los componentes que lo constituyen. Si estudiamos la solución  $\text{KOH}-\text{SO}_4\text{H}_2$  no podremos dejar de tener en cuenta la formación de  $\text{SO}_4\text{K}_2$  y la desaparición de  $\text{KOH}$  o  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , según las proporciones en que se encuentran.

Los constituyentes de una disolución pueden tener originariamente los estados más diversos y podremos así obtener soluciones sólidas, líquidas o gaseosas, constituidas por componentes de igual o diferente estado, considerados entre sí, o aún con respecto a la solución obtenida.

Pero nosotros no vamos a entrar en el estudio de todas las soluciones, y nos limitaremos a las líquidas y en especial a las acuosas, por ser las únicas que intervienen en los fenómenos biológicos.

Estudiaremos ante todo la condición de equilibrio entre la solución y la sustancia disuelta, o sea, la forma en que varía la solubilidad de una sustancia en el agua.

Se entiende por *concentración* de una solución la relación existente entre las cantidades de sus componentes. Por lo general se llama a uno de los componentes «disolvente» y al otro «sustancia disuelta», expresiones relativas, que si bien suelen ser cómodas para el lenguaje corriente, no revisten mayor significado físico. Acostumbramos llamar «disolvente» a los líquidos capaces de formar soluciones y por extensión decimos que en una solución el disolvente es el componente líquido, o en caso de ser dos, el que figura en mayor proporción. Más adelante analizaremos las soluciones desde un punto de vista que nos demostrará la equivalencia física de los constituyentes de una solución, en el caso particular de un sólido disuelto en el agua.

En la expresión de las concentraciones reina verdadera anarquía entre los distintos autores, pues nos encontraremos en los casos de una solución S formada por los componentes A y B que se expresa su concentración en las siguientes formas :

Relación entre los pesos de A y B.

Relación entre los volúmenes de A y B.

Relación entre el peso de A y el volumen de B o viceversa.

Relación entre el peso de A o B y el peso total de A + B.

Relación entre el volumen de A o B y el volumen total de A + B.

Por ejemplo, si hablamos de una solución alcohólica de fenol al 10 por ciento o sea 1:10, suele interpretarse esta concentración de las siguientes maneras :

1 gramo fenol en 10 gramos alcohol.

1 cc. fenol en 10 cc. alcohol.

1 gramo fenol en 10 cc. alcohol.

1 cc. fenol en 10 gramos alcohol.

1 cc. fenol en 10 cc. solución (1 fenol + 9 alcohol).

1 gramo fenol en 10 gramos solución (1 fenol + 9 alcohol).

1 gramo fenol en 10 cc. solución.

1 cc. fenol en 10 gramos solución.

En realidad, cuando se habla de una solución de concentración 1:10 debe entenderse que es ésta la relación de los pesos (o no tan correctamente de los volúmenes) de los constituyentes y por lo tanto una solución de ClNa al 10 por ciento significaría: 10 gramos ClNa disueltos en 100 gramos agua.

Pero, dada la anarquía que dejamos consignada, es conveniente, cuando se quiere expresar una concentración, dejar constancia explícita de la relación de los componentes de la solución. Es así que en las tablas de concentraciones o solubilidades que encontraremos en las agendas o manuales, etc., veremos que especialmente consignan si los números dados expresan pesos o volúmenes y si están referidos al peso o volumen del «disolvente» o de la «solución». En química analítica volumétrica las concentraciones se expresan en peso de substancia disuelta, contenida en un litro de solución. La solución *molar* contiene una moléculagramo por litro, la solución *normal* un equivalente gramo por litro.

En los fenómenos de disolución suelen producirse fenómenos térmicos y variaciones de volumen. Es decir, que cuando se está formando la solución suele observarse absorción o desprendimiento de calor, y también que el volumen de la solución no es igual a la suma de los volúmenes originarios de sus constituyentes.

Hay soluciones, también, en cuya formación no se producen ninguno de estos fenómenos.

Tiene especial importancia conocer en qué condiciones se produce la disolución para concentraciones muy próximas a la saturación, pues de ellas deduciremos en que forma varía la solubilidad.

Existe un principio muy fecundo, aplicable a todos los equilibrios físicos, químicos, físico-químicos y aún biológicos, podríamos decir. Es el *principio del desplazamiento del equilibrio*, también conocido como *principio de van't Hoff — Le Chatelier-Braun*. Fue van't Hoff quien le dió su primer enunciado — limitado sólo a los equilibrios químicos — Le Chatelier quien lo amplió, aplicándolo especialmente al caso de las soluciones, y dándole una forma general, más tarde completada por Braun.

Este principio universal puede enunciarse en distintas formas y una de ellas sería ; *Si en un sistema en equilibrio varía uno de los factores concurrentes a mantenerlo, se producirá una transformación en un sentido tal, que si se hubiera producido sólo, habría causado una variación en sentido contrario del factor en cuestión.*

Supongamos que una substancia al disolverse (para una concentración próxima a la saturación, o sea el equilibrio) absorbe calor. Si está la solución en equilibrio con la substancia, y la *calentamos*, se producirá una variación que *absorba calor*, es decir, se disolverá nueva cantidad de substancia. *La solubilidad aumenta con la temperatura*. Si la substancia al disolverse (para una concentración próxima al equilibrio) desprende calor, su *solubilidad disminuye con la temperatura*.

Si la disolución se produce sin fenómenos térmicos, la solubilidad es independiente de la temperatura.

Si una solución se produce con contracción de volumen, la solubilidad aumenta con la presión o sea la disminución de volumen e inversamente, disminuirá la solubilidad con la presión para las substancias cuya disolución se produzca con un aumento de volumen.

Otra forma del principio del desplazamiento del equilibrio sería : *Si en un sistema en equilibrio se produce una variación de uno de los factores que concurren a mantenerlo, se producirá una transformación que tenderá a anular la variación producida.*

Si en un sistema en equilibrio, agregamos calor (calentamos), se producirá algo que absorba calor ; si aumentamos la presión, se producirá algo que disminuya la presión (que disminuya el volumen), etc.

Este principio nos permitirá siempre, y con toda exactitud, determinar en qué sentido variará la solubilidad de una substancia, pero es fundamental, para su aplicación, tener en cuenta que sólo es válido para los sistemas en equilibrio. En las soluciones debemos atenernos a los cambios térmicos y de volumen que se producen para concentraciones próximas a la saturación.

Con este antecedente general, aplicable a cualquier clase de solución, formada por substancias de cualquier naturaleza y estado físico, pasemos a

estudiar las soluciones acuosas. Analicemos las condiciones de solubilidad de gases, líquidos y sólidos.

*Gases.* — Imaginemos un cilindro C provisto de un pistón P (fig 1). En su interior hemos introducido agua y un gas, sea CO<sub>2</sub>. En el interior del cilindro se formará la solución A, superpuesta por la atmósfera gaseosa B. Ambas están constituidas por agua y CO<sub>2</sub>. ¿Qué composición tendrán A y B, cuando se establezca el equilibrio? El equilibrio se establece cuando la composición de A y B adquiere constancia, es decir, cuando no hay transporte de H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub> de A a B o viceversa.

