

Estudio de las leyes que rigen la presión osmótica⁽¹⁾

Clase dictada en el curso de Química Ampliada

Versión taquigráfica de J. Ernesto Moya — Junio 4/918. Con el visto bueno del Prof. Farm. José Lanza

Las observaciones hechas por Pfeffer establecieron que la presión osmótica es proporcional a la concentración.

Así, si llamamos C y C' las concentraciones de dos soluciones A y B de una misma especie, y P y P' las presiones osmóticas de estas mismas soluciones, tenemos según Pfeffer, que:

$$\frac{P}{P'} = \frac{C}{C'} \quad (1)$$

es decir, que la presión P de la solución A, es la presión P' de la solución B, como la concentración de la primera, es a la de la segunda.

Por concentración entendemos la relación que existe entre la cantidad de sustancia disuelta y el volumen del disolvente. Por consiguiente, para una misma cantidad de sustancia, la concentración será tanto mayor, cuanto menor sea el volumen.

La concentración está, pues, en razón de los volúmenes, lo cual podemos expresar de la siguiente manera:

$$\frac{C}{C'} = \frac{V'}{V} \quad (2)$$

Pero como dijimos anteriormente que la presión osmótica es proporcional a las concentraciones, sustituyendo en la fórmula (1)

— por su valor de la fórmula (2) tenemos que:

$$\frac{P}{P'} = \frac{V'}{V} \quad (3)$$

o sea que las presiones osmóticas están en razón inversa de los volúmenes y por tanto:

$$P V = P' V' = \text{Constante}$$

Esta Ley es igual a la Ley de Boyle y Mariotte, aplicada a los gases. Allí presión por volumen, es igual a otra presión por otro volumen correspondiente, y por consiguiente, igual también a una constante.

La Ley de Boyle, es aplicable, por lo tanto, a las sustancias en solución acuosa. Con sólo reemplazar presión osmótica a presión gaseosa, obtenemos la fórmula general para los líquidos.

$$p v = p' v' = \text{constante}$$

Esta Ley, sólo es válida a temperatura constante, lo mismo que la de Boyle y de Mariotte, para los gases. Sabemos que en los gases, los volúmenes para una presión constante, dependen de la temperatura, en una forma tal, que un aumento de un grado produce

1

un aumento de $\frac{1}{273}$ en el volumen gaseoso.

La ecuación correspondiente, es, como sabemos:

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} t \right) \quad (4)$$

$$V_t = V_0 (1 + a t)$$

puesto que a es igual a $\frac{1}{273}$. Sabemos, igualmente,

que si en lugar de mantener constante la presión, dejando variar el volumen, procedemos de modo que sea ahora el volumen constante y la presión variable, esta presión aumenta, por cada grado de temperatura,

1

$\frac{1}{273}$ de su valor inicial; de modo que podemos

sustituir la ecuación (4) por esta otra equivalente:

$$p_t = p_0 \left(1 + \frac{1}{273} t \right)$$

$$p_t = p_0 (1 + a t) \quad (5)$$

(1) Reproducidos de "Ph", año IV, números 1 y 2.

Experiencias realizadas con una solución de azúcar han demostrado que a distintas temperaturas, se obtienen valores también distintos para la presión osmótica y estas diferencias son tales que, pueden ser expresadas por la ecuación (5), en la cual p_t y p_o representarían ahora presiones osmóticas.

Así, pues, para la presión osmótica podemos escribir igualmente:

$$p_t = p_o \left(1 + a t\right) \quad \text{o} \quad p_t = p_o \left(1 + \frac{1}{273} t\right).$$

En esta ecuación se reconoce enseguida la ley de Gay Lussac referente a los gases, y como la de Boyle es también aplicable a las soluciones, podemos emplear aquí, los mismos razonamientos que hicimos al ocuparnos de los gases en sus relaciones con las referidas leyes. Y así, razonando ahora, como lo hicimos entonces, podemos obtener, combinando las dos leyes y sustituyendo la temperatura Celsius por la temperatura absoluta T , una ley general aplicable al estado de solución y expresada por la fórmula:

$$P V = R T$$

igual a la de los gases, en la cual P representa la presión osmótica; V el volumen total de solución; T la temperatura absoluta, y R una constante.

