

Tema 5. DISOLUCIONES**Grupo B. Curso 2023/24****Contenidos**

Concepto de disolución ideal: ley de Raoult.

Estudio termodinámico de las disoluciones ideales.

Disoluciones binarias ideales: diagramas P-x y T-x.

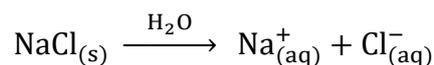
Disoluciones diluidas ideales: ley de Henry.

Propiedades coligativas.

1.- Concepto de disolución ideal. Ley de Raoult.

Una disolución es una mezcla homogénea de sustancias compatibles. El **disolvente** es el componente que facilita la formación de la disolución y, en general, el que está en mayor proporción. El resto de los componentes se denominan **solutos**. Sólo los gases pueden formar disoluciones en cualquier proporción. El **proceso de disolución** implica la ruptura de las fuerzas intermoleculares soluto-soluto y disolvente-disolvente para formar interacciones soluto-disolvente. Además, la variación de entropía siempre es positiva por el proceso de mezcla que supone la formación de la disolución. Si el proceso global es favorable el soluto se disolverá, esto ocurre cuando las fuerzas intermoleculares son comparables. En general **lo similar disuelve a lo similar**. Así, un líquido polar como el agua es un disolvente adecuado para sustancias iónicas o polares.

En una disolución acuosa las moléculas o iones del soluto se rodean de moléculas de agua en un proceso que se conoce como **hidratación**. Este proceso favorece que los electrolitos fuertes se **disocien** completamente en agua al disolverse:



Las disoluciones verdaderas contienen moléculas o iones con diámetros en general menores a 2 nm, son transparente y pueden o no ser coloreadas. No deben confundirse las disoluciones con las emulsiones o suspensiones coloidales, que son mezclas heterogéneas con una fase dispersa en otra y que pueden ser estables como ocurre con la leche o la mayonesa. En general las emulsiones no son transparentes y presentan turbidez por la dispersión de la luz que producen las partículas de tamaño mayor a 100 nm. Por lo tanto, si al preparar una disolución observamos turbidez significa que todavía quedan partículas de soluto sin disolver.

Las disoluciones pueden clasificarse según diferentes criterios. Dependiendo del número de componentes pueden ser binarias (dos componentes), ternarias, etc. Según el estado de agregación del disolvente y de la disolución, se tiene:

Disoluciones sólidas: Las aleaciones son disoluciones sólidas, el acero es una disolución de carbono, níquel y otros elementos en hierro. Dentro de las disoluciones sólidas pueden distinguirse según el estado de agregación del soluto puro: sólido-gas, sólido-líquido y sólido-sólido

Disoluciones líquidas: Pueden ser mezclas de líquidos miscibles o disoluciones de sólidos o gases en líquidos. Por ejemplo, azúcar en agua o dióxido de carbono en agua. Por lo que se pueden distinguir disoluciones: líquido-gas, líquido-líquido y líquido-sólido

Se diferencia entre **disoluciones acuosas** o no acuosas dada la importancia del agua como disolvente. También es importante diferenciar las disoluciones **electrolíticas** y las **no electrolíticas**, dependiendo de que el soluto sea un electrolito y se disocie en iones como el NaCl en agua, o no se disocie como el azúcar (sacarosa) en agua. La presencia de iones permite que la disolución conduzca la corriente eléctrica y que se desvíen más de la idealidad al ser las fuerzas intermoleculares entre iones más intensas. Cuando la ionización es completa el soluto es un **electrolito fuerte** (como NaCl y HCl), y cuando es parcial, un **electrolito débil** (como el ácido acético).

Disoluciones gaseosas: Todos los gases son miscibles y forman disoluciones cuando se mezclan puesto que el factor determinante es el entrópico al ser las fuerzas intermoleculares muy pequeñas. Las disoluciones gaseosas solo se pueden obtener por la mezcla de gases, por lo que son disoluciones gas-gas. La mezcla gaseosa más conocida es el aire, que contiene principalmente N₂ (78%) y O₂ (21%), representando el 99% del total de materia. El 1% restante está compuesto de un 0.93% de gases inertes (como Ar y Ne), vapor de agua (variable), CO₂, O₃ e H₂.

Tabla 1. Ejemplos de disoluciones clasificadas según el estado del disolvente y el soluto.

Disolvente	Soluto	Ejemplo
gas	gas	aire
líquido	gas	oxígeno en agua
líquido	líquido	alcohol en agua
líquido	sólido	sal en agua, agua de mar
sólido	gas	H ₂ en Pt
sólido	líquido	Hg en Ag, amalgama dental
sólido	sólido	Ag y Cu en Au, oro joyería

Medidas de concentración

La composición de las disoluciones puede expresarse de diferentes formas según la cantidad de cada componente y el uso que se requiera. Las medidas más utilizadas son:

$$\text{Porcentaje de A} \quad A\% = \frac{\text{masa de A}}{\text{masa total}} \times 100$$

$$\text{Fracción molar de A} \quad \chi_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{moles totales}}$$

$$\text{Molaridad de A} \quad C_A = [A] = \frac{\text{moles de A}}{\text{Volumen (litros) de la disolución}}$$

$$\text{Molalidad de A} \quad m_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{Masa (kg) de disolvente}}$$

Para componentes en pequeña concentración suelen utilizarse unidades que son variaciones de las anteriores. Por ejemplo, una variación del porcentaje es:

$$\text{partes por millón de A} \quad \text{ppm A} = \frac{\text{masa de A}}{\text{masa total}} \times 10^6$$

Y una variación de la fracción molar utilizada en gases es:

$$\text{partes por millón en volumen de A} \quad \text{ppmv A} = \frac{\text{volumen de A}}{\text{volumen total}} \times 10^6$$

donde se considera que los gases son ideales y hay una relación proporcional entre moles y volumen.

Para disoluciones donde todos los solutos tienen una importancia similar se suele utilizar el porcentaje en masa o la fracción molar. Para solutos en disolución la molaridad o la molalidad, y para las sustancias que se encuentran en concentración muy pequeña las ppm o ppb tanto en peso como en moles (o volumen). Por ejemplo, la atmósfera seca de la Tierra está compuesta por: 78.1% de N₂, 21.09% de O₂ y 0.9% de Ar, todos en %v/v. Además, tiene sobre 400 ppmv de CO₂, 18.2 ppmv de Ne y otros gases en menor cantidad. El agua de mar de media contiene 96.5 % de agua y 3.5 % (% m/m) de sales minerales lo que supone una salinidad del 35 por mil (o g/Kg). Entre los iones disueltos destacan el Cl⁻ con una concentración 0.55 M. En el agua de mar hay también muchas sustancias a nivel de trazas como oxígeno disuelto sobre 3 ppm (mg/Kg) o hierro sobre 2 ppb (μg/Kg). Finalmente, una moneda de 20 céntimos de euro se fabrica con una aleación conocida como “oro nórdico” que contiene un 88% de Cu, 5% de Al, 5% de Zn y 2% de Sn en peso.

Tabla 2 Disoluciones comunes con sus composiciones en las unidades utilizadas usualmente.

Disolución	Composición
Aire	78.1% de N ₂ , 21.09% de O ₂ y 0.9% de Ar, %v/v, CO ₂ 400 ppmv,
Agua de mar	96.5 % de agua, 3.5 % sales (m/m) (Cl ⁻ 0.55 M)
Aleación “oro nórdico”	88% de Cu, 5% de Al, 5% de Zn y 2% de Sn en peso.
Alcohol al 70%	70 % etanol (v/v) y 30 % agua (v/v)