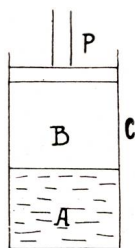


Fig. 1

Henry ha enunciado la ley de este equilibrio: Si llamamos  $c$  a la cantidad de gas contenida en la unidad de volumen en B y  $C$  a la contenida en el mismo volumen de A, se verifica que

$$\frac{c}{C} = \text{constante (ley de Henry)}$$

para cualquier temperatura y presión. Cuanto mayor sea  $c$ , y por la tanto la presión de CO<sub>2</sub> en B, mayor será  $C$ , es decir la cantidad de CO<sub>2</sub> disuelto. Podemos enunciar la ley de Henry diciendo que: *la cantidad de un gas disuelto en un líquido es proporcional a la presión del gas.* Debe entenderse aquí la presión del gas en contacto con la solución; es decir, una vez alcanzado el equilibrio.

El principio de Van't Hoff-Le Chatelier-Braun establece que aumentando la presión se producirá el fenómeno que signifique una disminución de volumen. Como todos los gases se disuelven con contracción de volumen, a mayor presión se disolverá mayor cantidad de gas. En todo sistema solución gaseosa — gas en equilibrio, la cantidad de gas en solución aumenta cuando se eleva la presión del gas.

Esta ley de Henry ha sido verificada para muchísimos casos, pero se han encontrado también excepciones. Cuando las presiones son muy elevadas y cuando se trata de gases muy solubles (NH<sub>3</sub>) se observan ano-

malias notables. Por otra parte, la ley de Henry es sólo aplicable a los casos en que el gas conserva el mismo estado molecular en la solución y fuera de ella. Si se producen condensaciones o disociaciones moleculares, el fenómeno sigue otra ley, enunciada por Nernst. Ya no será

$$\frac{c}{C} = \text{constante, sino } \frac{c^m}{C^n} = \text{constante}$$

siendo  $m$  y  $n$  cantidades que dependen del estado molecular del gas en los dos medios gaseoso y solución.

La temperatura es un factor de importancia en la solubilidad de los gases en el agua. Los gases desarrollan calor al disolverse en el agua, por lo tanto, su solubilidad debe disminuir con la temperatura (ley del desplazamiento del equilibrio).

Finalmente diremos que cuando hay varios gases en contacto con el agua, cada uno de ellos se disuelve como si estuviera solo (1). Así, por ejemplo, el agua en contacto del aire disuelve proporciones distintas de  $O_2$  y  $N_2$ , que no guardan la relación de su composición en el aire, sino que depende de la solubilidad de estos gases y de la presión (parcial) a la que se encuentran.

*Líquidos.* — Si mezclamos dos líquidos — agua y éter — veremos que dentro de ciertas proporciones se mezclan homogéneamente, pero podrá suceder que al unirlos se separen en dos capas, ambas constituidas por agua y éter; en la capa inferior predominará el agua, en la superior el éter. Obtendremos dos soluciones, una rica en agua y otra rica en éter, y que, sin embargo, se mantienen en equilibrio.

Estas dos soluciones tienen igual tensión de vapor, y lo que es más importante, los vapores que ambas emiten tienen la misma composición, es decir, iguales proporciones de vapores de agua y éter.

Tal es la condición de equilibrio de los líquidos parcialmente miscibles, conocida como ley de Konowalow.

Si tomamos dos líquidos parcialmente miscibles, separados en dos capas, y los calentamos, podremos comprobar que a medida que se eleva la temperatura varía la composición de ellas en el sentido de que tienden a aproximarse en la proporción de sus componentes.

Para una cierta temperatura las dos capas tendrán la misma composición, los dos líquidos serán perfectamente miscibles. A esta temperatura en que dos líquidos son miscibles en cualquier proporción se la llama *temperatura crítica de miscibilidad*. Por arriba de esta temperatura los líquidos se comportan como el agua y el alcohol, el alcohol y el éter, etcéte-

(1) Se entiende que estos gases deben ser entre sí químicamente indiferentes.

ra, a la temperatura ambiente, que se unen en cualquier proporción, formando una solución única. En la figura adjunta está representado el caso de la mezcla agua-anilina. Sobre las abscisas representamos las temperaturas y sobre las ordenadas el porcentaje de anilina referido a la mezcla total.

Como lo demuestra la doble curva, para temperaturas inferiores a  $165^{\circ}$ , al mezclar agua y anilina se formarán dos capas líquidas, una rica en agua y la otra en anilina. A la temperatura  $t$  la capa inferior tendrá  $m$  por ciento, la otra  $n$  por ciento de anilina. Aumentando la temperatura los porcentajes  $m'$  y  $n'$  se aproximan, y, finalmente a  $165^{\circ}$  se confunden. Las dos capas tienen una misma composición, es decir, forman una capa única: los líquidos son perfectamente miscibles y seguirán siéndolo para mayores temperaturas.

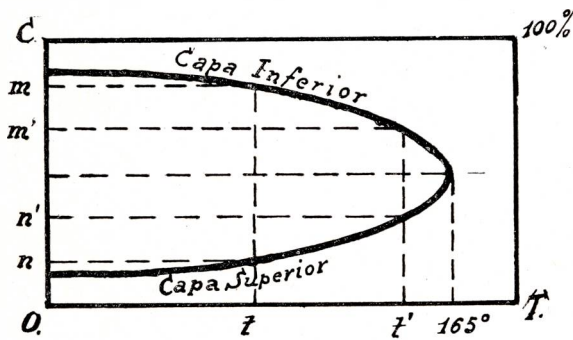


Fig. 2

*Sólidos.* — La solubilidad de los sólidos en el agua varía con la temperatura y la presión, de acuerdo con el principio de van't Hoff-Le Chatelier-Braun. Será más frecuente el caso de aumento de solubilidad con la temperatura, pues por lo general los sólidos se disuelven con absorción de calor.

Sin embargo no se puede dar una regla general, ni aún para una misma sustancia, pues es frecuente el caso que una disolución se haga con absorción o desprendimiento de calor, según a la temperatura que se proceda. Nunca insistiremos suficientemente en que estas variaciones térmicas se refieren a las que se producen para concentraciones próximas a la saturación, pues hay sustancias que al disolverse en el agua desarrollan calor, pero al aproximarse a la saturación absorben calor. Si no tuviéramos en cuenta esta última circunstancia podríamos incurrir en el error de creer que su solubilidad disminuye con la temperatura, cuando en realidad, y de acuerdo con el principio del desplazamiento del equilibrio, sucede lo contrario. El principio de van't Hoff-Le Chatelier-Braun, que análogamen-

te al segundo principio de la Termodinámica, nos permite prever el sentido de la *evolución* de un sistema, aunque sólo cualitativamente, es sólo aplicable a sistemas en equilibrio, y por lo tanto sólo a las soluciones saturadas, en presencia de un exceso de la sustancia disuelta.

Las curvas de solubilidad, o sea la representación gráfica de las concentraciones que a distintas temperaturas tienen las soluciones saturadas, también llamadas curvas de equilibrio solución saturada — sustancia disuelta, pueden tener las más variadas formas, principalmente visibles en el caso de las soluciones acuosas de las sales capaces de formar varios hidratos.

