

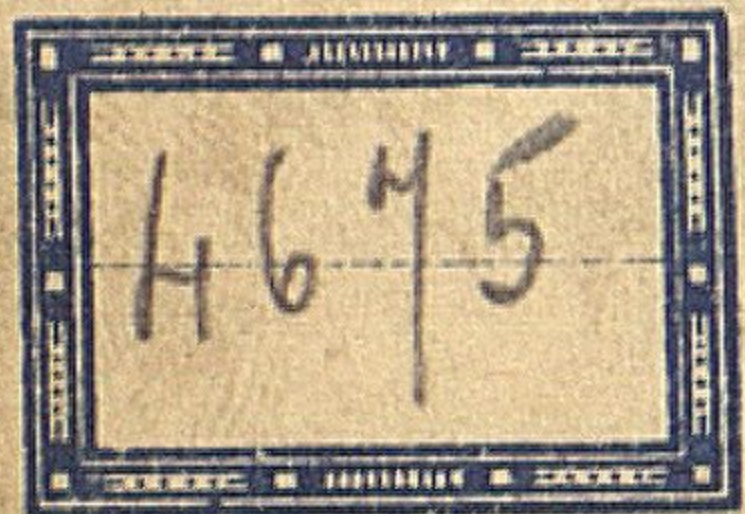
# Monometría y Crioscopia.

## Lema - Raoult

Las fórmulas químicas, tal como hoy se consideran, no son un modo abreviado de escribir los cuerpos, sino que representan la molécula, indicando su composición, la relación que existe entre los elementos componentes, y la menor porción del compuesto, que puede existir al estado de libertad.

La composición, y la relación, en que los elementos se hallan formando parte de un compuesto, nos las da el análisis elemental; pero, dándonos este, solo la relación en que se hallan los átomos en la molécula, no basta para establecer la fórmula química, ya que no nos da el peso de la molécula, o sea, la suma de pesos de los átomos que la constituyen. Así, el análisis nos dice, que en el ácido acético por cada átomo de carbono, hay uno de oxígeno y dos de hidrógeno; pero, es la fórmula del ácido acético  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , u otro de los múltiplos de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ? Para fijar su fórmula, hay que saber el peso de la molécula, y sabiendo su peso, fácil nos será averiguar cual de los múltiplos de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , representa su verdadera constitución molecular.

Los pesos moleculares, que como se ve, tanta importancia tienen en el conocimiento químico de los cuerpos, se determinan por dos clases de procedimientos: unos químicos,





Otros físicos.

Los métodos químicos, aplicables con ventaja cuando el compuesto de que se trata tiene propiedades químicas bien definidas, es de difícil empleo en los cuerpos indiferentes, ya que se han de obtener algunos de sus derivados y de su peso molecular, deducir el del compuesto primitivo.

Los procedimientos físicos estaban, hasta hace pocos años, reducidos al de las densidades de los vapores, método fundado en la hipótesis de Avogadro y Ampère, que dice: En las mismas condiciones de presión y temperatura, los gases encierran en un mismo volumen igual número de moléculas. Determinase la densidad de cuerpo reducido a gas, con relación a  $H_2$ , y se tendrá su peso molecular. Esta determinación presentaría muchas dificultades, si en ella se tuviere que operar al modo indicado, que desaparecen determinando la densidad con respecto al aire, por cualquiera de los métodos de Gay-Lussac, Hofmann, Dumas y Mejer, y multiplicandola por 28,94, que es el doble de la del aire con respecto al H.

Por este método no se podía determinar, más que el peso molecular de las sustancias volátiles sin descomposición a la temperatura que se operaba, que había de ser muy superior a la de ebullición del cuerpo; esto restringía mucho el uso del ~~este~~ procedimiento físico, hasta que Raoult, estudiando las diluciones diluidas, estableció sus leyes tonométricas y osmópicas, base de dos nuevos procedimientos para la determinación de los pesos moleculares, que no exigen más, que el cuerpo de que se trata sea soluble sin condensación ni descomposición en algún líquido. Estas leyes, son:



Leyes tonométricas

En un mismo disolvente, el descenso molecular de la tensión de un vapor es constante, cualquiera que sea la sustancia disuelta.

En un mismo disolvente, el aumento molecular del punto de ebullición es constante, cualquiera que sea la sustancia disuelta.