Problema 1. El benceno y el tolueno tienen densidades de 0.876 g/mL y 0.867 g/mL respectivamente y si preparamos una disolución de 100 mL con 40 mL de benceno y 60 mL de tolueno calcular los porcentajes v/v y m/m, las ppm (μg/g), las fracciones molares, las concentraciones molares y la molalidad del benceno. M(C₆H₆)= 78.1, M(C₆H₅CH₃)=92.1

$$\% \text{ benceno(v/v)} = \frac{40}{100} \times 100 = 40 \% \quad \% \text{ tolueno(v/v)} = \frac{60}{100} \times 100 = 60 \%$$

$$m_{\text{ben}} = 40 \text{ mL} \times 0.876 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 35.04 \text{ g} \quad m_{\text{ben}} = 60 \text{ mL} \times 0.867 \frac{\text{g}}{\text{mL}} = 52.02 \text{ g}$$

$$m_{\text{dis}} = 35.04 + 52.02 = 87.06 \text{ g}$$

$$\% \text{ benceno(m/m)} = \frac{35.04}{87.06} \times 100 = 40.2 \% \quad \% \text{ tolueno(m/m)} = \frac{52.02}{87.06} \times 100 = 59.8 \%$$

$$\text{ppm}_{\text{ben}} = \frac{35.04}{87.06} \times 10^6 = 402000 \mu\text{g/g} \quad \text{ppm}_{\text{ben}} = \frac{52.02}{87.06} \times 10^6 = 598000 \mu\text{g/g}$$

$$\begin{aligned}
 n_{\text{ben}} &= \frac{35.04}{78.1} = 0.4487 \text{ moles} & n_{\text{tol}} &= \frac{52.02}{92.1} = 0.5648 \text{ moles} \\
 n_{\text{dis}} &= 0.4487 + 0.5648 = 1.0135 \text{ moles} \\
 \chi_{\text{ben}} &= \frac{0.4487}{1.0135} = 0.4427 & \chi_{\text{tol}} &= \frac{0.5648}{1.0135} = 0.5573 \\
 C_{\text{ben}} &= \frac{0.4487}{0.1} = 4.487 \text{ mol/L} & C_{\text{tol}} &= \frac{0.5648}{0.1} = 5.648 \text{ mol/L} \\
 m_{\text{ben}} &= \frac{0.4487}{52.02 \times 10^{-3}} = 8.626 \frac{\text{mol}}{\text{Kg disolvente}}
 \end{aligned}$$

Ley de Raoult

El modelo de disolución ideal es la mezcla de gases perfectos, donde no hay fuerzas intermoleculares, las partículas de ambos gases carecen de volumen y se comportan de igual forma, por ello, la presión total es la suma de las presiones parciales. Para una mezcla binaria:

$$P = P_1 + P_2 = (n_1 + n_2) \frac{RT}{V}$$

Para cada gas:

$$P_i = n_i \frac{RT}{V} = \frac{n_i}{n} n \frac{RT}{V} = \chi_i P$$

Donde χ_i y P_i son la fracción molar y la presión parcial del gas i , y P la presión total de la mezcla de gases.

En el caso de líquidos, una disolución se comporta **de forma ideal** cuando sus componentes son tan semejantes que experimentan las mismas fuerzas intermoleculares y ocupan el mismo volumen molar. El comportamiento ideal, es un límite al cual se acercan muchos sistemas en determinadas condiciones experimentales. Además, las ecuaciones obtenidas para sistemas ideales sirven de referencia para el estudio de los sistemas reales. Dada la igualdad de comportamiento de los componentes de una disolución ideal, la presión parcial de cada gas en el vapor es proporcional a la fracción molar en el líquido. Esta es la **Ley de Raoult**:

$$P_i = \chi_i^L \times P_i^*$$

De forma que cuando el líquido es puro su fracción molar es $\chi_i^L=1$, la presión del gas será su presión de vapor puro, P_i^* .

Problema 2. Calcular las presiones parciales de la disolución del problema 1 si las presiones de vapor del benceno y tolueno puros a 25 °C son 95.1 y 28.4 mmHg respectivamente. Determina las fracciones molares en el vapor

En el problema 1 se calcularon las fracciones molares de ambos componentes:

$$\chi_{\text{ben}} = 0.4427 \quad \chi_{\text{tol}} = 0.5573$$

Por lo tanto, aplicando la ley de Raoult:

$$P_{\text{ben}} = \chi_{\text{ben}}^L \times P_{\text{ben}}^* = 0.4427 \times 95.1 = 42.1 \text{ mmHg} \equiv \frac{42.1}{750} = 0.0561 \text{ bar}$$

$$P_{\text{tol}} = \chi_{\text{tol}}^L \times P_{\text{tol}}^* = 0.5573 \times 28.4 = 15.8 \text{ mmHg} \equiv \frac{15.8}{750} = 0.0211 \text{ bar}$$

En el vapor tendremos:

$$\chi_{\text{ben}}^V = \frac{n_{\text{ben}}^V}{n_{\text{ben}}^V + n_{\text{tol}}^V} = \frac{P_{\text{ben}}}{P_{\text{ben}} + P_{\text{tol}}} = \frac{0.0561}{0.0561 + 0.0211} = 0.7267$$

$$\chi_{\text{tol}}^{\text{V}} = \frac{P_{\text{tol}}}{P_{\text{ben}} + P_{\text{tol}}} = \frac{0.0211}{0.0561 + 0.0211} = 0.2733$$

Puesto que son disoluciones de dos componentes:

$$\chi_{\text{ben}}^{\text{L}} + \chi_{\text{tol}}^{\text{L}} = 0.4427 + 0.5573 = 1$$

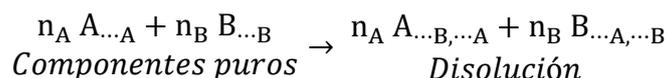
$$\chi_{\text{ben}}^{\text{V}} + \chi_{\text{tol}}^{\text{V}} = 0.7267 + 0.2733 = 1$$

Vemos que la composición de la fase líquida y la fase vapor son diferentes.

Problema 3: A 25 °C la presión de vapor del hexano es de 150 mm Hg y la del ciclohexano 97 mm Hg: a) Calcular la presión de vapor de ambos componentes en una disolución que contiene una fracción molar de hexano del 40%, suponiendo comportamiento ideal. b) Determinar la fracción molar del ciclohexano en la fase vapor

2. Estudio termodinámico de las disoluciones ideales.

Supongamos la mezcla de dos líquidos en equilibrio con sus vapores y que inicialmente están separados. El proceso de mezcla de n_A moles del compuesto A con n_B moles del compuesto B puede expresarse de forma esquemática como:



Donde las líneas de puntos indican las fuerzas intermoleculares que experimenta cada componente. Vemos que los compuestos puros solo experimentan fuerzas intermoleculares entre ellos mismos, mientras que en la disolución además de estas interacciones, aparecen fuerzas intermoleculares entre los componentes mezclados. Al igual que en una reacción química, se define la variación de las variables termodinámicas de la mezcla como la diferencia entre el valor en la disolución (productos) y el valor de los componentes puros (reactivos). Por ejemplo, para el volumen de mezcla:

$$\Delta V_M = \sum n_i (V_i - V_i^*)$$

Donde V_i es el volumen molar del compuesto en la disolución y V_i^* el volumen molar del compuesto puro a la misma T y P que la mezcla. En una **disolución ideal**, las **fuerzas intermoleculares son iguales** para todos los compuestos, la energía de atracción no varía y el volumen molar tampoco, por lo que $\Delta V_M = 0$. Además, como la energía de las interacciones son iguales en los compuestos puros y en la disolución también tendremos que $\Delta U_M = 0$ y $\Delta H_M = 0$ (el número de interacciones que se forman en los productos y su energía es igual a las que se rompen en los reactivos). Como la mezcla aumenta el número de estados posibles, la entropía de mezcla será positiva, $\Delta S_M > 0$, por lo tanto, $\Delta G_M < 0$. Muchas mezclas de compuestos de polaridad similar como hidrocarburos se ajustan o se acercan a esta descripción. Por ejemplo: pentano (C_5H_{12}) y hexano (C_6H_{14}), o benceno y tolueno.

$$\Delta H_M = 0$$

$$\Delta S_M > 0$$

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M = -T\Delta S_M < 0$$

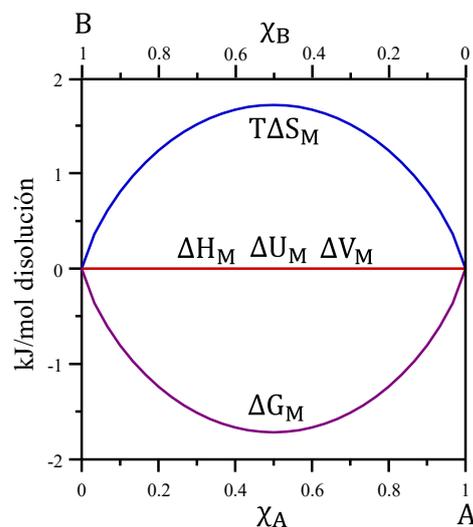


Figura 1. Variación de las magnitudes de mezcla para una disolución ideal de dos compuestos.