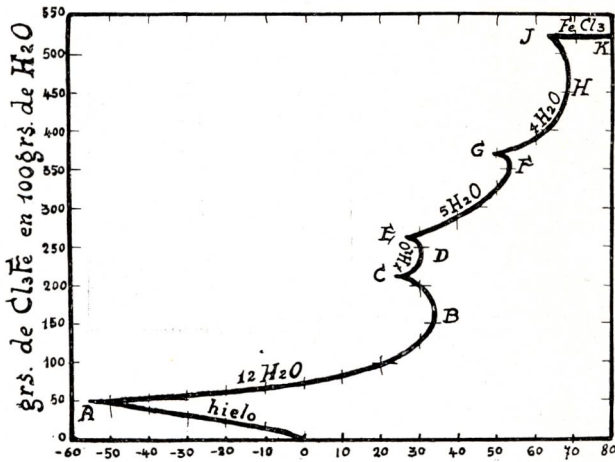


Fig. 3

La curva adjunta es un ejemplo interesante. Representa la solubilidad de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ , sal que puede dar las combinaciones  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Cl}_3\text{Fe} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Las distintas ramas de la curva representan puntos de equilibrio con los distintos hidratos. Nótese que para una misma temperatura, (30° p. e.) puede haber varias soluciones saturadas con distintas composiciones. En cada caso la solución está saturada con respecto a uno de los hidratos de la sal.

En este estudio de la solubilidad, salvo el caso de los gases, nos hemos referido siempre a soluciones binarias, es decir, a casos en que haya una sola sustancia disuelta.

Cuando hay varias sustancias en solución, las condiciones varían, pues por lo general estas sustancias se influyen mutuamente en sus solubilidades, y se complican por lo tanto las condiciones de equilibrio. Van't

Hoff ha hecho notables estudios al respecto para el caso de soluciones salinas, pero no podemos entrar a considerarlos, dado el carácter elemental de este estudio.

Tenemos también que hablar de un fenómeno frecuente en las soluciones: la *sobresaturación*. Si a una solución concentrada la enfriamos lentamente, podrá llegar un momento en que se encuentre saturada. Si continuamos enfriando en la misma forma, deberá separarse parte de la sustancia disuelta, pues admitimos que al disminuir la temperatura disminuye la solubilidad. La concentración de la solución deberá disminuir. Sin embargo, podremos observar que a pesar del enfriamiento no se produce dicha separación y por lo tanto, a la temperatura que hemos llegado la solución contiene mayor cantidad de sustancia disuelta que la correspondiente a su saturación. La solución está *sobresaturada*. Este estado es muy inestable, y bastará la agitación, la adición de una pequeña cantidad de la sustancia disuelta, etc., para provocar la ruptura de este *falso equilibrio*. Precipita el exceso de sustancia disuelta hasta llegar a la concentración correspondiente a la saturación a la temperatura en que se encuentra.

Estos fenómenos de *sobresaturación* adquieren importancia en la determinación de la solubilidad, en los fenómenos de cristalización, etc., etc.

Pasemos ahora a estudiar las propiedades de las soluciones. Vamos a limitarnos a las soluciones acuosas *diluidas*, es decir, cuyas concentraciones sean pequeñas, o por lo menos muy distantes de los puntos de saturación. Son de este tipo justamente las soluciones que contienen los seres vivos y sólo excepcionalmente nos encontramos con soluciones saturadas con respecto, por lo menos, a uno de sus constituyentes (p. e. la orina).

El primer fenómeno fundamental que se observa en las soluciones, es que su tensión de vapor es inferior a la del disolvente puro.

Esta constatación nos será fácil hacerla para las soluciones de sustancias no volátiles, pues en el caso contrario se suma a la tensión del vapor del disolvente — algo disminuida — la tensión del vapor de la sustancia volátil disuelta. Pero midiendo la tensión de vapor de agua de las soluciones acuosas, comprobaremos que su valor es siempre menor para la misma temperatura, que las tensiones de vapor del agua pura.

El principio del desplazamiento del equilibrio nos permitirá prever que las cosas deben suceder así justamente.

Supongamos tener una solución muy diluida, o agua, *en equilibrio*

con su vapor. Sin variar la temperatura, agreguemos a dicho sistema en equilibrio una pequeña porción de la sustancia disuelta, la que a su vez se disolverá.

Variamos el factor *concentración* aumentándolo. Esta variación provoca una modificación del sistema en sentido contrario, es decir, provoca una dilución. Para que la solución se diluya es necesario que se condense parte del vapor del disolvente y es esto lo que sucede. *La adición de sustancia disuelta, el aumento de concentración ha provocado una condensación de vapor, es decir, ha causado una disminución de la tensión de vapor del disolvente* Para una nueva concentración de la solución se repetirá el fenómeno y tendremos así que *la disminución de la tensión de vapor será proporcional a la concentración de la solución.*

Si llamamos  $P$  y  $P'$  las tensiones de vapor del disolvente y de la solución, respectivamente, para una misma temperatura, se verifica que

$$P - P' = KC \text{ (ley de Wüllner)}$$

siendo  $K$  una constante para cada solución y temperatura y  $C$  la concentración de la solución.

La diferencia  $P - P'$  a diversas temperaturas, ha sido estudiada por Babo y lleva su nombre la ley

$$\frac{P - P'}{P} = KC$$

y que se enuncia diciendo que : *la disminución relativa de tensión de vapor de las soluciones es proporcional a su concentración e independiente de la temperatura, (ley de Babo).*

Si representamos gráficamente las curvas de tensión de vapor de las soluciones acuosas, conjuntamente con la del agua pura, vamos a poder deducir inmediatamente dos consecuencias fundamentales.

Las curvas *a, b, c*, representan las tensiones de vapor de tres soluciones tales que sus concentraciones aumentan en el orden *a, b, c*. Para cualquier temperatura las soluciones tienen menor tensión de vapor que el agua, y tanto menor cuanto más concentradas son.

Recordando lo que en nuestro artículo anterior hemos dicho referente a los cambios de estado, tendremos, que el desplazamiento de la curva de tensión de vapor del líquido (solución), significa un desplazamiento del punto triple  $O$ , y justamente hacia la izquierda, en el sentido de las menores temperaturas. Esto vale decir que las soluciones congelarán a menor temperatura que el disolvente puro y la diferencia será tanto más grande cuanto mayor sea la concentración (ver figura 4).

Por otra parte vemos que las soluciones tienen un punto de ebullición

mayor que el disolvente (ver figura 4) y las temperaturas  $T'$ ,  $T''$ ,  $T'''$  distan tanto más de  $T$ , temperatura de ebullición del agua, cuanto más concentradas son las soluciones.

Hemos establecido, pues, como consecuencia de la ley de Babo, que *toda solución tiene un punto de congelación (punto crioscópico) menor y un punto de ebullición (punto ebulloscópico) mayor, que el disolvente puro, y que las diferencias son tanto más grandes cuanto mayor es la concentración de la solución.*

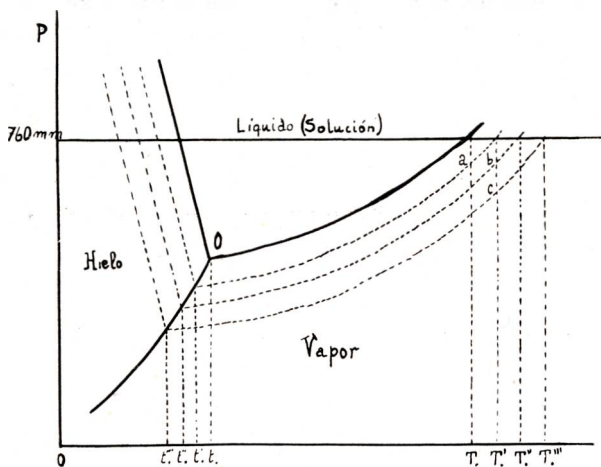


Fig. 4

El descenso del punto de congelación, expresada en grados centígrados, se llama *descenso crioscópico*, y el aumento del punto de ebullición, *ascenso ebulloscópico*. Diremos entonces que : *el descenso crioscópico y el aumento ebulloscópico de las soluciones son proporcionales a sus concentraciones*, lo que se expresa bajo la forma

$$\Delta t = AC \text{ (ley de Blagden).}$$

$\Delta t$  representa el descenso crioscópico o el aumento ebulloscópico,  $A$  una constante para cada caso y cada solución,  $C$  las concentraciones.