Ley crioscópica.

En un mismo disolvente, el descenso molecular del punto de solidificación, es constante, cualquiera que sea el cuerpo disuelto.

Estas leyes deducidas por la experiencia, son la expresión general de dos clases de fenómenos, fenómenos que han de tener su explicación en las teorías físico-químicas, en el curso de los siglos. Para demostrar estas leyes, hemos de apoyarnos en las modernas especulaciones sobre los estados líquidos y gaseoso.

---

Fundamento de la Tonometría y Crioscopia

Según la teoría cinética, los gases están formados por moléculas dotadas de grandes velocidades de translación, tendiendo en virtud de su constitución, á ocupar un volumen cada vez mayor; en este estado de la materia, no llamamos volumen total á la suma de los volúmenes de las moléculas, como aproximadamente sucede en el líquido y sólido, sino al espacio en que las moléculas describen sus trayectorias, y de aquí,



que sea tan variable con la presión y la temperatura.

Con relación a la presión, los gases obedecen a la ley de Mariotte:

$$pv = \text{const.}$$

Con relación a la temperatura, sabemos que si calentamos un gas a presión constante y volumen variable, la relación que liga los volúmenes, es:

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t)$$

y si calentamos a volumen constante y presión variable, esta aumentará una cantidad igual, a la que aumentaba el volumen en el caso anterior; luego:

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t)$$

Multiplicando término a término estas dos últimas igualdades, tendremos:

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \quad (1)$$

Por otra parte,  $\alpha = \frac{1}{273}$ , y sea, que por cada grado que la temperatura varíe, el volumen y la presión varíen  $\frac{1}{273}$  de su valor primitivo; luego a  $-273^\circ$  la presión, el volumen serían cero, la materia se habría anulado, si no fuere que antes de llegar a ella, los gases todos se solidifican, y por lo tanto dejan de seguir dichas leyes. A esta temperatura, límite de las que podemos obtener en el laboratorio, se la toma como cero absoluto, representando por  $\theta$  las temperaturas que a este cero se refieren. La relación entre estas y las ordinarias, está expresada por la siguiente fórmula.

$$\theta = 273 + t$$



Y aplicamos estas consideraciones a la fórmula (1), tendremos:

$$pv = p_0 v_0 \left[ 1 + \frac{1}{273} (4 - 273) \right] = p_0 v_0 \left[ 1 + \frac{4}{273} - \frac{273}{273} \right] = p_0 v_0 \frac{4}{273} = \frac{p_0 v_0}{273} 4.$$

pero, como  $\frac{p_0 v_0}{273}$  es una cantidad constante, la igualdad anterior se convertirá en

$$pv = R \theta.$$

fórmula que encierra todas las leyes del estado gaseoso, y llamada, por esta razón, ecuación de los gases.

Estas leyes solo son ciertas cuando se trata de gases perfectos, dejando de valer, al acercarse estos al punto de liquidación; pero, como la perfecta continuidad de los estados gaseoso y líquido está rigurosamente demostrada, como haciendo variar convenientemente la presión, la temperatura, se llega al llamado punto crítico, en el que, no se sabe si el cuerpo que estudiamos es gas o líquido, por eso es que las mismas leyes rigen en los dos estados, y que, de la fórmula general que las engloba, la ecuación de los gases sea un caso particular.

Van der Waals ha sido el que ha establecido la fórmula general de dichas leyes, teniendo en cuenta, que al disminuir considerablemente el volumen de un gas, el covolumen, o sea el volumen de las moléculas, no es despreciable, y que hay que restarlo de el del gas para tener el verdadero, según el que, serían aplicables las leyes del estado gaseoso. A esta disminución de volumen corresponderá un aumento de presión; Van der Waals ha encontrado que este aumento es proporcional a la densidad, o inversamente proporcional al volumen. La fórmula general es:

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = \alpha \left( p_0 + \frac{a}{v_0^2} \right) (v_0 - b) \theta. \quad (2)$$