Cuando aparecen **fuerzas intermoleculares diferentes**, la entalpía de mezcla será negativa si las fuerzas entre A y B son mayores que entre las especies puras o positiva si son menores. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de cada tipo de disolución.

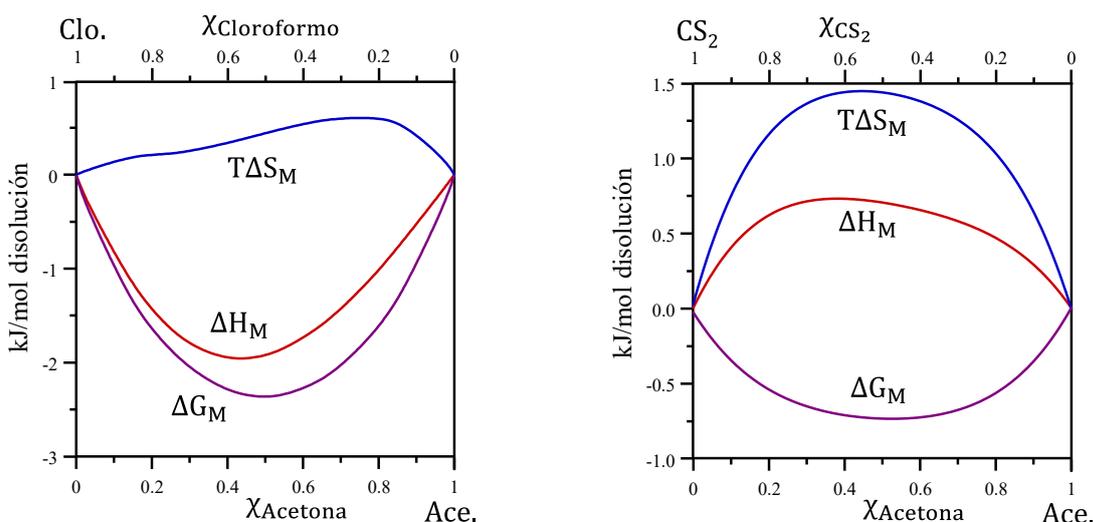


Figura 2. Funciones de mezcla para las disoluciones de acetona-cloroformo y acetona-disulfuro de carbono. Con fines comparativos en una disolución ideal el mínimo de ΔG_M es -1.7 kJ/mol (apéndice I) y ΔH_M es cero.

La mezcla de **cloroformo y acetona**, dos sustancias polares, da lugar a una disolución con mayores fuerzas intermoleculares en la disolución y la ΔH_M es muy negativa debido a la interacción entre el H del cloroformo y el O de la acetona. La entropía es positiva, pero menos que la disolución ideal porque el cloroformo y la acetona forman dímeros bastante estables. En conjunto, la disolución de acetona y cloroformo tiene una energía libre de mezcla más favorable que la ideal debido al alto valor negativo de la entalpía de mezcla. En la disolución de **acetona y disulfuro de carbono** la entalpía de mezcla es positiva pues las fuerzas intermoleculares en la mezcla son menores que en los compuestos puros debido a que la acetona es más polar que

el disulfuro. En este caso la ΔG_M es menos negativa que la ideal y la disolución se produce por el efecto entrópico de mezcla. Si ΔG_M llegase a ser positiva la disolución no se formaría y los líquidos serían inmiscibles como ocurre con la acetona y el octano. En estos casos se establece el concepto de **solubilidad** molar que es el número máximo de moles de soluto que puede disolver un litro de disolvente. Cuando se alcanza la solubilidad se dice que la disolución está saturada. La solubilidad también puede darse en otras unidades como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Solubilidades (s) de algunos disolventes líquidos en agua (% m/m) a 25 °C

Compuesto	s %		Compuesto	s %	
Acetona	100	soluble	Acetato de etilo	8.7	parcialmente
Acetonitrilo	100	soluble	n-Butanol	0.43	insoluble
Etanol	100	soluble	Tolueno	0.051	insoluble
Metil etil cetona	24	Parcialmente	Hexano	0.001	insoluble

El agua es un disolvente polar y las sustancias más polares son más solubles que las menos polares que pueden llegar a ser insolubles confirmando la regla de que “lo semejante disuelve a lo semejante”. Así, los sólidos iónicos como NaCl se disolverán en un disolvente polar como el agua, mientras que los sólidos no polares como el colesterol, se disolverán en disolventes orgánicos no polares como el CCl₄. Por la misma razón, el aceite no se disuelve en agua pues sus fuerzas intermoleculares son muy distintas.

Problema 4: A 20 °C la presión de vapor de un compuesto A es 290 mmHg y la de un compuesto B de 160 mmHg. Una disolución de A y B en que la fracción molar de A es 0.7 tiene una presión de vapor de 199 mmHg. ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas? Justifica las respuestas:

- Los compuestos A y B obedecen la ley de Raoult en la disolución indicada.
- Cuando mezclamos A y B a presión constante y 20 °C se liberará calor.
- Las fuerzas de atracción entre una molécula de A y otra de B serán menores que entre dos moléculas del mismo tipo.

3. Disoluciones binarias ideales. Diagramas P-x y T-x.

Estudiamos la disolución formada por dos componentes A y B que siguen la ley de Raoult. La composición de la disolución se mide con la fracción molar de cada componente en el líquido:

$$\chi_A^L = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \chi_B^L = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \chi_A^L + \chi_B^L = 1$$

Las presiones parciales de acuerdo con la ley de Raoult serán:

$$P_A = \chi_A^L P_A^* \quad P_B = \chi_B^L P_B^* = (1 - \chi_A^L) P_B^*$$

Y la presión total será:

$$P_{\text{tot}} = P_A + P_B = \chi_A^L P_A^* + \chi_B^L P_B^* = \chi_A^L P_A^* + (1 - \chi_A^L) P_B^* = \chi_A^L (P_A^* - P_B^*) + P_B^*$$

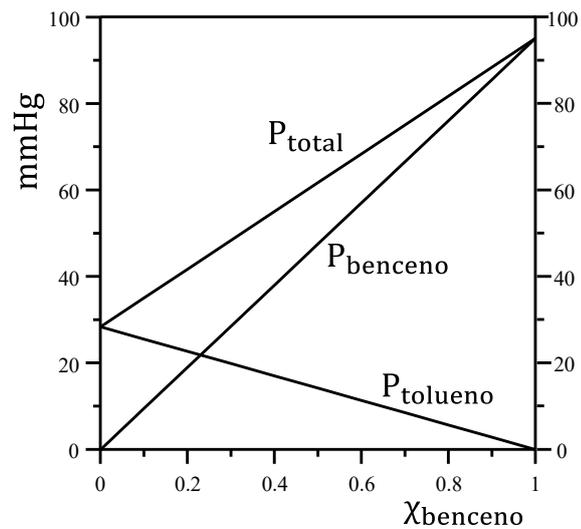
Por lo tanto, podemos representar tres líneas en función de la fracción molar de A. Para la disolución de benceno y tolueno a 25 °C:

$$P_{\text{benceno}} = 95.1 \times \chi_{\text{ben}}^L$$

$$P_{\text{tolueno}} = 28.4 \times (1 - \chi_{\text{ben}}^L)$$

$$P_{\text{total}} = 66.7 \times \chi_{\text{ben}}^L + 28.4$$

Figura 3. Diagrama P-x de la disolución benceno-tolueno.