Volvamos un rato a considerar la curva de solubilidad del  $\text{Cl}_2\text{Fe}$  o igualmente de cualquier solución acuosa. Pongámonos en el caso de un cuerpo cuya solubilidad aumenta con la temperatura y representemos en el mismo gráfico las curvas de solubilidad y de congelación de las soluciones. Las ordenadas representarán las concentraciones, y las abscisas las temperaturas.

Para la concentración 0, o sea el disolvente puro, el punto de congelación es OC. Aumentando las concentraciones irá bajando el punto de congelación y la curva representativa presentará la forma que se observa en la rama inferior, curva que cortará a la correspondiente a la saturación en (Fig. 5) un cierto punto K.

Imaginemos una solución al 20 por ciento a 60° C. representada por el punto A. Si la enfriamos continuamente, al llegar al punto P de la curva de congelación empezará a separar hielo. Pero esta separación de hielo causará un aumento de concentración, y por lo tanto su punto crioscópico irá descendiendo y el sistema irá recorriendo, por continuo enfriamiento,

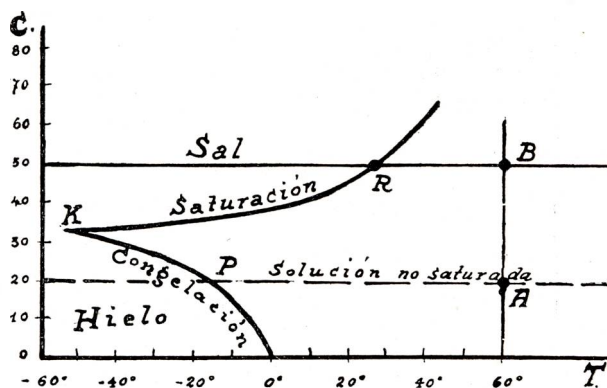


Fig. 5

la curva de congelación, separando hielo de su seno continuamente. Supongamos ahora tener una solución al 50 por ciento y a 60°C, representada por el punto B. Si la enfriamos, empezará a precipitar sustancia disuelta tan pronto llegue al punto R de la curva de saturación. La solución se diluye, pues pierde sustancia disuelta, y enfriándola más, irá recorriendo hacia abajo la curva de saturación, separando continuamente sustancia disuelta.

Enfriando una solución a lo largo de la curva de saturación separa *sustancia disuelta*, a lo largo de la curva de congelación separa *disolvente sólido* de manera que si llegamos al punto K común a las dos curvas, la solución separará simultáneamente sustancia disuelta y disolvente. Para cada cantidad de disolvente que se congele se separará la cantidad de sustancia que tenía disuelta, de manera que el precipitado que se forme contendrá disolvente y sustancia disuelta en las mismas proporciones que estaban en la solución. Esta constancia de composición del precipitado obtenido hizo creer que el producto que se separa era una combinación química y se lo llamó *criohidrato*, pero luego se comprobó que se trata-

ba de una mezcla en proporciones fijas de dos cuerpos, los constituyentes de la solución. Se llama a estas mezclas *mezclas eutélicas*, y al punto *K punto de eutecia*.

Vemos así que enfriando una solución podemos llegar, según el punto de partida, a la separación de cualquiera de sus componentes y así como cuando separa sal, decimos que está *saturada de sal*, diremos cuando separa hielo, que está *saturada de hielo*. Esto demuestra el valor relativo que tienen las expresiones *disolvente* y *sustancia disuelta*.

Las curvas dividen al gráfico en tres regiones: la región de las soluciones no saturadas, la región de la sal (o sustancia disuelta) y la región del hielo (o disolvente sólido). A lo largo de la curva de saturación pueden estar en equilibrio la solución y la sal, a lo largo de la curva de congelación, la solución y el hielo. Sólo en el punto de eutecia pueden estar en equilibrio la solución con sus dos componentes al estado sólido.

Si a un trozo de hielo le agregamos Cl Na, parte de éste se disuelve en el agua que humedece el hielo. Este sistema hielo-solución Cl Na no puede permanecer en equilibrio sino en el punto de eutecia. La mezcla se enfriará hasta alcanzar este punto de equilibrio. Es en este fenómeno que están fundadas las mezclas frigoríficas. Al unir ciertas sustancias capaces de formar una solución se produce un enfriamiento hasta alcanzar el punto de equilibrio, el punto de eutecia. Este enfriamiento será máximo cuando se mezclen las sustancias en las mismas proporciones que constituyen la mezcla eutélica.

El análisis de las curvas del tipo que acabamos de estudiar reviste gran importancia en los estudios crioscópicos, estudio de aleaciones-soluciones sólidas, etc., etc.

Damos a continuación un cuadro que contiene la composición de las mezclas eutélicas de diversas soluciones acuosas y el punto eutélico. Mezclando los constituyentes de la mezcla eutélica al estado sólido y en las proporciones que la constituyen obtendremos una mezcla frigorífica cuya temperatura descenderá hasta el punto de eutecia. (1).

(1) Datos extractados de: LANDOLT-BÖRSSTEIN: *Physikalisch. Chemische Tabellen*, página 318, 1912.

Substancia disuelta	Composición en peso de la mezcla eutéctica		Punto de Eutecia
	Sal	Hielo	
CaO	0.13	99.87	— 0°15
SO <sub>4</sub> Na <sub>2</sub>	3.8	96.2	— 1°2
SO <sub>4</sub> Zn	27.2	72.8	— 6°55
ClK	19.75	80.25	— 11°1
ClNa	22.4	77.6	— 21°2
NaOH	19.0	81.0	— 28°0
Cl <sub>2</sub> Mg	21.6	78.4	— 33°6
Cl <sub>2</sub> Ca	29.8	70.2	— 55°0
Cl <sub>2</sub> Fe	33.1	66.9	— 55°0
Cl <sub>2</sub> Zn	51.0	49.0	— 62°0
KOH	31.5	68.5	— 65°0
NO <sub>3</sub> H	32.7	67.3	— 43°0
SO <sub>3</sub>	32.0	68.0	— 75°0
HCl	24.8	75.2	— 86°0

Para terminar con este punto diremos que análogos fenómenos, pero más complicados, se presentan en las soluciones complejas, de más de dos constituyentes. Una interesante aplicación de esto tenemos en las *aleaciones fusibles*, mezcla de metales, cuyo punto de fusión es muy inferior al de cualquiera de sus componentes, Podríamos decir que los metales se deciden mutuamente sus puntos de fusión.

Hemos visto que la disminución de tensión de vapor, el descenso crioscópico y el aumento ebulloscópico de las soluciones, son proporcionales a sus concentraciones.