Cuando estudiamos los gases, establecimos el valor de R , — que, como se ve, depende de los valores P , V y T . — Para el caso de P igual a 1033.6 grs. de mercurio, peso de una columna de 76 centímetros de longitud por un centímetro cuadrado de sección y a 0° centígrados; de V igual a 22.384 c. c. volumen a 0° C y 760 mm. de una molécula de un gas, y T igual a 273 valor del 0 Celsius en grados absolutos, y teníamos, según la fórmula

$$R = \frac{P V}{T} \quad \text{que, sustituyendo } P, V \text{ y } T \text{ por estos valores, } R \text{ es igual a } 84746.$$

Ahora bien: experiencias efectuadas con soluciones de Sacarosa, nos conducen a este sorprendente resultado: cuando se disuelve una cantidad de Sacarosa igual a su peso molecular, expresado en gramos, en un volumen de agua tal, que el volumen final sea de 22384

c. c. a 0° centígrados o sea 273 absolutos, la presión osmótica de esta solución es de una atmósfera, sea de 1033.6 gramos de mercurio; de modo que obtenemos para R , en la fórmula general para las soluciones, el mismo valor que con un gas estudiado en idénticas condiciones de presión, volumen y temperatura absoluta.

Como se ve, la semejanza entre el estado gaseoso y el de solución, es perfecta en los casos que hemos estudiado, pero ella va más lejos todavía.

En efecto, así como las leyes de Boyle y Gay Lussac sólo son válidas dentro de ciertos límites, y las divergencias que presentan los gases con respecto a ellas, son tanto más notables, cuanto más cerca se encuentran aquellos de su punto de liquefacción, es decir, de la temperatura y presión para cuyos valores han de cesar de ser gases, así también las soluciones divergen tanto más de dichas leyes cuanto más se acercan al estado de saturación, es decir, al límite a partir del cual, todo aumento de concentración, se traduce por un depósito de sustancia disuelta, que cambia, por consiguiente, de estado, como los gases en el caso referido.

Por otra parte, experiencias efectuadas por de Vries, con sustancias diversas (azúcar de caña, glucosa, ácido málico, etc.), le han permitido comprobar que cuando su concentración molecular es la misma, la presión osmótica es también igual. Concentración molecular igual, significa igual número de moléculas en idéntico volumen de solución; de aquí que Van't Hoff haya podido establecer para las soluciones el postulado que Avogadro, había formulado para los gases: "Volúmenes iguales de soluciones que producen la misma presión osmótica, contienen el mismo número de moléculas". Luego, pues, la presión osmótica, puede ser utilizada como medio para determinar los pesos moleculares, puesto que éstos son simplemente inversamente proporcionales a las referidas presiones. A esas soluciones de igual concentración molecular, se les llama "isomóticas" o "isotónicas".

Podríamos aún señalar, para terminar con esta cuestión de analogías entre los gases y las sustancias en disolución, el hecho de que así como un gas no sigue las leyes que aca-

bamos de mencionar, cuando su molécula se disloca, o dicho de otro modo, se disocia en moléculas más simples, tampoco las sustancias disueltas las siguen cuando, por el hecho de su disolución, sufren el fenómeno de la disociación; y las alteraciones numéricas que afectan a las leyes de los gases, en esos casos, son del todo comparables a las de las sustancias disueltas que sufren la disociación. Tal, por ejemplo, el caso del ácido iodhídrico disuelto y el mismo compuesto al estado de vapor y a temperatura elevada.

Desde un punto de vista exclusivamente práctico, las cuestiones que acabamos de estudiar no tienen sino un valor muy relativo, debido a la dificultad que hay para procurarse membranas hemipermeables y también a otras causas diversas, relacionadas con la ejecución de las medidas de la presión osmótica. De aquí que se prefiera, para la determinación de los pesos moleculares de las sustancias disueltas que sufren la disociación. Tal, damentos y técnica hemos estudiado ya, (me refiero a la crioscopía y a ebulioscopía) y con los cuales la presión osmótica presenta relaciones que vamos a procurar hacer conocer.