La composición de la fase vapor no es igual a la de la fase líquida, sino que es más concentrada en el componente más volátil. Este hecho se ha empleado desde la antigüedad para la destilación de bebidas alcohólicas o para separar esencias de plantas aromáticas. Para estudiar este proceso, en primer lugar, se calcula la fracción molar del compuesto A en el vapor:

$$\chi_A^V = \frac{P_A}{P_A + P_B} = \frac{\chi_A^L P_A^*}{P_{\text{tot}}}$$

Se quiere conocer como varía la presión total en función de la fracción molar en el vapor, para ello, despejamos χ_A^L :

$$\chi_A^L = \frac{\chi_A^V P_{\text{tot}}}{P_A^*}$$

Sustituyendo en la ecuación obtenida anteriormente para la presión total en función de la fracción molar en el líquido:

$$P_{\text{tot}} = \frac{\chi_A^V P_{\text{tot}}}{P_A^*} (P_A^* - P_B^*) + P_B^*$$

Y operando:

$$P_{\text{tot}} P_A^* - \chi_A^V P_{\text{tot}} (P_A^* - P_B^*) = P_B^* P_A^*$$

Finalmente:

$$P_{\text{tot}} = \frac{P_B^* P_A^*}{P_A^* - \chi_A^V (P_A^* - P_B^*)}$$

En la figura 4 se muestran las curvas de presión total en función de las fracciones molares en el líquido y en el vapor, para la mezcla benceno-tolueno.

$$P_{\text{total}} = 66.7 \times \chi_{\text{ben}}^{\text{L}} + 28.4 \quad (\text{línea azul})$$

$$P_{\text{tot}} = \frac{28.4 \times 95.1}{95.1 - \chi_{\text{ben}}^{\text{V}} \times 66.7} \quad (\text{línea roja})$$

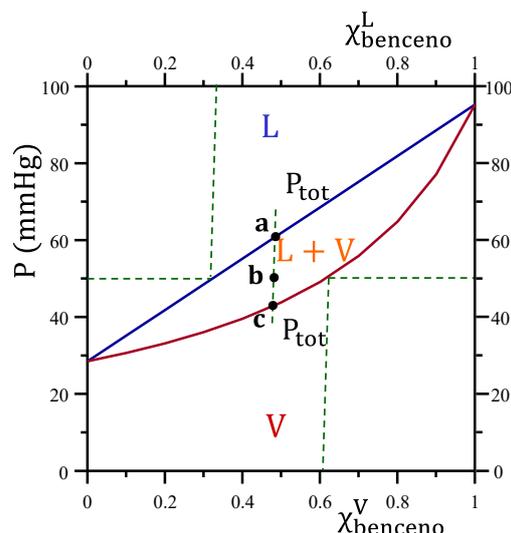


Figura 4. Diagrama de fases de la mezcla benceno-tolueno en función de la composición.

Por ejemplo, supongamos un cilindro de volumen variable con una pequeña cantidad de una disolución de benceno y tolueno con fracción molar 0.5 en ambos. En la figura 4, la zona por encima de la línea superior de equilibrio es la zona de la fase líquida pues la presión es superior a la de su presión de vapor y por lo tanto no hay volumen de gas. Si aumentamos un poco el volumen se inicia el equilibrio liquido-vapor y nos situaremos en la línea superior (punto a en la línea azul) con una presión total de vapor de 61.8 mmHg y una composición de la fase vapor de 0.77 en benceno que es el punto de corte de la línea roja a esa presión. Si aumentamos el volumen baja la presión, el benceno se evapora en mayor proporción y entre las dos líneas coexisten el líquido y el vapor en equilibrio con una composición indicada por cada línea. Por ejemplo, si la presión es 50 mmHg, el líquido tendrá una fracción molar de 0.32 de benceno y el vapor alcanzará una composición de 0.61 en benceno (punto b). Si seguimos aumentando el volumen de gas y disminuyendo la presión el líquido seguirá evaporándose hasta que se corta la línea inferior (punto c) a una presión total de 43.7 mmHg y una composición del vapor de 0.5 de benceno, lo que indica que todo el líquido se ha evaporado, pues la composición del vapor es igual a la que tenía inicialmente el líquido. Es interesante observar que la composición de la última porción de líquido antes de evaporarse en el punto c será de 0.23 en benceno (punto de corte de la línea azul a 43.7 mmHg). Si seguimos aumentando el volumen simplemente disminuye la presión de una mezcla de gases con composición igual a la que inicialmente tenía el líquido.

Problema 5: A 25 °C la presión de vapor del benceno es de 95.1 mmHg y del tolueno 28.4 mmHg y la presión de vapor total en equilibrio con una disolución de benceno y tolueno es de 50 mmHg (punto b de la figura 4). Determinar las fracciones molares de benceno y tolueno en la disolución y en el vapor.

$$P_{\text{tot}} = \chi_{\text{ben}}^{\text{L}} (P_{\text{ben}}^* - P_{\text{tolu}}^*) + P_{\text{tolu}}^* = \chi_{\text{ben}}^{\text{L}} (95.1 - 28.4) + 28.4 = 66.7 \times \chi_{\text{ben}}^{\text{L}} + 28.4$$

$$\chi_{\text{ben}}^{\text{L}} = \frac{P_{\text{tot}} - 28.4}{66.7} = \frac{50 - 28.4}{66.7} = 0.32$$

$$\chi_{\text{ben}}^{\text{V}} = \frac{\chi_{\text{ben}}^{\text{L}} P_{\text{ben}}^*}{P_{\text{tot}}} = \frac{0.32 \times 95.1}{50} = 0.61$$

Puesto que la composición del vapor es más concentrada en el componente más volátil, es posible utilizar el cambio de fase como un procedimiento para separar los componentes de una disolución si su volatilidad es suficientemente diferente. Para ello, interesa estudiar las **curvas T-x** que muestran el comportamiento de la disolución con la temperatura en el punto de ebullición, cuando la presión de vapor total iguala a la externa. Como hemos visto antes, si se cumple la ley de Raoult:

$$P_{\text{tot}}(T) = P_A(T) + P_B(T) = \chi_A^L P_A^*(T) + (1 - \chi_A^L) P_B^*(T) = P_{\text{ext}}$$

Esta ecuación define la **curva de ebullición** o punto de burbuja (T_{ebu}, χ_A^L , curva inferior de la figura 5) y nos permite conocer χ_A^L a una T sabiendo las presiones de vapor de los componentes puros a esa temperatura. La temperatura de ebullición de la mezcla debe de estar entre las temperaturas de ebullición de ambos componentes pues si es inferior la disolución no hierve. También es interesante conocer la composición del vapor (T, χ_A^V), como vimos antes:

$$\chi_A^V = \chi_A^L \frac{P_A^*(T)}{P_{\text{ext}}}$$

Esta es la **curva de condensación** del vapor o punto de rocío (curva superior en la figura 5). Para disoluciones ideales, las presiones de vapor con la temperatura pueden obtenerse con la ecuación de Clausius-Clapeyron o la de Antoine. Representando ambas curvas se obtiene el diagrama T-x. En la figura 5 se muestra este diagrama para una disolución de benceno y tolueno. La curva inferior indica la composición del líquido y la superior la del vapor.

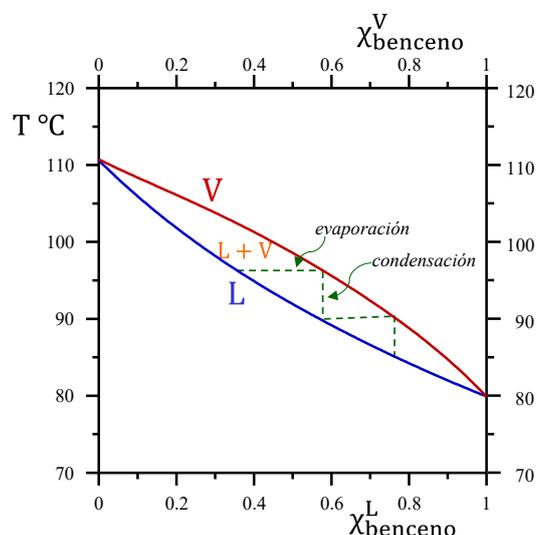


Figura 5. Diagrama T-x de la disolución benceno-tolueno a presión externa de 1 atm.

En este diagrama, la temperatura más alta es igual a la temperatura de ebullición normal del tolueno (110.6 °C) cuando el líquido es tolueno puro ($\chi_{\text{benceno}}^L=0$) y la más baja es 80.1 °C, la del benceno cuando no hay tolueno ($\chi_{\text{benceno}}^L=1$). Si partimos de una disolución con fracción molar de 0.5 en ambos componentes y aumentamos la temperatura, el líquido no hervirá hasta alcanzar la curva inferior sobre 92°C, entre ambas curvas la disolución está en ebullición y la temperatura aumenta conforme el líquido se hace más rico en tolueno, el componente menos volátil, hasta que alcanza la línea roja cuando se haya evaporado todo el líquido y el vapor tenga una composición idéntica a la del líquido inicial. Durante la ebullición, entre ambas líneas, el vapor es proporcionalmente más rico en el componente más volátil y el líquido en el menos volátil. Por ello, si se realizan diferentes ciclos de evaporación a temperatura fija, línea discontinua horizontal, y condensación a composición fija, línea discontinua vertical, se obtienen disoluciones cada vez más ricas en el componente más volátil. De esta forma, al final puede obtenerse este componente puro. Este proceso se conoce con **destilación fraccionada** y se realiza de forma continua en columnas compuesta de diferentes pisos (platos) con orificios

y otros dispositivos para que pase el vapor que asciende y se enfríe y el líquido que desciende se caliente, lo que facilita el intercambio de calor y de masa. En el laboratorio puede utilizarse una columna rellena de esferas de vidrio o con platos de vidrio que faciliten la condensación del líquido menos volátil y la ascensión del vapor más volátil. Se producen así numerosas etapas de evaporación–condensación. Con la altura, el vapor se enriquece con el componente más volátil que alcanza la parte superior y es enfriado en un condensador y recogido en un colector de fracciones. Conforme la composición del líquido en la base se concentra de componente menos volátil, la temperatura de ebullición aumenta, de esta forma puede controlarse el proceso completo. La destilación fraccionada es muy utilizada en los laboratorios y plantas químicas para purificar líquidos y en las refinerías para separar los componentes o fracciones deseadas del petróleo crudo.

