

Capítol 3 – SISTEMES MULTICOMPONENTS

Existeixen dos tipus de sistemes multicomponents: les mescles i les dissolucions. Les diferències entre aquests dos sistemes es poden resumir en els següents punts:

Mescles	Dissolucions
Cada component de la mescla pot ser el majoritari (93% component 1, 7% component 2 o 11% component 1, 89% component 2)	Només té un component majoritari, que és el dissolvent (=1), i pot tenir més d'un component minoritari, el solut (=2,3...)
L'estat fàsic de les mescles és el mateix que el dels seus components purs, a la mateixa pressió i temperatura.	L'estat fàsic d'una solució sempre és el del component majoritari pur.
Parlem de miscibilitat total, els dos components es poden mesclar en totes proporcions, o parcial, hi ha un interval de concentracions en què tindrem dues fases que seran les dues solucions saturades d'un dels components en l'altre.	Parlem de solubilitat: concentració màxima del solut que el dissolvent permet allotjar, és la quantitat màxima de sal que pot dissoldre's.
Magnituds que es fan servir per caracteritzar la mescla: fracció molar (mols i / molts totals)	Magnituds que es fan servir per caracteritzar la dissolució: pel dissolvent la fracció molar (x_1) i pels soluts la molaritat o la molalitat.

○ Comportament ideal: Llei de Raoult i llei de Henry:

Un gas es pot considerar ideal quan està sotmès a pressions extremadament baixes i temperatures altes perquè en aquestes condicions, el volum de les molècules pot ser negligible davant el volum total i les forces d'interacció són menors perquè les partícules estan més separades i es mouen a més velocitat.

La llei que descriu el comportament ideal dels gasos és la llei de Dalton: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ i $p_i = x_i^{(g)} \cdot p$. Aquesta última expressió sempre es compleix, sigui el gas ideal o no.

Una **mescla condensada ideal** és aquella en què les interaccions entre les molècules dels components purs que la conformen és igual a les interaccions entre les molècules dels diferents components a la mescla. Els components de mescles ideals són sempre miscibles.

Suposem un sistema binari format per dos components en fase líquida en equilibri amb la seva fase vapor que podem considerar que es comporta idealment. Aleshores es compleix que $p = p_1 + p_2$, on p_i és la pressió parcial del component i . Una mescla condensada ideal és aquella en què cada component segueix la **lleï de Raoult**:

$$\frac{p_i}{x_i^{(l)}} = P_i^*$$

On P_i és la pressió parcial de vapor del component i , i P_i^* és la pressió de vapor del component pur.

Exemple: En una mescla amb components 1 i 2 en què $x_1 = x_2$ i $P_{v1} > P_{v2}$, a la fase vapor $x_{1(g)} > x_{2(g)}$ ja què en ser més volàtil la seva concentració en fase gas serà superior.

En una mescla de dues substàncies, la fracció molar de la substància més volàtil augmentarà en passar des d'una fase condensada a vapor ($x_{1(g)} > x_{1(l)}$), mentre que la de la menys volàtil disminuirà ($x_{2(g)} < x_{2(l)}$).

En una dissolució es pot considerar **ideal** quan està infinitament diluïda i, aleshores, p_1 i p_2 són proporcionals a la concentració del dissolvent i solut, respectivament. Una dissolució ideal es descriu amb les següents equacions:

El dissolvent segueix la llei de Raoult: $\frac{P_1}{x_1^{(l)}} = P_1^*$ i el solut la llei de Henry: $\frac{P_2}{x_2^{(l)}} = K_{H,x}$

Quan parlem d'un sistema no ideal, les desviacions respecte la idealitat poden ser positives, si les interaccions entre les molècules dels components són menys favorables que entre elles mateixes, o negatives, si són més favorables.