En el caso de los gases perfectos, ya sabemos que se convierte en

$$pv = RT$$

Es aplicable sin ninguna modificación a los vapores, y a todos los fenómenos que tienen lugar en los límites <sup>de los</sup> estados líquido y gaseoso. Vamos a ver ahora, en que se convierte para los líquidos; en este caso  $v$  es muy pequeño,  $p$  será muy grande,  $b$  es casi el volumen del líquido y  $\frac{a}{v^2}$  adquirirá un valor máximo; pero creciendo  $\frac{a}{v^2}$  proporcionalmente a  $b$ , o inversamente a  $v$ , crecerá a la par que  $p$ ; y como la fórmula (2) puede escribirse bajo la siguiente forma

$$\left(p - \frac{a}{v^2}\right)(b - v) = a \left(p_0 - \frac{a}{v_0^2}\right)(b - v_0) \quad 4.$$

Tendremos que la fórmula general de las leyes del estado líquido, es

$$pb = RT$$

es decir, la misma de los gases.

En los líquidos el volumen varía con la temperatura, pero no con la presión; será pues, necesario encontrar un fenómeno capaz de reemplazar a  $p$  en la fórmula, y del que dependan las propiedades del estado líquido. Este fenómeno, hallado por Ramsay y Shields, es la tensión superficial.

Ahora bien, los gases al verificarse sus movimientos, siempre lo hacen en el seno de otro fluido semejante a ellos, el etér; coloquemos las moléculas líquidas en el seno de otro líquido, y se hallarán en las mismas condiciones que las moléculas gaseosas; este es el caso de las disoluciones. En estas, según la teoría de los iones, las moléculas disueltas se hallan animadas



de un rápido movimiento de translación; en su consecuencia, al chocar contra las paredes de los vasos que las contienen desarrollarán cierta presión, llamada osmótica, no despreciable y que se mide en atmósferas como la ejercida por los gases. Los trabajos de Pfeffer, de Van't Hoff y de Duval sobre estos fenómenos, han conducido al siguiente lema, que permite asimilarse la presión osmótica a la presión de un gas: En un líquido, las moléculas disueltas desarrollan la misma presión en atmósferas, que la que desarrollarían si al estado de gas, ocupasen un volumen igual al de la solución.

La ecuación de los gases  $pV = RT$ , se convierte para las disoluciones, en

$$vR = RT$$

La misma constante numérica sirve para los dos casos; pero importa que las moléculas se muevan en el seno de un gas ó de un líquido; las leyes de Mariotte, Gay-Lussac y Avogadro, son aplicables a las soluciones con sólo reemplazar  $p$  por  $v$ . Estas leyes, enunciadas Van't Hoff, y que sólo son aplicables a las disoluciones diluidas, y no a las concentradas por la misma razón que las leyes de los gases no son aplicables sin corrección a los vapores, son las siguientes:

Ley de Mariotte. La presión osmótica es proporcional a la concentración, ó sea, inversamente proporcional al volumen.

$$vR = \text{const.}$$

Ley de Gay-Lussac. La presión osmótica es directamente proporcional a la temperatura absoluta.

Ley de Van't Hoff. La presión osmótica es independiente de la naturaleza del disolvente.



Ley de Avogadro. La presión osmótica es la misma, cuando el número de moléculas disueltas, en el mismo espacio, es el mismo, cualquiera que sea la naturaleza del cuerpo disuelto.

Vemos pues, que hay una estrecha relación entre la presión osmótica y el número de moléculas disueltas, y como este viene dado por la relación entre el peso de la sustancia disuelta y su peso molecular, este estará, también, ligado con la presión osmótica.

En efecto, sea:

$$n = \frac{P}{M} \quad \text{número de moléculas del cuerpo disuelto.}$$

$$n' = \frac{100}{M'} \quad \text{" " del disolvente.}$$

$\Delta$  ----- densidad del disolvente.

$\Delta'$  ----- " de la disolución.

La presión osmótica desarrollada en estas condiciones, será:

$$\pi = \frac{R\gamma}{v}$$

pero, como la constante  $R$  viene calculada para una sola molécula, habrá que multiplicar la fórmula anterior por  $n$ , para tener la presión osmótica que ejercerán las  $n$  moléculas disueltas.

$$\pi = \frac{nR\gamma}{v}$$

substituyendo en esta igualdad  $v$ , por su valor en función de los datos,  $v = \frac{n'M'}{\Delta}$ , tendremos:

$$\pi = \frac{R\gamma n \Delta}{M' n'} = \frac{n}{n'} \frac{R\gamma \Delta}{M'} = \frac{P}{n'M} \frac{R\gamma \Delta}{M'}$$

fórmula que relaciona la presión osmótica con los pesos moleculares del disolvente y del cuerpo disuelto.