Problema 6: La temperatura de ebullición normal del hexano es 341.9 K y su entalpía de vaporización 28.9 kJ/mol, para el octano los datos son 398.7 K y 34.41 kJ/mol respectivamente: a) Suponiendo que se comporta como ideal, determinar la temperatura de ebullición de una disolución que tiene una fracción molar 0.6 en hexano. b) Determinar la composición de una disolución que hierve a 380 K y la composición del vapor en equilibrio.

a) Para las presiones de vapor utilizaremos la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\ln \frac{P_H^*(T)}{1} = -\frac{28900}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{341.9} \right) = -\frac{3476}{T} + 10.167$$

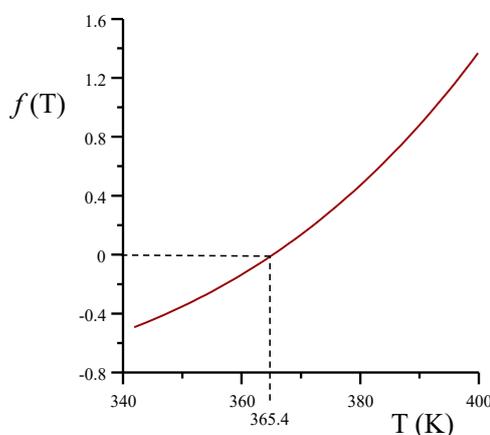
$$\ln \frac{P_O^*(T)}{1} = -\frac{34410}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{398.7} \right) = -\frac{4139}{T} + 10.381$$

Tenemos que resolver la ecuación no lineal:

$$f(T) = P_{\text{tot}}(T) - P_{\text{ext}} = \chi_H^l P_H^*(T) + \chi_O^l P_O^*(T) - 1 = 0$$

$$f(T) = 0.6 \times e^{-\frac{3476}{T} + 10.167} + 0.4 \times e^{-\frac{4139}{T} + 10.381} - 1 = 0$$

Puede realizarse calculando $f(T)$ a varias temperaturas entre las de ebullición de ambos compuestos y viendo la temperatura a la que $f(T)=0$, como se ve en la figura. En este caso, $T=365.4$ K



b) Obtener la composición es más sencillo:

$$P_H^*(380) = e^{-\frac{3476}{380} + 10.167} = 2.77 \text{ atm}$$

$$P_O^*(380) = e^{-\frac{4139}{380} + 10.381} = 0.60 \text{ atm}$$

$$P_{\text{tot}}(T) = \chi_H^l \times 2.77 + (1 - \chi_H^l) \times 0.60 = 1$$

Despejando:

$$\chi_H^l = \frac{1 - 0.60}{2.77 - 0.60} = \frac{0.40}{2.17} = 0.18 \quad \chi_O^l = 1 - 0.18 = 0.82$$

Y el vapor:

$$\chi_H^v = \chi_H^l \frac{P_H^*(T)}{P_{\text{ext}}} = 0.18 \times \frac{2.77}{1} = 0.50 \quad \chi_O^v = 1 - 0.50 = 0.50$$

Disoluciones reales

En las disoluciones reales la aparición de fuerzas intermoleculares modifica la presión de vapor esperada por la ley de Raoult. Si la presión de vapor de una mezcla es menor a la esperada se dice que hay una desviación negativa. Las desviaciones negativas de la ley de Raoult surgen

cuando las fuerzas entre las partículas en la mezcla son más fuertes que las fuerzas entre las partículas en los líquidos puros. De forma que las sustancias están más retenidas en la disolución que en el líquido puro por lo que su presión de vapor parcial es menor a la esperada. La desviación es positiva cuando ocurre lo contrario y las fuerzas en la disolución son menores que en los líquidos puros dando lugar a presiones superiores a las esperadas en una disolución ideal. En la Figura 6 se muestran las curvas de presión de vapor-composición para las disoluciones de acetona-cloroformo y acetona-disulfuro de carbono. La disolución de cloroformo-acetona muestra una desviación negativa de la ley de Raoult como cabía esperar de sus funciones termodinámicas de mezcla vistas anteriormente. Por el contrario, la disolución de acetona y disulfuro de carbono muestra una desviación positiva de la ley de Raoult explicada por la entalpía de mezcla positiva.

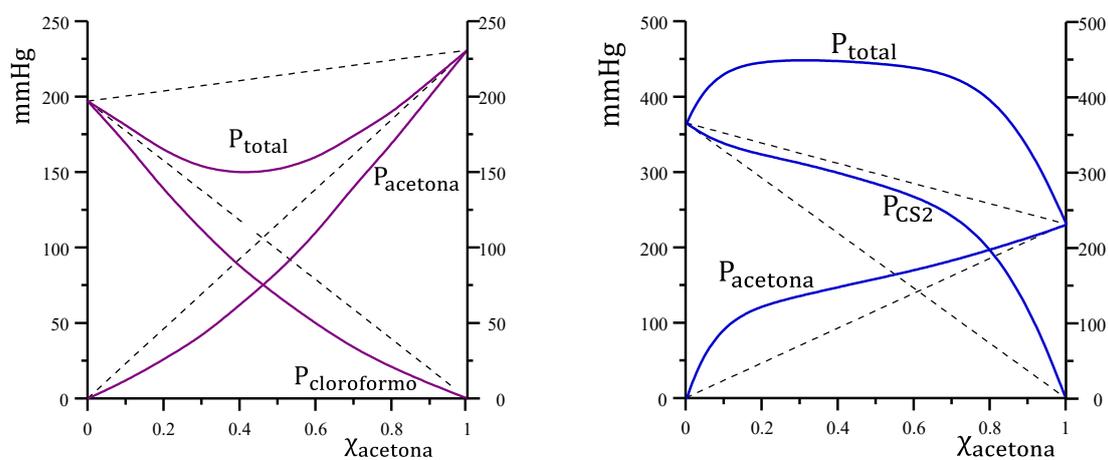


Figura 6. Diagramas P-x para las disoluciones de acetona y cloroformo y acetona y disulfuro de carbono.

Cuando la desviación de la ley de Raoult es suficientemente grande, la curva T-x presenta un máximo, si la desviación es negativa, o un mínimo si la desviación es positiva como se muestra en la Figura 7.

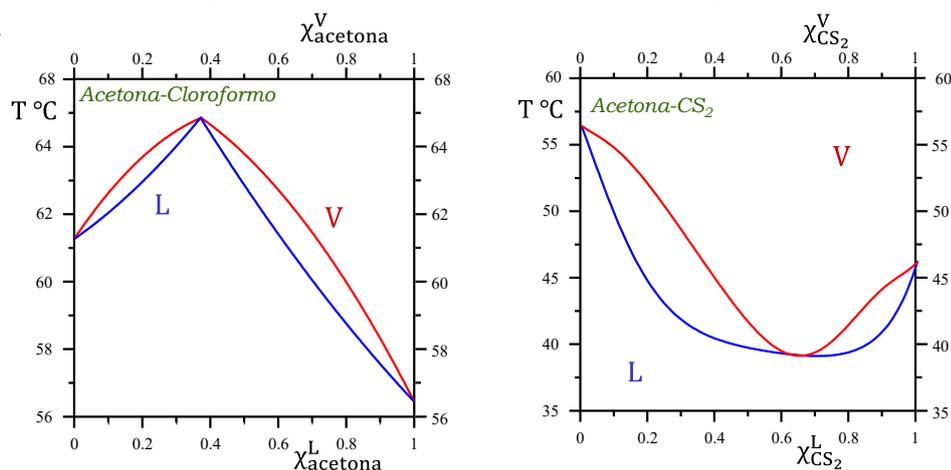


Figura 7. Diagramas T-x para las disoluciones de acetona y cloroformo y acetona y disulfuro de carbono.