Debemos a Raoult una serie de estudios trascendentales sobre la tensión de vapor y el punto de congelación de las soluciones (fué él quien descubrió la relación entre estos dos fenómenos) y la enunciación de las leyes generales para estos fenómenos.

Ante todo halló que la constante de la fórmula de Babo adquiriría un carácter más general si se expresaban las concentraciones en moléculas gramos contenidas en un mismo peso del disolvente,

Enunció así la ley: *En un mismo disolvente, la disminución molecular de la tensión de vapor es constante, cualquiera sea la naturaleza de la substancia disuelta.* (Más adelante nos ocuparemos de las excepciones a esta ley y a las demás que en seguida enunciaremos, relativas a las soluciones diluidas)

$$\frac{P - P'}{P} = Km. \text{ (ley de Raoult). (1)}$$

(1) Recordemos que P representa la tensión de vapor del disolvente puro y P' de la solución a la misma temperatura.

Siendo  $K$  una constante para cada disolvente y para cualquier substancia disuelta,  $m$  el número de moléculas gramos disueltas por 1000 gramos de disolvente. Si  $m = 1$ ,  $K$  representa el descenso de tensión de vapor producido por una molécula gramo disuelta en 1000 gramos del disolvente.

Por consideraciones teóricas que pasaremos por alto se llega a establecer que para cada disolvente

$$K = \frac{M}{1000}$$

siendo  $M$  su peso molecular. Vale decir que  $K$ , o sea el descenso molecular de tensión de vapor de un disolvente es igual a  $\frac{1}{1000}$  de su peso molecular.

He aquí los valores de  $K$  encontrados por Raoult para diferentes disolventes y sus pesos moleculares.

Disolvente	Peso molecular $M$	Descenso molecular de tensión de vapor $(K = \frac{M}{1000})$
Agua .....	18	0.0185
Cloruro fosforoso .....	137.5	0.149
Sulfuro de carbono .....	76	0.080
Tetracloruro de carbono .....	154	0.162
Cloroformo .....	119.5	0.130
Amileno .....	70	0.074
Bencina .....	78	0.083
Yoduro de metilo .....	142	0.149
Bromuro de etilo .....	109	0.118
Eter .....	74	0.074
Acetona .....	58	0.059
Alcohol metílico .....	32	0.033
Alcohol etílico .....	46	0.047
Acido acético .....	60	0.067
Acido fórmico .....	46	0.071

Como se ve, la concordancia es muy buena, pues los valores de  $K$  son muy aproximadamente los milésimos de los pesos moleculares. Los dos últimos valores del cuadro, que se apartan mucho de los valores calculados, han sido teóricamente interpretados.

Los valores de  $K$  nos permiten calcular la tensión de vapor de una solución conociendo su concentración, o determinar el peso molecular de una substancia disuelta conociendo la tensión de vapor de la solución. Claro está que hay que conocer también la tensión de vapor del disolvente puro a la misma temperatura.

Para el descenso crioscópico enunció Raoult una ley análoga: *Para un mismo disolvente, los descensos moleculares del punto de congelación son los mismos para todas las substancias orgánicas y, en general, para todas las substancias que no experimentan condensación ni descomposición en la solución.*

$$\Delta t = Cm.$$

C representa el descenso crioscópico molecular, *m* el número de moléculas disueltas en 1000 gramos de disolvente.

Idéntica ley nos encontramos con relación al aumento molecular del punto de ebullición.

Si tenemos en cuenta que el número de moléculas disueltas es igual al peso P de substancia disuelta en 1000 gramos de disolvente dividida por su peso molecular.

$$m = \frac{P}{M}$$

siendo M en este caso el peso molecular de la substancia disuelta, las fórmulas enunciadas toman la forma :

$$\frac{P - P'}{P} = K \frac{P}{M}$$

$$\Delta t = C \frac{P}{M}.$$

Y finalmente, si no conocemos la concentración P, pero si los pesos D y S del disolvente y de la substancia disuelta, respectivamente, llegaremos a las fórmulas más generales siguientes :

$$\frac{P - P'}{P} = K \frac{1000 \cdot S}{M \cdot D}$$

$$\Delta t = C \frac{1000 \cdot S}{M \cdot D}.$$

Las medidas de las tensiones de vapor (tonometría), del descenso crioscópico (crioscopia) y del aumento ebulloscópico (ebulloscopia) de las soluciones, nos permiten calcular los pesos moleculares de las substancias disueltas, siempre que conozcamos las constantes de las fórmulas y la composición química de la solución. El peso D del disolvente y S de la substancia disuelta pueden determinarse antes de formar la solución.

De las fórmulas anteriores se deduce fácilmente el valor de M

$$M = K \frac{1000 \cdot S \cdot P}{(P - P') D} \text{ (por tonometría).}$$

$$M = C \frac{1000 \cdot S}{\Delta t \cdot D} \text{ (por ebulloscopia o crioscopia).}$$

Las constantes  $K$  y  $C$  son conocidas, y los demás términos que figuran a la derecha del signo igual se pueden determinar experimentalmente.

Hemos dado un cuadro ya con los valores de  $K$  y dijimos también que eran calculables teóricamente.

Van't Hoff ha demostrado que los valores de  $C$  también son calculables teóricamente.

$$C = 0.002 \frac{T^2}{P} \text{ (ley de van't Hoff).}$$

$T$  es la temperatura absoluta de congelación o ebullición.

$P$  es el calor latente de fusión o vaporización.

Los siguientes cuadros contienen los valores de  $C$  calculados y determinados experimentalmente, para la crioscopia y ebulloscopia.

Disolvente	Temperatura absoluta de congelación $T^{\circ}$	Calor latente de fusión $p$	Descenso crioscópico molecular $C$	
			Calculado	Medido
Agua.....	273	79 cal.	1°87	1°86
Acido acético....	273 + 16.75	43.2 »	3°83	3°86
Acido fórmico...	273 + 8.52	55.6 »	2°81	2°77
Bencina.....	272 + 4.96	29.1 »	5°25	5°00
Nitrobenzene....	273 + 5.28	22.3 »	6°86	7°07

Disolvente	Temperatura absoluta de ebullición $T^{\circ}$	Calor latente de vaporización $p'$	Elevación ebulloscópica molecular $C'$	
			Calculado	Medido
Bencina.....	273 + 80.3	93.4 cal.	2°64	2°49
Alcohol.....	273 + 78.3	214.9 »	1°15	1°15
Eter.....	273 + 34.9	90.11 »	2°11	2°15
Acetona.....	273 + 56.3	129.7 »	1°67	1°68
Acido acético....	273 + 118.1	97.0 »	3°13	3°18
Acido fórmico...	273 + 100.8	120.4 »	2°31	2°30
Agua.....	273 + 100	540.0 »	0°51	0°52

Estos cuadros nos demuestran la exactitud de la ley de van't Hoff, la que nos permite calcular las constantes moleculares conociendo la temperatura y calor latente de cambio de estado del disolvente.