9  
Puro, siendo muy difícil medir  $\pi$  con la exactitud necesaria para la determinación de pesos moleculares, se acude a otros fenómenos, más fáciles de medir, y que dependen de la presión osmótica. Estos son los tonométricos y crioscópicos.

Supongamos <sup>en</sup> un recipiente cerrado y vacío, un vaso con un disolvente puro, en el que se halla sumergida una varija semipermeable terminada en un tubo, que contenga una disolución diluida. Como sabemos, se desarrollará cierta presión osmótica, y para que el sistema se encuentre en equilibrio, será necesario, que el peso de la columna de disolución que se halla en el tubo, sea igual a la presión osmótica sobre una superficie igual a la sección del tubo; es decir, que

$\pi = h \Delta'$   
siendo  $h$  la diferencia de niveles <sup>entre</sup> el disolvente y la disolución. Despejando  $h$  y substituyendo a  $\pi$  por su valor, tendremos.

$$h = \frac{n R T}{n' M'}$$

ya que  $\Delta = \Delta'$  en las disoluciones diluidas.

Por otra parte, el disolvente y la disolución tienden a evaporarse, y para que el conjunto este en equilibrio será necesario que la tensión del vapor de la disolución sea igual a la del disolvente en el mismo punto, porque si fuera diferente, determinarían variación de presión sobre las capas semipermeables, y por lo tanto un desequilibrio entre esta presión y la osmótica. La presión que ejercen los vapores del disolvente sobre la superficie de la disolución, es igual a la tensión ~~del~~ su vapor, disminuida en un peso igual al de una columna de vapor de altura  $h$ . Luego, la segunda condición de equilibrio, en el sistema dado, es.



$$f' = f - hd \quad (3)$$

siendo,  $f$  — tensión del vapor del disolvente  
 $f'$  — " " " de la disolución  
 $d$  — densidad del vapor del disolvente.

Siendo  $d$  la densidad de un gas, podrá deducirse su valor de la fórmula.

$$p v = R T$$

siendo  $d = \frac{M'}{v}$ , se tendrá,  $d = \frac{f \cdot M'}{R T}$ .

Substituyendo, ahora, los valores de  $h$ ,  $d$  en la fórmula (3), tendremos.

$$f' = f - \frac{n R T}{n' M'} \frac{f M'}{R T} = f - \frac{f n}{n'} = f \left(1 - \frac{n}{n'}\right); \text{ de donde } f - f' = \frac{f n}{n'}; \frac{f - f'}{f} = \frac{n}{n'}; \frac{f - f'}{f} \times \frac{n'}{n} = 1$$

y descomponiendo  $n$ ,  $n'$  por sus valores en función de  $M$ ,  $M'$ , resultará.

$$\frac{f - f'}{f} \times \frac{100}{M'} \times \frac{M}{P} = 1$$

fórmula que nos dice, que: Una molecula de substancia fija, disuelta en 100 de disolvente volátil, disminuye la tensión de su vapor, en la  $0$ ,  $0^{\circ}$  de su valor primitivo; ó sea, que el descenso molecular es constante. Expresión, que no es más que la primera ley tonométrica de Raoult.

Posteriormente se ha observado que algunos cuerpos, como los ácidos fórmico, acético, presentaban ciertas anomalías, relacionadas con las de las densidades de sus vapores, y la anterior expresión se ha modificado de la siguiente manera.



$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{100}{M'} \times \frac{M}{p} = \frac{d'}{d} \quad (3)$$

en que  $d$  - densidad teorica del vapor del disolvente con relación al aire  
 $d'$  " " real " " saturado " " "

Esta fórmula, más general que la anterior, es la llamada de Raoult y Becquerel.

Para la demostración de las otras dos leyes de Raoult, nos fundamentamos en el segundo principio de la teoría mecánica del calor, expresado por la fórmula de Clausius-Clapeyron

$$L_2 = \frac{H}{425} (u' - u) \frac{dp}{d\theta} \quad (4)$$

$L_2$  - calor latente de evaporación en pequeñas calorías.