Cuando la desviación es negativa la temperatura de ebullición alcanza un máximo superior a la de ambos componentes, pues es necesaria mayor energía para separar las moléculas más cohesionadas en la disolución. Lo contrario ocurre en las mezclas con desviación positiva que

muestran un mínimo en la curva pues es necesaria menos energía para liberar las moléculas de la disolución que de los componentes puros. En ambos casos, durante la destilación cuando se llega al máximo o al mínimo se forma un **azeótropo** que es una disolución que posee la misma composición en el líquido y en el vapor lo que hace que la separación no continúe. La disolución de acetona y cloroformo forma el azeótropo a una fracción molar de 0.35 en acetona y una temperatura de ebullición de 64.7 °C. En el caso de la disolución acetona-CS₂ la temperatura en el azeótropo es de 39.3 °C a una fracción molar de 0.39 para la acetona. Un azeótropo común es la disolución de etanol al 95.6% en masa (fracción molar 0.894) que hierve a 78.4 °C a 1 atm. La mayor parte del etanol utilizado en el laboratorio o industria tiene esta composición. La composición del azeótropo depende de la presión externa, así el azeótropo de etanol-agua se hace más rico en etanol al disminuir la presión externa.

4. Disoluciones diluidas ideales. Ley de Henry.

Como se observa en la Figura el componente mayoritario se acerca a la línea ideal y, por lo tanto, tiende a cumplir la ley de Raoult cuando su fracción molar se aproxima a uno. Por otra parte, cuando su fracción molar tiende a cero el alejamiento de la ley de Raoult es grande, pero sí muestra un comportamiento lineal. Este comportamiento se explica considerando que las fuerzas intermoleculares del disolvente, al ser mayoritario, serán debidas a interacciones consigo mismo principalmente y se comportará de forma más cercana a la ideal, mientras el soluto interactúa principalmente con el disolvente mostrando un comportamiento diferente al ideal. Por ello, en disoluciones de solutos poco concentrados, el disolvente se comporta idealmente y cumple la ley de Raoult y el soluto se comporta linealmente y cumple la **ley de Henry**. Estas disoluciones se conocen como **disoluciones diluidas ideales** y se caracterizan por dos leyes, la ley de Raoult para el disolvente y la ley de Henry para el soluto:

$$\text{Ley de Raoult para el disolvente:} \quad P_D = \chi_D^L P_D^*$$

$$\text{Ley de Henry para el soluto:} \quad P_S = K_H \chi_S^L \quad K_H \equiv \text{bar (atm)}$$

Donde K_H se conoce como **constante de Henry**.

La ley de Henry es importante en el estudio de la solubilidad de gases en líquidos.

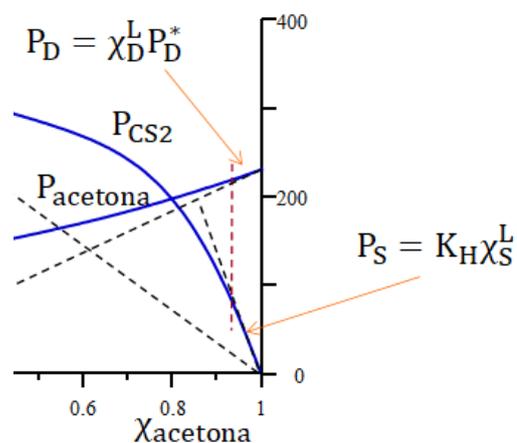


Figura 8. Zona de validez de la ley de Henry en una disolución de acetona como disolvente y CS₂ como soluto.

En química atmosférica suele expresarse la ley de Henry para obtener directamente la solubilidad molar del gas:



En esta ecuación, H_S coincide con la constante del equilibrio gas-disolución y suele darse en diferentes unidades ($\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$; $\text{mol/L/bar} \dots$) En la Tabla 3 se muestran los valores para diferentes gases.

Tabla 4. Constante de Henry K_H (bar) y H_S ($\text{mol L}^{-1} \text{bar}^{-1}$) para varios gases a 25 °C.

Compuesto	K_H	H_S	Compuesto	K_H	H_S
Oxígeno	43000	0.0013	NH ₃	0.941	59
Nitrógeno	91000	0.00064	SO ₂	42.7	1.3
Ar	40000	0.0014	HCl	0.037	1500
CO ₂	1600	0.033	CH ₄	40000	0.0014

Problema7: La constante de Henry H_S del amoníaco vale $59 \text{ mol L}^{-1} \text{bar}^{-1}$. Determina el valor de K_H en atm. Suponer que la densidad del agua es 1.0 g/mL .

Podemos comparar ambas ecuaciones:

$$P_S = K_H \chi_S^L$$

$$C_S = H_S P_S$$

Sustituyendo tendremos:

$$C_S = H_S K_H \chi_S^L$$

Luego:

$$K_H = \frac{C_S}{H_S \chi_S^L} = \frac{n_S/V_{dis}}{H_S n_S/n_{tot}}$$

Donde si suponemos un litro de disolución:

$$K_H = \frac{n_{tot}}{H_S}$$

Si suponemos que los moles totales son los del disolvente, esto es el soluto solo sustituye moles de disolvente en la disolución final y considerando que 1 litro pesa 1 kg:

$$n_{tot} = \frac{1000}{18.02} = 55.49 \text{ mol/L}$$

Por lo tanto:

$$K_H = \frac{55.49 \text{ mol L}^{-1}}{59 \text{ mol L}^{-1} \text{bar}^{-1}} = 0.941 \text{ bar}$$

La solubilidad de la mayoría de los gases en agua disminuye al aumentar la temperatura. Esto no ocurre con otros disolventes donde la solubilidad puede aumentar o disminuir con la temperatura.

Problema 8: La constante de Henry para el oxígeno es 43000 bar. Determinar la concentración de oxígeno en el agua natural considerando que la presión parcial de oxígeno en la atmosfera es 0.212 bar.

A partir de la ley de Henry:

$$\chi_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{K_H} = \frac{0.212}{43000} = 4.93 \times 10^{-6}$$

Considerando un litro de disolución y que los moles totales son los del disolvente:

$$n_{tot} = \frac{1000}{18.02} = 55.49 \text{ mol/L}$$

Finalmente, los moles de oxígeno en un litro de disolución, esto es su concentración será:

$$C_{O_2} = n_{O_2}(1 L) = \chi_{O_2} \times n_{tot}(1 L) = 4.93 \times 10^{-6} \times 55.49 = 2.74 \times 10^{-4} \text{ mol/}$$

Problema 9: A 20°C, 0.164 mg de H₂ se disuelven en 100 g de agua cuando la presión de H₂ sobre el agua es 1 atm. Calcular la constante de la ley de Henry para el hidrógeno en agua a 20°C.

5. Propiedades coligativas.

Como indica la ley de Raoult, la presión del disolvente disminuye al añadir un soluto pues disminuye la fracción molar del disolvente. Esta disminución tiene efecto sobre otras propiedades del disolvente como la temperatura de fusión y la de ebullición. Estas propiedades se conocen como **propiedades coligativas** pues no dependen de la naturaleza del soluto sino solo de su concentración, esto es de la mezcla del disolvente y el soluto (colligare es juntar, unir en latín). Al añadir un soluto no volátil a un líquido disminuye su presión de vapor y, tal como vemos en la figura 9, las curvas de fusión y de evaporación se desplazan. Así, si nos situamos en el punto de ebullición normal, la presión de vapor es inferior a 1 atm y la disolución ya no hierve a la temperatura del líquido puro, sino que hay que aumentar la temperatura para alcanzar una presión de vapor de la disolución igual a una 1 atm y conseguir que la disolución hierva. Esta diferencia de temperatura se conoce como **ascenso ebulloscópico** y puede obtenerse a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron (Apéndice II):

$$\Delta T_e = T_e^d - T_e^* = i \times K_e \times m_s$$

En el caso de la temperatura de fusión, se produce un descenso que se conoce como **descenso crioscópico**:

$$\Delta T_c = T_c^* - T_c^d = i \times K_c \times m_s$$

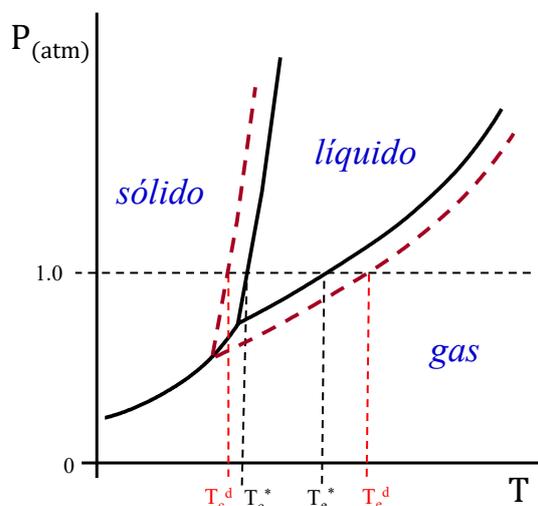


Figura 9. Variación del diagrama de fases del disolvente al añadir un soluto.

