

ENUNCIADOS GENERALIZADOS EN RELACION CON PROPIEDADES ERICTAMENTE COLIGADAS

RODOLFO C. USERA
DOCTOR EN QUIMICA

A los gases perfectos como a las soluciones diluidas extremadamente perfectas, concreciones abstractas en base a experiencias sobre gases y soluciones verdaderas corresponden leyes ideales referentes a propiedades colectivas (1) cuyas interrelaciones aquellas expresan.

La teoría molecular interpreta el comportamiento de tales propiedades considerándolas funciones de una misma variable común, el número de moléculas del gas o soluto, cualquiera sea la naturaleza de éstos, bajo las pertinentes condiciones restrictivas. (2) Surge así el concepto de propiedad coligada de la que el volumen y la presión de un cuerpo gaseoso perfecto, la presión osmótica, el descenso crioscópico, etc., de las mencionadas soluciones ideales son ejemplos.

A continuación nos proponemos probar que las leyes de Avogadro, Raoult, etc., constituyen enunciados que se deducen de o se resumen en los generales que pasamos a formular.

a) Toda propiedad estrictamente coligada intensiva, parcial o total, es directamente proporcional, respectivamente, a la densidad molecular parcial que caracteriza al constituyente del sistema monofásico ideal de que aquella depende, o a la densidad molecular total de todos los constituyentes, cualesquiera sea la naturaleza de cada uno de ellos, supuestos todos indiferentes entre sí, y bajo las adecuadas condiciones restrictivas (3)

$$[G_i = k \cdot n_i]_x \quad (1)$$

$$[G = \sum_{i=1}^{i=n} G_i = k \sum_{i=1}^{i=n} n_i]_x \quad (2)$$

En el caso particular de una fase de un único componente, (1), se reduce a

$$[G = k \cdot n]_x \quad (3)$$

k es una constante colectiva bajo las mencionadas condiciones restrictivas (x....), y dependiente de las unidades de medida.

La presión de un gas perfecto aislado, en una solución de gases perfectos, la presión total de ésta, son ejemplos de una propiedad coligada intensiva.

b) Toda propiedad estrictamente coligada extensiva, parcial o total, es directamente proporcional, respectivamente, al número de moléculas del constituyente del sistema monofásico ideal de que aquella depende, o del número molecular total de todos los constituyentes, cualquiera sea la naturaleza de cada uno de ellos,

supuestos todos indiferentes entre sí, bajo las adecuadas condiciones restrictivas.

$$[G_i = k' N_i]_{x, y} \quad (4)$$

$$[G = \sum G_i = k' \sum N_i]_{x, y} \quad (5)$$

Para un sistema monofásico de un solo constituyente queda

$$[G = k' \cdot N]_{x, y}$$

Piénsese en el volumen de un cierto cuerpo gaseoso perfecto o de una solución de gases perfectos.

k' es también constante colectiva.

Enunciados particulares deducidos. Ley de Avogadro.

1) En base a la expresión (3), y en relación a la presión gaseosa perfecta, propiedad coligada intensiva, daremos el siguiente enunciado:

c) La presión ejercida por un cuerpo gaseoso perfecto es directamente proporcional a su densidad molecular, cualquiera sea su naturaleza, supuesta la temperatura invariable.

$$[P = k n]_t \quad (7)$$

2) — En relación con el volumen del sistema antes considerado, propiedad coligada extensiva, y utilizando la expresión (6), concretaremos la siguiente enunciación.

d) El volumen que caracteriza a un cuerpo gaseoso perfecto, cualquiera sea, es directamente proporcional al número de moléculas que lo integran, supuestas la presión y la temperatura invariables.

$$[V = k' \cdot N]_{p, t} \quad (8)$$

Probaremos que los enunciados c) y d) lo son de la ley de Avogadro. Es corriente expresar esta ley del siguiente modo:

Volúmenes iguales de gases perfectos (iguales o distintos) considerados bajo idénticas condiciones de temperatura y presión, contienen el mismo número de moléculas.

$$[N_1 = N_2]_{v, p, t} \quad (9)$$

Ahora bien; para dos cuerpos gaseosos perfectos distintos, 1 y 2, conforme a (7) podemos poner cuando $P_1 = P_2$, $t_1 = t_2$,

$$[n_1 = n_2]_{t, p} \quad (10)$$

Por otra parte, por definición,

$$[n = \frac{N}{V}]_{t, p} \quad (11)$$

Luego, reemplazando en (10) según (11), resulta

$$[\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}]_{t, p} \quad (12)$$

(1) Propiedades colectivas son las comunes a diversos sistemas de un conjunto que exhiben en todos ellos un mismo comportamiento.