$p$  - presión en kilogramos por metro cuadrado

$u$  - volumen ocupado por un gramo de vapor.

$u'$  - " " " " " " de líquido.

Si representamos por  $f$  la columna de mercurio capaz de ejercer sobre un metro cuadrado la presión  $p$ , tendremos:

$$p = f \times 13,596$$

Por otra parte

$$d' = \frac{p}{u'_{0,760} \times 1,2932} \quad \text{y como sabemos que}$$

$$u'_0 = \frac{u'}{1 + \alpha t} = \frac{u'}{1 + \frac{1}{273}(t - 273)} = \frac{u'}{\frac{1}{273} t}$$

y que  $u'_0 f = u'_{0,760} \times 760$ , tendremos, que:

$$u'_{0,760} = \frac{u'}{\frac{1}{273} t} \times \frac{f}{760}, \quad \text{de donde}$$



$$d' = \frac{1}{\frac{u'}{24} + \frac{f}{760} \times 1.2932} = \frac{24}{u' + 1.2932} \times \frac{760}{f}; \quad u' = \frac{4}{273 + 1.2932 \times d'} \times \frac{760}{f}$$

Substituyendo en (4)  $u'$  por sus valores, y teniendo en cuenta que  $u$  es despreciable, a la temperatura de ebullición, comparado con  $u'$ , dicha relación se convierte en:

$$L_2 = \frac{4}{425} \times \frac{4}{273 + 1.2932 \times d'} \times \frac{760}{f} \times \frac{d \cdot f}{24} \times 13.596; \quad d' = \frac{4^2 \times 13.596}{425 \times 273 + 1.2932 \times L_2} \times \frac{760}{f} \times \frac{d \cdot f}{24}$$

Según la ley de Avogadro, la densidad de un gas es  $d = \frac{M'}{28.96}$ ; luego, dividiendo la densidad real por la teórica, se tendrá:

$$\frac{d'}{d} = \frac{4^2}{L_2 \times M' + f} \times \frac{d \cdot f}{24} \times 1.993$$

en general  $d = d'$ , y entonces, el primer miembro de esta igualdad es 1.

Ahora se comprenderá, el por qué, para dar mayor generalidad a la fórmula que encontramos relacionando la presión osmótica con la tensión de los vapores, substituiremos la unidad por la relación  $\frac{d'}{d}$

Apliquemos esta fórmula a un líquido cualquiera, y sea

$f_1$  tensión de su vapor a la temperatura  $C^\circ$  de congelación.

$f$  " " " " " "  $C'^\circ$  inferior a la de solidificación.

La expresión  $\frac{d \cdot f}{24}$  indica la relación entre el incremento de la tensión del vapor, y el incremento de la temperatura, y como esta relación es la de proporcionalidad para incrementos de  $4 < 1^\circ$ , se podrá



escribitis

$$\frac{df}{dt} = \frac{f_1 - f}{c - c'}$$

siempre que  $c - c' < t^{\circ}$ 

Luego.

$$\frac{d'}{d} = 1,993 \frac{f^2}{L_2'' M'} \times \frac{f_1 - f}{f_1 (c - c')} ; \quad L_2'' = 1,993 \frac{f^2}{\frac{d'}{d} M'} \times \frac{f_1 - f}{f_1 (c - c')} \quad (5)$$

 $L_2''$  — calor latente de vaporización a  $c'$ .

Consideremos, ahora, este mismo líquido solidificado, y sea.

 $p_1$  — tensión del vapor de este hielo a  $c^{\circ}$  $p$  — " " " " " " a  $c'^{\circ}$ 

Por idénticas consideraciones que en el caso anterior, tendremos:

$$L_2' = 1,993 \frac{f^2}{\frac{d'}{d} M'} \times \frac{p_1 - p}{p_1 (c - c')} \quad (6)$$

 $L_2'$  — calor latente de volatilización del líquido solidificado, a  $c'^{\circ}$ 