Introduzcamos en un vaso una solución concentrada de sulfato de cobre y superpongámosle cuidadosamente una capa de agua destilada, evi-

tando que ambos líquidos se mezclen. A las varias horas podrá observarse fácilmente cómo ha ascendido el nivel y ha perdido su nitidez el límite de separación entre los dos líquidos. Continuando la observación llegará un momento en que desaparece la capa superior incolora, presentando la masa líquida una coloración azul, de tinte graduado decreciente hacia arriba, para llegar finalmente al cabo de un tiempo suficientemente largo, a homogeneizarse por completo, quedando la solución de cobre primitiva, diluida con la cantidad de agua que se le superpuso. El sulfato de cobre que estaba disuelto en la capa líquida inferior ha ido avanzando en el seno de la masa líquida superior, hasta llegar a ocupar uniformemente todo el líquido puesto a su disposición. Este fenómeno presenta gran semejanza con la difusión de los gases, proceso por el cual un gas se insinúa y expande uniformemente en todo el volumen ininterrumpido que se le ofrece, aun en el caso de que hubiera otros gases ocupándolo. El fenómeno que hemos descripto para el sulfato de cobre se llama también *difusión* y lo presentan todos los líquidos miscibles puestos en contacto.

Se admite, tanto para los gases como para los líquidos, que la difusión es un efecto de la movilidad molecular. Las moléculas se desplazan en todo sentido en el medio en que se hallan. Cuando hay una diferencia de concentración entre dos capas, el desplazamiento es más intenso hacia la capa menos concentrada. Los desplazamientos tendrán igual valor en todo sentido cuando la concentración sea homogénea. En este instante el sistema alcanza su estado de equilibrio.

Vemos, pues, que la difusión es un proceso común a gases y líquidos miscibles (en particular nos interesan los casos de solución y disolvente, o de soluciones de distinta concentración puestas en contacto) por el cual en un cierto volumen ocupado por el sistema, se producen desplazamientos moleculares tendientes a uniformar u homogeneizar la composición química de todo el sistema.

Como las moléculas gaseosas tienen mayor movilidad que las líquidas, la difusión gaseosa se producirá mucho más rápidamente que la difusión líquida. Haré notar que aún los sólidos pueden presentar el fenómeno de difusión, difícilmente observable por la enorme lentitud con que se realiza.

Para el caso de difusión de las soluciones, Fick ha enunciado las leyes según las cuales se realiza. La cantidad de substancia disuelta que atraviesa una cierta capa líquida, es proporcional a la superficie de ésta, a la diferencia de concentración a ambos lados de la capa, pero en puntos infinitamente próximos a ella, y al tiempo durante el cual se produce la difusión. Se llama coeficiente de difusión a la cantidad de substancia que atraviesa durante un segundo una superficie de 1 centímetro cuadrado, para una dife-

rencia de concentración igual a la unidad. Esta cantidad varía con la temperatura.

Graham realizó importantes estudios sobre la difusión de las soluciones, y encontró que ciertas sustancias no eran difusibles o difundían con enorme lentitud (coloides) y en cambio otras difunden con velocidades variables, pero perfectamente apreciables (cristaloides).

El fenómeno de la difusión de las soluciones adquiere un especial interés si lo realizamos en condiciones especiales.

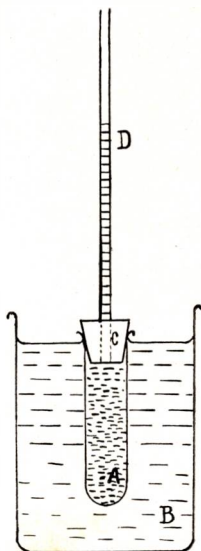


Fig. 6

Si en la superficie de separación solución-disolvente colocamos una membrana permeable, es decir, que se deje atravesar por ambos líquidos, la difusión se producirá también.

El proceso de difusión a través de membranas se llama diálisis. Todas las sustancias difusibles son dializables y viceversa, hecho en el que fundó Graham la diferencia entre coloides (no dializables) y cristaloides (dializables).

La diálisis es más lenta que la difusión y su velocidad variará con la naturaleza y espesor de la membrana y tendrá diferentes valores para las distintas sustancias.

Estas diferencias de velocidades de diálisis puede observarse fácilmente en el siguiente experimento:

Supongamos una membrana de colodio en forma de dedo de guante

A, a la que se le lija un tapón de goma C (la unión se hace hermética con colodio, que adhiere perfectamente a la membrana seca y a la goma) atravesado por un tubo D. Llenemos de solución concentrada de sulfato de cobre la membrana A e introduzcámosla en un recipiente con agua. A los pocos instantes veremos que la solución asciende por el tubo D y al mismo tiempo empieza a colorearse el agua en B. El ascenso en D irá aumentando, pero llegará un momento en que se detendrá para convertirse luego en descenso, hasta que por fin el líquido tendrá el mismo nivel en ambos recipientes.

La solución ha ascendido en D porque el agua atraviesa la membrana con mayor velocidad que la solución, y de esta diferencia resulta que la entrada de líquido en A. es mayor que la salida. A medida que se van igualando las concentraciones de A y B disminuyen sus diferencias de velocidades. Cuando la difusión ha terminado, los líquidos de A y B se comportan como estando en vasos comunicantes y sus superficies libres toman el mismo nivel.

Pero puede suceder el caso de que la membrana sea permeable para el disolvente y no lo sea para la substancia disuelta, y en este caso se la llama *membrana semipermeable o hemipermeable*. La más común de las membranas de este tipo y más frecuentemente usada por los investigadores es la constituida por ferrocianuro de cobre. Pfeffer ideó una célula semipermeable, que si bien es de preparación difícil, ofrece en cambio la ventaja de su gran resistencia y fácil manejo. En principio consiste en un vaso poroso, como los vasos comunes de pila, de porcelana sin barniz, en cuyos poros se ha formado un precipitado de ferrocianuro de cobre, haciendo penetrar en sus caras simultáneamente, por un lado sulfato de cobre y por el otro ferrocianuro de potasio. El precipitado que se forma es permeable para el agua, pero no lo es para la mayoría de las substancias disueltas.

Si repetimos el experimento anterior, usando una célula de Pfeffer en lugar de la membrana de colodio, el fenómeno se va a desarrollar en una forma diferente. La solución ascenderá por el tubo adaptado a la membrana, constantemente hasta alcanzar un nivel determinado, que dependerá de la temperatura y concentración de la solución. El agua podrá penetrar en la célula, pero la solución, o mejor dicho, la sal disuelta no podrá salir de ella.

Cuando la difusión se efectúa a través de membranas semipermeables se la denomina *ósmosis*.

Los gases pueden presentar un comportamiento análogo. Si dos recipientes que contienen diferentes gases son puesto en comunicación a través de una membrana que sólo es permeable para uno de dichos gases, éste atravesará la membrana y se difundirá en los dos recipientes hasta que tenga la

misma presión parcial en ambos, lo que causará un aumento en la presión total del recipiente que contiene el gas para el cual la membrana es impermeable.