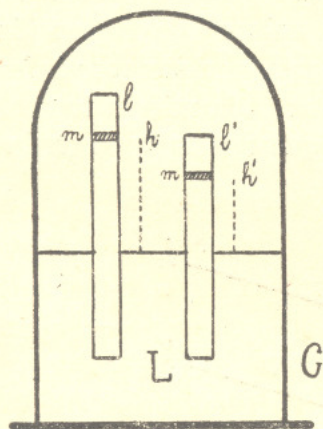


Figura N.º 1

Supongamos que en una gran campana C, fig. 1, en la cual se ha hecho el vacío, tenemos un disolvente que llamamos L. Dos probetas provistas de membranas hemipermeables m, colocadas cerca de su parte superior, se hallan en el interior de la campana, y sumergidas en el disolvente L, el cual llena toda la parte inferior de las probetas hasta ponerse en contacto con las membranas m. En la parte superior, sobre las membranas, se ha puesto una pequeña cantidad de dos solu-

ciones de concentración diferente, y que designaremos l y l'. Es posible, subiendo o bajando las probetas, según el caso, colocarlas en posiciones tales que las soluciones se encuentren en equilibrio al nivel de las membranas hemipermeables, en cuyo caso las presiones osmóticas serán equilibradas por columnas líquidas del disolvente L. La altura de estas columnas será diferente, como se vé en la figura, puesto que siendo distintas las concentraciones de l y l', también lo serán sus presiones osmóticas, y por consiguiente las columnas que deban hacerles equilibrio.

Entonces, las diferencias entre las presiones osmóticas serán proporcionales a las diferencias de altura de las columnas líquidas, de modo que si llamamos o y o' a las presiones y h y h' a las columnas, podemos establecer la siguiente proporción:

$$\frac{O}{O'} = \frac{h}{h'} \quad (1)$$

Hemos dicho que al nivel de las membranas m las soluciones y el disolvente se encuentran en equilibrio, y según el principio que hemos establecido al estudiar los cambios de estado físico, un sistema que se encuentra en equilibrio desde un punto de vista debe encontrarse también desde todo punto de vista; de modo que las soluciones l y l' y el disolvente L deben hallarse también en equilibrio en el medio gaseoso, por lo tanto las tensiones de vapor de las soluciones deben ser inferiores a las del disolvente, y el valor de esta diferencia debe estar representado por las columnas de vapor que señalan las líneas de puntos y h h' en la figura (1). Es decir, que las diferencias de tensión entre el disolvente L y las soluciones l y l' son iguales en valor a la presión de las columnas de vapor h y h', y como la presión de éstas, depende de su altura, tenemos que las diferencias de tensión son entre sí, como las alturas de esas columnas; de modo que si llamamos to, t y t' a las tensiones de L, l y l' respectivamente, podemos formular las relaciones mencionadas, así:

$$\frac{t_o - t}{t_o - t'} = \frac{h}{h'}$$

y sustituyendo $\frac{h}{h'}$ por su valor deducido de

la fórmula (1) tendremos que:

$$\frac{t_0 - t}{t_0 - t'} = \frac{o}{o'} \quad (1)$$

es decir: que las diferencias de tensión entre las soluciones y el disolvente, son entre sí, como las presiones osmóticas de dichas soluciones.

Por otra parte, sabemos que a descensos determinados de las tensiones de vapor corresponden elevaciones proporcionales de los puntos de ebullición, de modo que si designamos por e y e' a estos aumentos, tendremos

que $\frac{t_0 - t}{t_0 - t'} = \frac{e}{e'}$ (3) y sustituyendo en la

fórmula (2) $\frac{t_0 - t}{t_0 - t'}$ por su valor, tenemos que

$\frac{e}{e'} = \frac{o}{o'}$ es decir, que los ascensos del punto

de ebullición de las soluciones, son, entre sí, como las presiones osmóticas de las mismas; y puesto que la determinación del punto de ebullición es mucho más factible que la de la presión osmótica, de aquí que sustituya a esta última en la práctica para la fijación de los pesos moleculares.

Veamos ahora las relaciones con la crioscopia, más importantes aún, puesto que su técnica es también más fácil de ejecutar.

Es un sistema de coordenadas (fig. 2) vamos a representar las temperaturas por abscisas, y las tensiones de vapor, por ordenadas.