Restando miembro a miembro las expresiones (5) y (6), tendremos:

$$L_2' - L_2'' = 1,993 \frac{f^2}{\frac{d'}{d} M' (c - c')} \left( \frac{p_1 - p}{p_1} - \frac{f_1 - f}{f_1} \right)$$

pero, la diferencia de calores latentes de volatilización de un líquido y su hielo, a la misma temperatura, es el calor latente de solidificación de dicho líquido, o sea, que

$$L_2' - L_2'' = L_1$$



Ademas, las tensiones de los vapores de un liquido y su hielo a la temperatura de solidificacion son iguales

$$p_2 = p_1$$

luego,

$$L_1 = 1,993 \frac{\gamma^2}{d} \times \frac{f - p}{M'(c-c') f_1}$$

Hagamos, ahora, una disolucion diluida, en que el descenso del punto de solidificacion sea  $c-c'$ , y llamemos  $f'$  la tension de su vapor a dicha temperatura; la tension del vapor de su hielo a la misma temperatura, ya sabemos que es  $p$ , luego

$$f' = p$$

de donde,

$$L_1 = 1,993 \frac{\gamma^2}{d} \times \frac{f - f'}{M'(c-c') f_1} ; \quad \frac{d'}{d} = 1,993 \frac{\gamma^2}{M' L_1} \times \frac{f - f'}{f_1 (c-c')}$$

A medida que se consideran las disoluciones mas diluidas, la tension de su vapor, a la misma temperatura, tiende a la del disolvente puro, luego en las muy diluidas

$$f = f_1$$

y representando por  $c$ , el descenso del punto de solidificacion, tendremos:

$$\frac{d'}{d} = 1,993 \frac{\gamma^2}{M' L_1} \times \frac{f - f'}{f c} \quad (17)$$

solucion que liga el descenso del punto de congelacion con la disminucion de la tension de los vapores.



Si eliminamos  $\frac{d'}{d}$  entre las formulas (3) y (5), tendremos

$$\frac{f-f'}{f} \times \frac{100}{P} \times \frac{M}{M'} = \frac{f^2}{L_2 \times M' \times f} \times \frac{df}{dT} \times 1,993; \quad \frac{f-f'}{P} M = \frac{f^2}{L_2} \times 0,01993 \times \frac{df}{dT}$$

Si la disolución es muy diluida

$$\frac{df}{dT} = \frac{f-f'}{\Delta}$$

$\Delta$  - elevación del punto de ebullición

Luego,

$$\frac{\Delta}{P} M = \frac{f^2}{L_2} 0,01993$$

formula, llamada de Arrhenius, y que nos dice, que: La elevación del punto de ebullición, determinada por una molécula fija en 100 de disolvente, es constante; y que esta constante, es igual a 0,01993 multiplicado, por la relación, entre el cuadrado de la temperatura absoluta de ebullición del disolvente, y su calor latente de volatilización. Esto es, la segunda ley tonométrica de Raoult.

Esta formula, no conteniendo la relación  $\frac{d'}{d}$ , solo será aplicable en los casos en que  $d'=d$ .

Analogamente, eliminando  $\frac{d'}{d}$  entre las ecuaciones (3) y (4), tendremos

$$\frac{c}{P} M = \frac{f^2}{L_1} 0,01993$$

formula dicha de Van't Hoff, y que es la expresión de la ley crioscópica de Raoult.

Si en una disolución observásemos la tensión de su vapor a la temperatura de congelación, o sea, que en las formulas de Arrhenius y Van't Hoff, hacemos idénticos  $P, M, f$ , tendremos



$$\Delta \mathcal{L}_2 = \frac{\mathcal{L}_2 p}{M} 0,01993$$

$$\text{y } c \mathcal{L}_1 = \frac{\mathcal{L}_1 p}{M} 0,01993$$

$$\Delta \mathcal{L}_2 = c \mathcal{L}_1$$

En las disoluciones diluidas, y a la temperatura de congelación, el descenso del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición, están en razón inversa de los calores latentes correspondientes a los dos cambios de estado.

Además, siendo  $\mathcal{L}_1$  y  $\mathcal{L}_2$  calores latentes en pequeños calores,  $c \mathcal{L}_1$  y  $\Delta \mathcal{L}_2$  representarán el calor que se invierte en solidificar o evaporar un gramo de disolvente, luego.

Para reparar de una disolución dada, a la temperatura de congelación, una misma cantidad de disolvente, sea por congelación, sea por evaporación, es preciso gastar la misma cantidad de calor, y por lo tanto, la misma cantidad de trabajo mecánico.