Así como un gas tiende a ocupar el mayor volumen posible, a diluirse en el espacio, así también se comporta la sal disuelta en el fenómeno de la difusión. El sulfato de cobre tiende a diluirse, pero en el caso de no poder él atravesar la membrana, atrae el disolvente hacia él. Penetra el disolvente atraído por afinidad de la sal. Esta fuerza de atracción es contrarrestada por la presión que se origina en la célula, y en el equilibrio del sistema tienen ambas fuerzas igual valor. La tendencia de la substancia a

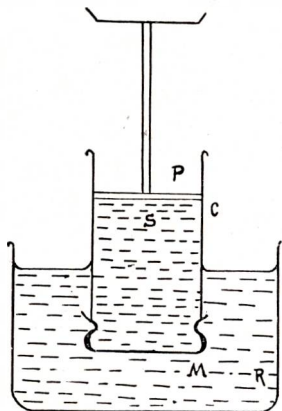


Fig. 7

diluirse, que será tanto mayor cuanto más concentrada sea la solución, está medida por la presión que engendra el disolvente al penetrar en la célula, presión, que como lo demuestra la experiencia, aumenta con la concentración de la solución. Esta presión es la llamada *presión osmótica* de la solución y que la definiremos con mayor exactitud en la siguiente forma: Supongamos un cilindro C cuya parte inferior está cerrada por una membrana semipermeable M y está provisto en su interior de un pistón P. Llenamos este cilindro con la solución S, y lo introducimos en un recipiente R con agua. El agua tenderá a penetrar por M, pero podremos evitarlo haciendo una presión suficiente sobre P. Si la presión ejercida es excesiva saldrá el disolvente a través de M y se concentrará la solución S. La presión osmótica de la solución S está dada por la presión que es necesario ejercer sobre el pistón P para que dicha solución se mantenga en equilibrio con el disolvente, cuando están separados por una membrana semipermeable.

Si en el interior y exterior de la célula ponemos dos soluciones de igual presión osmótica, es decir, de igual comportamiento con respecto al disolvente puro, el sistema permanecerá en equilibrio. Las dos soluciones atraen con igual intensidad el disolvente y por lo tanto éste no se desplazará. Se dice que las dos soluciones son *isotónicas*.

La presión osmótica varía con la concentración y la temperatura de la solución y nos encontramos con una nueva propiedad de las soluciones que sólo depende del número de moléculas disueltas. Vale decir que la presión osmótica  $p$ :

$$p = Fm$$

siendo  $F$  una constante y  $m$  la concentración molecular de la solución.

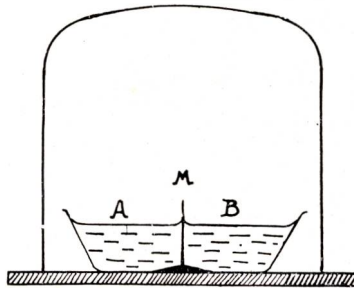


Fig. 8

Si la presión osmótica y la tensión de vapor de las soluciones para una misma temperatura, dependen sólo de un mismo factor, la concentración molecular, deberá existir una relación simple entre estas dos propiedades.

Vamos a demostrar que si dos soluciones tienen igual presión osmótica deberán tener también igual tensión de vapor.

Supongamos una campana cerrada en cuya base formamos dos recipientes separados por una membrana  $M$  semipermeable.

Sean  $A$  y  $B$  dos soluciones isotónicas y supongamos que  $A$  tiene mayor tensión de vapor que  $B$ .  $A$  emite más vapores que  $B$  y por lo tanto el disolvente destilará de  $A$  a  $B$ . La solución  $A$  se concentra, aumenta su presión osmótica; la solución  $B$  se diluye, disminuye su presión osmótica. Por lo tanto, el disolvente pasará de  $B$  a  $A$  a través de la membrana  $M$ . Al recuperarse el equilibrio se repetirá la destilación del vapor de  $A$  a  $B$ , y el pasaje del disolvente de  $B$  a  $A$ , proceso que se repetirá indefinidamente. Tendríamos que el líquido se desplazaría continuamente en este sistema aislado, realizaríamos un movimiento perpetuo sin consumo de energía, lo que no es posible. Por lo tanto no debe destilar vapor de  $A$  a  $B$  y por las mismas

razones tampoco destilará de B a A. Tenemos así que las *dos soluciones isotónicas deben también tener igual tensión de vapor*.

Veamos ahora qué relación hay entre la presión osmótica y la tensión de vapor de una solución.

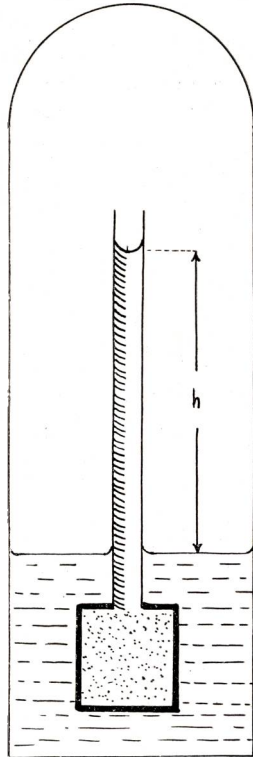


Fig. 9

Supongamos una célula de Pfeffer provista del tubo manométrico, conjunto que constituye un *osmómetro*, lleno de una solución y sumergido en el agua contenida en un recipiente completamente cerrado, así como lo demuestra la figura adjunta.

Al cabo de un tiempo se establece el equilibrio que será un doble equilibrio: osmótico y de tensiones de vapor.

La presión osmótica  $p$  de la solución está dada por la columna de altura  $h$  de la solución de densidad  $D$ .

$$p = hD.$$

La diferencia de tensiones de vapor  $P - P'$  entre el disolvente y la solu-

ción está dada por la columna  $h$  de vapor de agua de densidad media  $d$ .

$$P - P' = hd.$$

Dividiendo estas dos igualdades que hemos obtenido, llegamos a que

$$\frac{p}{P - P'} = \frac{D}{d}.$$

Es decir que hay una relación entre la presión osmótica y la variación de tensión de vapor de las soluciones cuyo valor es el de la relación existente entre las densidades de la solución y del vapor saturado del disolvente. Para las soluciones no concentradas puede tomarse en vez de  $D$  la densidad  $D'$  del disolvente puro, pues poca diferencia existirá entre ambas, y entonces la relación  $\frac{D}{d}$  es una cantidad constante para cada temperatura. Podemos escribir así, que para las soluciones no concentradas

$$\frac{p}{P - P'} = \text{constante}.$$

Relacionamos así la presión osmótica de las soluciones con su tensión de vapor y por lo tanto con su descenso crioscópico y aumento ebulloscópico. La crioscopía y ebulloscopía nos permitirán calcular la presión osmótica de una solución.

La presión osmótica no depende solamente de la concentración molecular de la solución, sino también de su temperatura.

La presión aumenta proporcionalmente con la temperatura, de manera que se tiene :

$$p' = p(1 + at)$$

fórmula en la cual  $p'$  significa presión osmótica a  $t^\circ$ ,  $p$  presión osmótica a  $0^\circ$  y  $a$  es el coeficiente de proporcionalidad que expresa el aumento de presión por cada grado de temperatura.

La comparación que hemos hecho entre las sustancias disueltas y los gases, adquiere mayor significado con las siguientes consideraciones.

Hemos deducido que para una cierta temperatura la presión osmótica es proporcional a la concentración de la solución :

$$p = Fm.$$

Pero en vez de la concentración molecular  $m$  podemos escribir  $\frac{1}{v}$  siendo  $v$  el volúmen que contiene disuelta una molécula.

$$\text{Tendremos entonces } p = F \frac{1}{v}$$

o sea

$$pv = F.$$

El producto  $p v$ , de la presión osmótica de una solución por el volumen que ocupa una molécula disuelta, es constante.

Las dos fórmulas encontradas para la presión osmótica :

$$pv = F$$

$$p' = p(1 + at)$$

coinciden con las fórmulas que expresan las leyes de Boyle-Mariotte y de Gay Lussac-Dalton referente a los gases. Agreguemos a esto que el coeficiente  $a$  tiene el mismo valor para la presión de los gases y para la presión osmótica de las soluciones que es de  $\frac{1}{273}$ ; y que la presión osmótica y la presión gaseosa tienen el mismo valor para una cantidad de sustancia cuando se encuentra disuelta en un volumen  $v$  o al estado de vapor, ocupando el mismo volumen.