Para un disolvente puro, existe una temperatura a la cual la tensión de vapor del líquido y de su fase sólida, es igual, y esa temperatura es la de congelación.

Para el agua, por ej.: sería el 0 centígrado, como sabemos. Aumentando la temperatura, aumenta también la tensión de vapor hasta llegar al punto de ebullición. A partir del punto de congelación y descendiendo la temperatura, podemos mantener la fase líquida hasta un cierto límite (región metastable) a condición de evitar la presencia de gérmenes de la fase sólida, y estas consideraciones son igualmente válidas para las soluciones, sólo que los valores de la tensión de vapor de estas últimas, son siempre inferiores a los del disolvente puro, a la misma temperatura, fig. N.º 2. Es lo que nos indican en la gráfica de

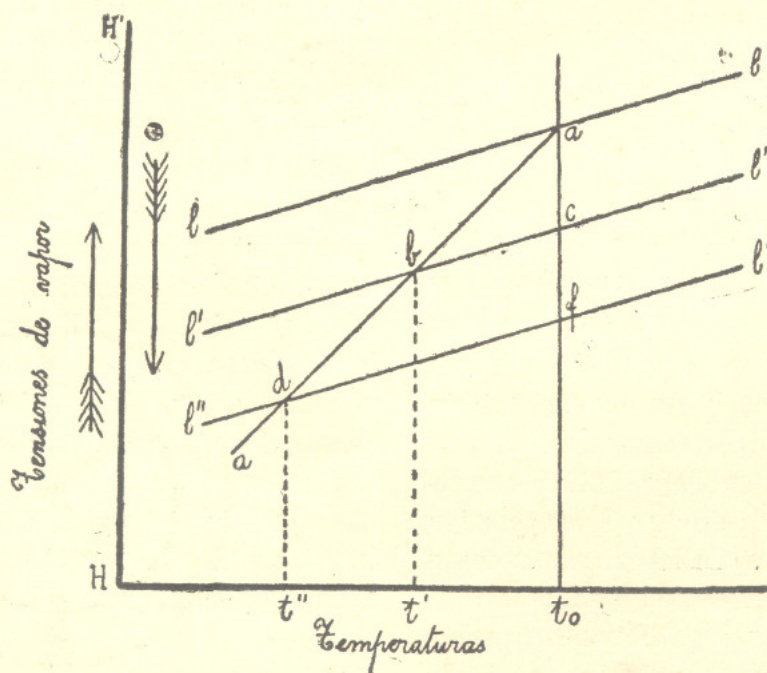


Figura N.º 2

la figura 2, las rectas ll , $l'l'$ y $l''l''$, que representan respectivamente al disolvente puro y a dos soluciones de diferentes concentración, siendo la de $l'l'$ menor que $l''l''$. Recordemos también que a temperaturas inferiores al punto de congelación, la presión de vapor de la fase sólida es inferior a la de la fase líquida; lo que en la figura está expresado por las rectas ab , bd y da , correspondientes a ll , $l'l'$ y $l''l''$ respectivamente.

Los puntos a , b y d , representan las temperaturas de congelación del disolvente puro y de las dos soluciones. Trazando las ordenadas respectivas, tenemos las temperaturas correspondientes, señaladas en el eje de las abscisas por t_0 , t' y t'' .

Tenemos en esta gráfica dos triángulos semejantes, abc , y adf , que nos permiten establecer las siguientes relaciones:

$$\frac{ac}{af} = \frac{bc}{df} \quad (3)$$

Ahora bien: bc y df son iguales a $t_0 - t'$ y $t_0 - t''$, de modo que podemos formular igualmente:

$$\frac{ac}{af} = \frac{t_0 - t'}{t_0 - t''} \quad (4)$$

y substituyendo en (3) $\frac{bc}{df}$ por su equivalente,

tendremos que:

$$\frac{ac}{af} = \frac{t_0 - t'}{t_0 - t''}$$

ac y af , nos representan las diferencias entre la tensión de vapor del disolvente y de las soluciones $l'l'$, y $l''l''$; y $t_0 - t'$ y $t_0 - t''$ las diferencias entre el punto de congelación de l , y de $l'l'$ y $l''l''$.