En las ecuaciones anteriores, m_s es la molalidad del soluto (moles /Kg disolvente), K_e la constante ebulloscópica del disolvente y K_c su constante crioscópica. Estas relaciones se cumplen mejor cuanto más diluida sea la disolución. El parámetro i se conoce como factor de van't Hoff y es igual al número de partículas que produce una de soluto al disolverse. Por ejemplo, $i=1$ para un compuesto que no se disocia como la sacarosa y, para el NaCl, $i=2$ pues se disocia completamente generando dos iones.

Tabla 5. Valores de las constantes ebulloscópica y crioscópica para varios disolventes en unidades $K \text{ kg mol}^{-1}$

Compuesto	K_e	K_c	Compuesto	K_e	K_c
Agua	0.51	1.86	Benceno	2.61	5.07
Acetona	1.71	2.40	CS ₂	2.40	3.83
Dietileter	2.02	1.79	Cloroformo	3.63	4.70
Etanol	1.07	1.99	Ciclohexano	2.79	20.0

Problema 10: Cuando se disuelven 0.545 g de ácido benzoico puro en 32.0 g de benceno, el punto de fusión de la disolución es 5.14 °C, mientras que el benceno puro tiene una temperatura de fusión de 5.50 °C. Determina el factor de van't Hoff para el ácido benzoico en benceno.

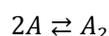
$$\Delta T_c = T_c^* - T_c^d = 5.50 - 5.14 = 0.36 \text{ K}$$

$$n_{\text{ac.benz}} = \frac{0.545}{122.1} = 0.004464 \text{ moles}$$

$$m_{\text{ac.benz}} = \frac{n_{\text{ac.benz}}}{m_{\text{benc}}(\text{kg})} = \frac{0.004464}{32 \times 10^{-3}} = 0.1395 \text{ mol/kg}$$

$$\Delta T_c = 0.36 = i \times K_c \times m_s = i \times 5.07 \times 0.1395 \quad i = 0.509$$

El ácido benzoico se dimeriza en benceno.



$$m_A = 0.1395 - 2x \quad m_{A_2} = x$$

$$m_{\text{total}} = m_A + m_{A_2} = i \times m_s = 0.509 \times 0.1395 = 0.0710 = 0.1395 - x \quad x = 0.0685$$

$$m_A = 0.1395 - 2x = 0.0025 \quad m_{A_2} = x = 0.0685$$

Grado de asociación:

$$\alpha(\%) = \frac{0.1395 - 0.0025}{0.1395} \times 100 = 98.2\%$$

El descenso del punto de fusión puede utilizarse para obtener la masa molar de los solutos.

Problema 11: Una muestra de 2.736 g de un líquido orgánico desconocido cuya fórmula empírica es C₃H₆Cl se disuelve en 93.47 g de ciclohexano ($T_f^* = 80.7$ °C, $K_e = 2.79$; $T_f^* = 6.5$ °C, $K_c = 20.0$). Experimentalmente se mide un punto de congelación de 2.8 °C para la disolución formada. Determinar la fórmula molecular del compuesto desconocido. ¿Cuál será el punto de ebullición esperado de la disolución?

$$\text{El descenso del punto de fusión ha sido: } \Delta T_c = T_c^* - T_c^d = 6.5 - 2.8 = 3.7 \text{ K}$$

Puesto que la sustancia no se disocia:

$$\Delta T_c = 3.7 = K_c \times m_s = 20.0 \times m_s$$

De donde:

$$m_s = \frac{3.7}{20.0} = 0.185 \text{ mol/kg}$$

$$m_s = \frac{n_s}{m_d(\text{kg})} = \frac{2.736/M_s}{93.47\text{g} \times 10^{-3} \text{ kg/g}} = \frac{29.271}{M_s} \rightarrow M_s = \frac{29.271}{0.185} = 158.2 \text{ g/mol}$$

El peso de la formula empírica es:

$$M_{f,\text{emp}} = 3 \times 12.0 + 6 \times 1.0 + 35.5 = 77.5$$

Como la relación entre ambos pesos debe ser un número entero:

$$n = \frac{M_s}{M_{f,\text{emp}}} = \frac{158.2}{77.5} = 2.04 = 2$$

Por lo tanto, la formula molecular será: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2$

Para el aumento ebulloscópico:

$$\Delta T_e = K_e \times m_s = 2.79 \times 0.185 = 0.52 \text{ K}$$

Luego el punto de ebullición de la disolución será: $T_e^d = 80.7 + 0.52 = 81.22 \text{ }^\circ\text{C}$

Problema 12: Una disolución formada 37.17 g de etoxietano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) y por 3.00 g de un determinado soluto no volátil y no electrolítico, hierve a $35.7 \text{ }^\circ\text{C}$. Sabiendo que la temperatura de ebullición del disolvente puro es $34.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y su constante ebulloscópica es $2.20 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, calcular la masa molecular del soluto.

Estos fenómenos encuentran aplicaciones como la fabricación de anticongelantes para la refrigeración de motores. Los anticongelantes suelen ser mezclas de agua y etilenglicol que amplían el rango de temperaturas en el cual la mezcla se mantiene líquida pues disminuye la temperatura de fusión y aumenta la de ebullición, lo cual tiene ventajas tanto en invierno como en verano. También se aplica en la obtención de mezclas frigoríficas que permiten bajar la temperatura de fusión. Una mezcla frigorífica común es la constituida por sal y hielo lo que permite bajar la temperatura de fusión hasta -18°C y de esa forma se podían hacer helados cuando no había congeladores. Al añadir sal al hielo, baja la temperatura de fusión y parte del hielo se derrite absorbiendo calor del entorno y bajando la temperatura al nuevo punto de fusión. Por eso, en invierno ante el riesgo de nevadas, se añade sal a las carreteras para impedir que la nieve se transforme en hielo.

Cuando añadimos un soluto a un disolvente, la presión de vapor disminuye debido a la ley de Raoult. De igual manera el potencial químico del disolvente en la disolución es menor que en el disolvente puro, al ser menor su presión de vapor (Apéndice I):

$$\mu_{\text{disolvente}}^* > \mu_{\text{disolvente}}^d$$

De forma que, si pusiésemos en contacto el disolvente puro y la disolución, habría un flujo neto de disolvente hacia la disolución y de soluto hacia el disolvente hasta que ambas tuviesen la misma concentración. Si se separa el disolvente y la disolución mediante una membrana semipermeable que solo deja pasar al disolvente, se produciría un flujo de disolvente hacia la

disolución lo que produce una variación de volumen y una variación de presión sobre la membrana hasta que la diferencia de presión impide el flujo del disolvente. Esta diferencia de presión es una propiedad coligativa que se conoce como **presión osmótica** (π) y puede calcularse mediante la siguiente ecuación:

$$\pi = i \times C_s \times R \times T$$

donde C_s es la concentración de soluto. Al comparar una disolución con otra de referencia podemos distinguir tres casos:

- disoluciones **isotónicas** son aquéllas que manifiestan la misma presión osmótica que la disolución de referencia.
- disoluciones **hipotónicas** son aquéllas que manifiestan menor presión osmótica que la disolución de referencia.
- disoluciones **hipertónicas** son aquéllas que manifiestan mayor presión osmótica que la disolución de referencia.