Vemos así que las sustancias disueltas se comportan idénticamente que si estuvieran al estado de gas o vapor, ocupando el mismo volumen de la solución. Vale decir que un gramo de alcohol evaporado en un volumen de 1 litro tendrá una presión o tensión gaseosa de igual valor a la presión osmótica de una solución que contiene 1 gramo de alcohol por litro. Aumentando la temperatura o haciéndola bajar, ambas presiones variarán en la misma proporción.

Debemos a van't Hoff el enunciado de esta ley, que lleva su nombre y que establece la analogía entre los estados gaseoso y disuelto. Podríamos darle la forma siguiente :

Ley de van't Hoff: La presión osmótica de una solución a cualquier temperatura, tiene el mismo valor que la tensión que tendría la misma cantidad de sustancia disuelta, si al estado de vapor ocupara el mismo volumen que ocupa en la solución, y a la misma temperatura.

Los estados de vapor o gas y solución son análogos, solamente que en el primer caso ejercen presión sobre las paredes, cualquiera sea su naturaleza, y en el segundo ejercen presión osmótica siempre que haya una pared semipermeable que separe la solución del disolvente.

Las fórmulas :

$$pv = \text{constante}$$

$$p' = p(1 + at)$$

o la que de éstas se deduce,

$$pv = RT$$

siendo  $R$  una constante universal, y  $T$  la temperatura absoluta (es decir, temperatura centígrada  $+ 273$ ), son igualmente aplicables a los gases o vapores y a las soluciones. En un caso  $p$  significa presión gaseosa y en otro presión osmótica.

Para poder establecer la relación existente entre descenso crioscópico o aumento ebulloscópico y presión osmótica, haremos un cálculo muy sencillo.

Empecemos por recordar que una molécula gramo de hidrógeno, o sea 2 gramos a 0° de temperatura y a la presión atmosférica ocupa un volumen de 22,4 litros. Este volumen, llamado volumen molecular, es el ocupado por la molécula gramo de cualquier substancia, al estado de vapor, a 0° y 760 milímetros de presión. (Principio de Avogadro).

Por lo tanto, si reducimos estos 22,4 litros a un litro, conservando la temperatura de 0°, la presión será de 22,4 atmósferas. *Cuando una molécula gramo de una substancia al estado de vapor ocupa un volumen de un litro a la temperatura de 0° su presión será de 22,4 atmósferas.*

En virtud de la ley de van't Hoff podemos decir: *Cuando una molécula gramo de una substancia está disuelta en un litro de solución, ésta tendrá una presión osmótica de 22,4 atmósferas.*

Hemos visto que toda solución acuosa que contenga una molécula gramo de sustancia disuelta por litro, experimenta un descenso crioscópico de 1°86 y un aumento ebulloscópico de 0°51. Por lo tanto:

1 grado de descenso crioscópico corresponde a una solución de una presión osmótica de:

$$\frac{22,4}{1,86} = 12,04 \text{ atmósferas.}$$

1 grado de aumento ebulloscópico corresponde a una solución de una presión osmótica de:

$$\frac{22,4}{0,51} = 44 \text{ atmósferas.}$$

Estas presiones osmóticas serian las correspondientes a las temperaturas de congelación y de ebullición de la solución.

Supongamos que una solución acuosa congele a — 0°55. Su presión osmótica a esta temperatura será  $0,55 \times 12,04 = 6,62$  atmósferas y sin gran error diremos que esta es su presión a 0° de temperatura.

Si quisiéramos conocer la presión osmótica de esta solución a 37°, aplicaríamos la fórmula

$$p' = p \cdot (1 + at)$$

o sea

$$p' = 6,62 \left( 1 + \frac{37^{\circ}}{273} \right)$$

y haciendo las operaciones

$$p' = 6,62 \times 1,13 = 7,48.$$

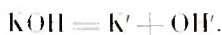
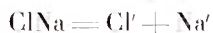
Es decir, que una solución que congela a  $-0.55$  tiene a  $37^{\circ}$  una presión osmótica de 7.48 atmósferas. Este cálculo es el que se utiliza, por ejemplo, para deducir la presión osmótica del suero sanguíneo en función de su punto de congelación.

Idénticas consideraciones nos permitirían determinar la presión osmótica a una temperatura dada, conociendo el punto de ebullición de la solución.

Hasta ahora, en este estudio de las soluciones, hemos hecho sólo la salvedad de que nos referiríamos siempre a soluciones diluídas. Pero debemos ahora ocuparnos de una serie de excepciones que presentan ciertas soluciones diluídas a las leyes enunciadas.

Si nosotros empleamos soluciones de sales, ácidos o bases para verificar estas leyes nos encontraremos que jamás hallaremos los valores calculados y todas las determinaciones nos darán valores correspondientes a soluciones de concentraciones mayores a las empleadas.

S. Arrhenius pudo dar una admirable interpretación de estas anomalías y es la siguiente: Las soluciones que dan valores anormales son las conductoras de la electricidad o llamadas electrolitos. Al pasar la corriente descompone la sustancia disuelta en sus *iones*. Pero estos iones no se forman al pasar la corriente, sino que preexisten en la solución, y se forman tan pronto se disuelve la sustancia. La sal, base o ácido disuelto está disociada, en mayor o menor grado, en sus iones:



Una solución de ClNa contendrá moléculas de cloruro de sodio, iones Na y iones Cl. La cantidad de estos últimos dependerá del grado de disociación electrolítica que ha sufrido la sustancia disuelta. En caso de disociación completa del ClNa se formarían doble número de iones al de moléculas disueltas, pues cada molécula se disocia en dos iones.

En los fenómenos tonométricos, designación que comprende ebulloscopia, crioscopia, etc., influyen no sólo el número de moléculas sino también el número de iones, contenidos en la unidad de volumen de solución y por eso que los electrolitos dan resultados como si contuvieran mayor número de moléculas de las que realmente existen en solución, pues la suma de moléculas no disociadas y iones formados es siempre mayor que el número de moléculas total, es decir, las no disociadas más las disociadas.

Para soluciones de sustancias completamente disociadas (soluciones enormemente diluídas) los valores serán dobles, triples, etc., de los calculados según den lugar a la formación de 2, 3, etc. iones.

En las soluciones diluídas comunes no se obtiene nunca una disociación completa y es por eso que nunca se alcanzan estos valores límites, si bien siempre se obtienen valores mayores a los calculados.

Un estudio más completo de estas anomalías nos conduciría a analizar el fenómeno de la disociación electrolítica con más detalle, pero como nosotros buscábamos una interpretación de las anomalías presentadas por los electrólitos, hay con lo dicho elementos suficientes para comprenderlas.

En resumen, según S. Arrhenius, la presión osmótica, descenso crioscópico, etc., dependen del número de partículas disueltas, entendiéndose por partículas, a las moléculas no disociadas, iones y aun las micelas en el caso de las soluciones coloidales.

La experiencia corrobora plenamente la hipótesis de Arrhenius aunque no es aplicable sino a los débiles electrolitos, tales como ácidos y sales orgánicos, pues los ácidos fuertes ( $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , etc.) y sus sales presentan notables divergencias, de las cuales no nos ocuparemos.