Luego, pues, los descensos del punto de congelación, son proporcionales a los descensos de las tensiones de vapor, y por ende, a los aumentos del punto de ebullición. Hemos demostrado ya la conexión que liga a estos aumentos y las presiones osmóticas, de modo que por lo expuesto vemos como es posible también substituir en la práctica la determi-

nación de la presión osmótica por la crioscopia.

La misma gráfica de la figura 2, nos permite establecer las relaciones entre los descensos crioscópicos, y los aumentos correspondientes de la presión osmótica. Basta que el eje de las ordenadas nos represente presiones osmóticas en lugar de tensiones de vapor, para lo cual tendríamos que considerar los aumentos de presión osmótica en sentido inverso a los de las tensiones; es decir, en el sentido de la flecha que vá de H' hacia H para las presiones osmóticas, y en sentido inverso, de H hacia H' para las tensiones de vapor.

Se puede demostrar también, como lo ha hecho Van't Hoff, por medio de un razonamiento sencillo, que dos soluciones "isomóticas" de sustancias diferentes tienen la misma tensión de vapor.

Imaginemos un recipiente de forma anular A - fig. 3, teniendo una membrana hemipermeable m . Coloquemos dos soluciones l y l' , de distinta naturaleza, pero de igual concentración molecular. Supongamos ahora que la tensión de sus vapores sea diferente: por ejemplo l mayor l' . Es evidente que se producirá, en virtud de principios físicos conocidos, una verdadera destilación en el sentido indicado por la flecha. Entonces, el líquido condensado en l' aumentará el volumen de esta solución y como consecuencia tendremos una disminución de su concentración, y correlativamente de su presión osmótica.

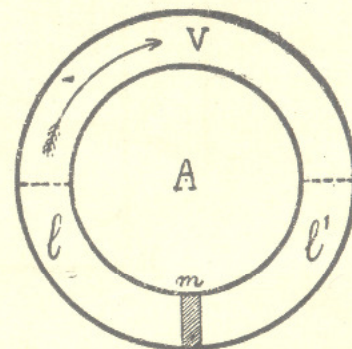


Figura N.º 3

Por el contrario l se concentra y su presión osmótica aumenta proporcionalmente a dicho aumento. No teniendo ahora la misma presión osmótica, tienden al equilibrio, para lo cual debe producirse una corriente osmótica de l' a l, a través de la membrana hemipermeable, y esto hasta que la concentración de las soluciones sea igual, condición necesaria e indispensable para que lo sea también su presión osmótica. Pero entonces otra vez la tensión de vapor de l sería mayor que la de l', y de nuevo comenzaría la destilación y ambos fenómenos, destilación y corriente osmótica se continuarían sin cesar, con lo cual crearíamos un "movimiento perpetuo", cosa que sabemos irrealizable. Luego, pues, a presiones osmóticas iguales deben corresponder, según vemos, iguales tensiones de vapor.

A simple título ilustrativo, señalaré un caso práctico tomado de los estudios hechos por Pfeffer con soluciones de sacarosa.

Operando con una solución de esta sustancia, de concentración de uno de sacarosa por 100 de agua, y siendo la temperatura de 15,5° C, obtuvo una presión osmótica de 0.684. Un gramo de sacarosa disuelto en 100 de agua

a la temperatura referida, nos dá un volumen total de solución, igual a 100'6 c. c.

Para obtener la misma presión osmótica con la cantidad que expresa en gramos el peso molecular de la sacarosa, debemos ob-

tener un volumen total V igual a $\frac{342 \times 100,6}{1}$

o sea 34.405 litros.

Calculando por medio de estos valores la presión que corresponde para la temperatura de 0°C, a un volumen molecular, es decir a un volumen total de 22.400 litros, en los cuales haya disueltos 342 gramos, sea el peso molecular de sacarosa, tendríamos, aplicando la fórmula general de los gases, que la presión

$$\text{sería: } p = 0,684 \times \frac{34,4}{22,4} \times \frac{273}{273 \times 15,5} = 0,99$$

atmósferas, en lugar de 1 que debiera ser, según lo que sabemos. La concordancia en este caso, es pues, completamente satisfactoria.



Los estudiantes de Farmacia queremos que el farmacéutico
esté TAMBIEN en la Farmacia