- **Magnituds molars parcials i de mescla:**

Una **magnitud molar parcial** és una magnitud intensiva que indica com una propietat extensiva d'una solució o mescla canvia amb variacions de la composició, temperatura i/o pressió. De qualsevol magnitud extensiva podem extreure una magnitud molar: $V \rightarrow V/n = V_m$. En mescles no ideals, la suma de les magnituds extensives dels components de la mescla no equivalen a les noves propietats d'aquesta a causa de les noves interaccions entre molècules.

$$V_i^* = V_m = \frac{V}{n_i} \quad V \neq V_1^* + V_2^*$$

Aquest comportament té lloc per a totes les magnituds extensives de qualsevol sistema homogeni multicomponent no ideal, deixant de banda la massa, que sí que és additiva. Per això necessitem magnituds molars parcials que ens permetin complir la igualtat.

$$Z(p, T, n_1, n_2, \dots, n_c) \quad Z_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Z és una magnitud molar qualsevol i Z_i la seva magnitud molar parcial. Qualsevol magnitud extensiva compleix: (lleis d'addició de les magnituds molars parcials)

$$Z = \sum_{i=1}^c n_i \cdot Z_i$$

El valor de Z_i depèn de la naturalesa dels altres components de la fase, de la composició i de la pressió i temperatura.

Les magnituds molars parcials s'utilitzen en mescles per indicar la no addició de les seves propietats extensives, és a dir, la propietat d'una mescla no és igual a la suma de les propietats dels seus components purs per separat. En un sistema ideal, les magnituds molars i les magnituds molars parcials són iguals.

El volum molar parcial d'una substància A en una mescla és el canvi de volum per mol d'A agregat a un gran volum de la mescla. Si afegim 1 mol d'aigua a un gran volum d'aigua pura, aquest augmentarà en 18cm^3 i per tant podem dir que $V_m = 18\text{cm}^3/\text{mol}$. Si afegim el mol d'aigua a un gran volum d'etanol, aquest només augmentarà en 14cm^3 i, per tant, el volum molar serà de $14\text{cm}^3/\text{mol}$.

Les **magnituds de mescla** són les variacions de les funcions d'estat extensives en la formació de qualsevol sistema multicomponent. Són la diferència entre les magnituds molars i les molars parcials d'una mescla no ideal.

$$\Delta_{mix}Z = \sum_{i=1}^c n_i \cdot Z_i - \sum_{i=1}^c n_i \cdot Z_i^* = \sum_{i=1}^c n_i \cdot (Z_i - Z_i^*)$$

on el primer sumatori és la magnitud Z real de la mescla i, el segon, la ideal.

$\Delta_{\text{mix}}V$	>0 El volum augmenta en formar-se la mescla.
	<0 El volum disminueix en formar-se la mescla.
$\Delta_{\text{mix}}H$	>0 Les interaccions són més favorables que entre partícules iguals. Durant el procés la temperatura disminueix.
	<0 Les interaccions són menys favorables que entre partícules iguals. Durant el procés la temperatura augmenta.
$\Delta_{\text{mix}}S$	>0 Sempre té aquest valor.
	<0 És impossible. Tota mescla és més desordenada respecte els seus components purs i separats.
$\Delta_{\text{mix}}G$	<0 Indica que els components són miscibles. La mescla pot ser ideal o no.
	>0 Indica que els components són immiscibles i que la mescla no és ideal.
	= 0 no implica equilibri, sinó que si el sistema està mesclat continuarà així, i si està separat no es mesclarà.

○ **Calors de dissolució i de dilució:**

El **calor integral de dissolució** $\Delta_{\text{dis}}H$, és l'entalpia de mescla d'una solució, que correspon a la variació d'entalpia en la formació d'una solució a partir de n_1 mols de dissolvent i n_2 mols de solut purs, a una T i p determinades. És una magnitud extensiva que es refereix a un mol de solut.

$$\Delta_{\text{dis}}H = \sum_{i=1}^c n_i \cdot (H_i - H_i^*) \qquad Q_i = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{dis}}H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \qquad \Delta_{\text{dis}}H = n_1 \cdot Q_1 + n_2 \cdot Q_2$$

Q_1 i Q_2 són magnituds molars parcials que anomenem **calor molar parcial de dilució** i **calor molar parcial de dissolució**, respectivament. Aquestes expressen les entalpies molars parcials dels components de la solució respecte als components purs a una p i T determinades. Les **entalpies molars parcials relatives** són aquelles en què es pren com a referència la solució diluïda ideal en comptes dels components purs.

$$L_1 = Q_1 \qquad L_2 = H_2 - H_2^\infty \neq Q_2 \qquad \Delta_{\text{dis}}H^\infty = n_2 \cdot (Q_2 - L_2) = -L = -(n_1 \cdot L_1 + n_2 \cdot L_2)$$

on L és l'entalpia relativa de la solució.