En el caso de dos disoluciones en contacto la diferencia de presión osmótica sería:

$$\Delta\pi = i \times \Delta C_s \times R \times T$$

La presión osmótica tiene una gran importancia en los seres vivos pues las paredes celulares actúan como membranas semipermeables. Una célula que se encuentre en un medio isotónico permanecerá inalterada. En un medio hipotónico como el agua destilada, la célula experimenta un flujo de agua hacia el citoplasma aumentando el volumen celular y tensionando la pared celular hasta que llega un punto en que ésta se rompe (hemólisis). Si la célula se encuentra en un medio hipertónico el flujo de agua sale hacia el exterior, con lo cual su volumen disminuye, y la membrana se arruga.

Problema 13: Calcular la presión osmótica de 250 cm³ de una disolución acuosa que contiene 1.3 gramos de sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁) y que se encuentra a 30 °C.

Problema 14: Indica, justificando la respuesta, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:

- Las interacciones intermoleculares en una disolución ideal son despreciables.
- En una disolución ideal todos los componentes obedecen la ley de Raoult.
- Las interacciones soluto-soluto en una disolución diluida ideal son despreciables.
- Para una disolución ideal, la entropía de mezcla es igual a cero.
- En una disolución diluida ideal todos los componentes obedecen la ley de Henry.

Apéndice I: Energía libre de mezcla

Para una disolución la energía libre de mezcla por mol de disolución, a T y P constante, será:

$$\Delta G_M = \frac{1}{n} \sum n_i (\mu_i - \mu_i^*)$$

Donde n_i son los moles del líquido i que son los mismos en el estado inicial y en la disolución final, pues solo se produce la mezcla de los componentes y n el número total de moles que se han mezclado. Además, μ_i^* es el potencial químico del componentes puro que inicialmente se encuentra a una presión P que es igual a la presión total final de la mezcla pues la presión es constante durante el proceso. Para un mezcla de gases ideales:

$$\mu_i^g = \mu_i^{g0} + RT \ln P_i$$

$$\mu_i^{g*(P)} = \mu_i^{g0} + RT \ln P$$

Donde, por simplicidad, no se ha puesto explícitamente la presión estándar pues $P^0=1$.

Por lo tanto:

$$\Delta G_M^g = RT \sum \frac{n_i}{n} \ln \frac{P_i}{P} = RT \sum \chi_i^g \ln \chi_i^g$$

Para una disolución de líquidos, en el equilibrio los potenciales de la fase líquida y la fase vapor se igualan:

$$\mu_i^L = \mu_i^g = \mu_i^{g0} + RT \ln P_i$$

Aplicando la ley de Raoult:

$$\mu_i^L = \mu_i^{g0} + RT \ln(\chi_i^L P_i^*) = \mu_i^{g0} + RT \ln P_i^* + RT \ln \chi_i^L$$

Por lo tanto:

$$\mu_i^L = \mu_i^{g*(P_i^*)} + RT \ln \chi_i^L$$

Y como cuando el líquido puro está en equilibrio con su presión de vapor:

$$\mu_i^{L0} = \mu_i^{g*(P_i^*)}$$

Para una mezcla de líquidos ideales el potencial químico de cada componente:

$$\mu_i^L = \mu_i^{L0} + RT \ln \chi_i^L$$

Sustituyendo en la energía libre de mezcla para la disolución líquida ideal:

$$\Delta G_M^{\text{ideal}} = RT \sum \chi_i^L \ln \chi_i^L$$

Donde se ha tenido en cuenta que el potencial estándar coincide con el potencial del líquido puro.

Para disoluciones reales se introduce un coeficiente de corrección conocido como coeficiente de actividad γ_i :

$$\mu_i^L = \mu_i^{L0} + RT \ln \gamma_i \chi_i^L$$

Y la energía libre de mezcla:

$$\Delta G_M = RT \sum \chi_i \ln(\gamma_i \chi_i)$$

Donde:

$$a_i = \gamma_i \chi_i$$

Es la actividad del componente i en la disolución de forma que a_i es una medida de la concentración aparente que muestra el compuesto i en la mezcla. De forma que el coeficiente de actividad cuantifica el efecto de las diferentes fuerzas intermoleculares respecto a la disolución ideal.

La diferencia entre el valor real y el ideal de las funciones termodinámicas se conoce como función de exceso, por ejemplo, para la energía libre:

$$G^E = G - G^{\text{ideal}} = \Delta G_M - \Delta G_M^{\text{ideal}}$$

De forma que la función de exceso cuantifica el efecto sobre la variable de la diferencia entre las fuerzas intermoleculares en los componentes puros y los componentes mezclados. Así, para energía de Gibbs, la función de exceso será:

$$G^E = RT \sum \chi_i \ln \gamma_i$$

Problema 15: Calcula la energía libre de mezcla para una disolución de dos líquidos ideales cada uno con fracción molar 0.5, a la 298 K.

$$\Delta G_M = RT \sum \chi_i \ln \chi_i = 8.314 \times 298 \times (0.5 \times \ln 0.5 + 0.5 \times \ln 0.5) = -1717 \text{ J/mol}$$

Que es el mínimo de la Figura 1.

Apéndice II: Descenso ebulloscópico

La presión del disolvente en la disolución es inferior a la del disolvente puro, según la ley de Raoult:

$$P_d^* = \chi_d P^* = (1 - \chi_s) P^*$$

Donde P^* es la presión de vapor del disolvente puro, P_d^* la presión de vapor del disolvente en la disolución, χ_d la fracción molar del disolvente y χ_s la del soluto. Supongamos que nos situamos en el punto de ebullición del disolvente (donde $P^* = P_{\text{ext}}$). Al disminuir la presión de vapor del disolvente en la disolución pasa a ser inferior a la externa y deja de hervir, para conocer la nueva temperatura de ebullición debemos desplazarnos por la curva de vaporización de la disolución hasta volver a alcanzar la presión externa. Por lo tanto, suponiendo que la curva de vaporización se ha desplazado paralela a la antigua sin ningún otro cambio, pasaremos en la línea correspondiente a la disolución, del punto (T_{eb}^*, P_d^*) al punto $((T_{\text{eb}}^d, P^* = P_{\text{ext}})$. La variación de temperatura será:

$$\ln \frac{P^*}{P_d^*} = \ln \left(\frac{1}{1 - \chi_s} \right) = -\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}^d} - \frac{1}{T_{\text{eb}}^*} \right)$$

Con disoluciones suficientemente diluidas:

$$\text{Si } \chi_s \ll 1 \quad \ln \left(\frac{1}{1 - \chi_s} \right) = -\ln(1 - \chi_s) \cong \chi_s$$

Además:

$$\frac{1}{T_{\text{eb}}^d} - \frac{1}{T_{\text{eb}}^*} = \frac{T_{\text{eb}}^* - T_{\text{eb}}^d}{T_{\text{eb}}^* T_{\text{eb}}^d} = \frac{-\Delta T_{\text{eb}}}{T_{\text{eb}}^* (T_{\text{eb}}^* + \Delta T_{\text{eb}})} \cong \frac{-\Delta T_{\text{eb}}}{T_{\text{eb}}^{*2}}$$

Por lo tanto:

$$\chi_s = \frac{\Delta H_v \Delta T_{eb}}{R T_{eb}^{*2}}$$

Finalmente:

$$\Delta T_{eb} = \frac{R}{\Delta H_v} T_{eb}^{*2} \chi_s = K \times \chi_s = K_e \times m_s$$

Donde K_e es la constante ebulloscópica del disolvente. Una ecuación similar puede obtenerse para el aumento crioscópico.

$$\Delta T_c = \frac{R}{\Delta H_f} T_{tr}^{*2} \chi_s = K \times \chi_s \cong K_c \times m_s$$

Donde T_{tr}^* es la temperatura del punto triple y ΔH_f la entalpía de fusión molar.

Problema 16: Calcular la constante ebulloscópica para el agua sabiendo que $T_{eb}^*=100$ °C y $\Delta H_v=40.69$ kJ/mol a 100 °C.

En agua, suponiendo una disolución suficientemente diluida:

$$\chi_s = \frac{n_s}{n_a + n_s} \cong \frac{n_s}{n_a} = \frac{n_s}{1kg \times \frac{1000g}{M_a}} = m_s \times \frac{18.015}{1000} = \frac{m_s}{55.51}$$

Luego:

$$K_E = \frac{R}{\Delta H_v} \frac{T_{eb}^{*2}}{55.51} = \frac{8.314}{40690} \times \frac{373.15^2}{55.51} = 0.513 \text{ K kg mol}^{-1}$$

Valor que coincide con el de la Tabla 5.