(2) Las condiciones restrictivas constituyen expresas limitaciones a la variación del sistema a que afectan, y su efecto consiste en reducir el número de coordenadas libres del mismo, creando las circunstancias necesarias para determinar las relaciones entre ellas existentes.

(3) Se admite la aditividad.

y si completamos con la limitación

$$V_1 = V_2$$

aparece la expresión (9).

Más brevemente resulta (9) a partir de (8). Si, siempre para dos cuerpos gaseosos perfectos distintos, 1 y 2, ponemos $V_1 = V_2$ además de $P_1 = P_2$ y $t_1 = t_2$, resulta directamente la expresión buscada (9).

En el caso de las soluciones líquidas perfectas a que son aplicables la ley de Raoult, etc., es conveniente corregir la expresión (3) reemplazando la "densidad molecular", n , por la magnitud de ella derivada, que por extensión denominaremos "densidad molar". γ (1). Bastaría para ello, eludiendo consideraciones más extensas, que convengamos en referirnos a "colectividades moleculares" constituidas por el mismo número de individuos (moléculas), esto es, equimoleculares, que conforme a (3) y también a (4), bajo iguales condiciones restrictivas, deben determinar idénticos valores de cada propiedad coligada en cada estado (2). Si tal número molecular común es el denominado **Número de Avogadro, \tilde{N}** , entonces los pertinentes valores de las propiedades coligadas correspondientes a tales conjuntos equimoleculares se denominan **presión molar, volumen molar, etc.** (3).

Pasemos a establecer la relación existente entre n y γ .

Siendo por definición el **número molar, v** , igual a

$$\gamma = \frac{N}{\tilde{N}} \quad (13)$$

y también, por definición, la **densidad molar,**

$$\gamma = \frac{v}{V} \quad (14)$$

entre (13) y (14) resulta

$$\gamma = \frac{N/\tilde{N}}{V} \quad (15)$$

de donde,

$$\gamma = \frac{N}{V} \cdot \frac{1}{\tilde{N}} \quad (16)$$

esto es,

$$\gamma = \frac{n}{\tilde{N}} \quad (17)$$

y por tanto

$$n = \tilde{N} \gamma \quad (18)$$

Luego, sustituyendo en (3) según (18) resulta

$$G = k \cdot \tilde{N} \gamma \quad (19)$$

y siendo k y \tilde{N} constantes colectivas, su producto también lo será, de modo que

$$[G = K \cdot \gamma]_x \dots \dots \dots (20)$$

restableciendo las limitaciones propias de (3)

Por consiguiente, corresponde destacar que e) Toda propiedad estrictamente coligada intensiva es directamente proporcional a la densidad molar, cualquiera sea la naturaleza del constituyente, bajo las correspondientes condiciones restrictivas.

Se puede probar que

$$[G = K' \cdot v]_{x, y} \dots \dots \dots (21)$$

a partir de (6) y (13). Enúnciese.

Ley de Raoult (Crioscopia).

En este caso la **propiedad estrictamente coligada** es el **descenso crioscópico, D**.

Conforme a (20) pondremos

$$[D = K \cdot \gamma] \text{ solvente} \quad (22)$$

agregando la limitación correspondiente al **solvente común**, y donde K es una constante colectiva, independiente del soluto.

Fácil es deducir de (22) la expresión

$$[D_1 = D_2] \begin{matrix} \gamma_1 = \gamma_2 \\ \text{soluto}_1 \neq \text{soluto}_2 \\ \text{solvente} \end{matrix} \quad (23)$$

que leeremos así: Soluciones diluidas ideales de un mismo solvente y diferentes solutos, caracterizadas por iguales densidades o concentraciones molares determinan idénticos descensos crioscópicos.

Para establecer (23) basta considerar dos soluciones ideales del mismo solvente y distintos solutos para los cuales se verifica.

$$D_1 = K \cdot \gamma_1 \quad (24)$$

$$D_2 = K \cdot \gamma_2 \quad (25)$$

Y bien, entre (24) y (25) resulta (23) cuando

$$\gamma_1 = \gamma_2$$

- (1) Llamada corrientemente *concentración molar*, y en particular, *molaridad*, cuando se hace determinada elección de unidades.
- (2) Definido por los mismos valores particulares de las variables de estado.
- (3) Es importante destacar aquí que la *masa molar*, no es una propiedad coligada aun cuando dependa del número de moléculas que la componen, como resulta de la relación.

$$\tilde{M} = \tilde{N} \cdot m$$

donde m es la masa molecular real o verdadera. Ello se debe a que m es característica para cada gas.