

UNIDAD Nº 6: EQUILIBRIO DE FASES

6.1 INTRODUCCIÓN

6.1.1 CONTENIDOS TEORICOS

Fases y Cambios de fase. Diagramas de fase. Ecuación de Clapeyron. Ecuación de Clapeyron-Clausius. Regla de las fases. Sistemas de dos componentes. Soluciones ideales. Propiedades coligativas. Descenso crioscópico y ascenso ebulloscópico. Determinación de las masas molares. Presión osmótica.

6.1.2 RESUMEN DE LOS CONTENIDOS

6.1.2.1 Fases y cambios de fase para sustancias puras

Una **fase** es cada uno de los sistemas homogéneos que constituye un sistema heterogéneo mayor. Sistema homogéneo es aquél en el que en todo el espacio que este ocupa, sus propiedades intensivas presentan igual valor. Podemos resumirlo así (IUPAC): “una entidad de materia que es uniforme en composición química y en estado físico”.

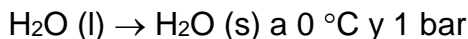
Un **cambio de estado** es cualquier proceso por el cual una sustancia cambia su estado de agregación (sólido, líquido, gaseoso). Por ejemplo, en un recipiente sin tapa que contiene agua líquida a temperatura ambiente, la cantidad de líquido va disminuyendo poco a poco porque el $\text{H}_2\text{O(l)}$ se va evaporando. En este caso, en el que el líquido se transforma en vapor, la evaporación del agua es el cambio de estado que tiene lugar. Este sistema es **abierto**, puesto que la masa (o moles) de la sustancia contenida en el recipiente varía con el tiempo (el vapor se va a la atmósfera). Las moléculas de $\text{H}_2\text{O(l)}$ pasan a $\text{H}_2\text{O (vap)}$.

Pensemos ahora en un trozo de Fe metálico a temperatura y presión ambientes. En principio, puede parecer que en estas condiciones se tiene una única fase, la sólida. Sin embargo, hay una cantidad muy pequeña y difícil de detectar de átomos de Fe en la fase vapor (hay dos fases en el sistema). Aun así, no se observa el cambio de estado sólido a vapor debido a la baja proporción de moléculas de Fe en estado gaseoso.

Dadas las condiciones de presión y temperatura, cada sustancia podrá existir en la fase cuya energía molar de Gibbs (G) sea mínima, pudiendo haber una o más fases presentes en un sistema. Es posible encontrar condiciones de presión y temperatura a las que dos o tres fases de una determinada sustancia pura posean el mismo valor de energía molar de Gibbs pudiendo, por lo tanto, coexistir. Esta situación se conoce como equilibrio de fases.

En una situación de equilibrio de fases, las variables intensivas en cada una no varían. El equilibrio de fases implica un intercambio a nivel molecular en el que moléculas de una fase (por ejemplo, líquida) puedan pasar a otra fase (por ejemplo, sólida) sin que se alteren los valores de las variables intensivas. Según la presión y temperatura del sistema se podrá tener una única fase o varias en equilibrio.

Durante un cambio de fase a temperatura y presión constantes, la variación de la energía molar de Gibbs es nula. Por ejemplo, para la solidificación del hielo se cumplirá para cada mol de agua:



$$0 = \Delta G_{\text{sist}} = G_{\text{H}_2\text{O(s)}} - G_{\text{H}_2\text{O(l)}}$$

$$G_{\text{H}_2\text{O(s)}} = G_{\text{H}_2\text{O(l)}}$$

$$\Delta H_{\text{sist}} = T_s \cdot \Delta S_{\text{sist}}$$

Donde ΔH_{sist} y ΔS_{sist} corresponden a las variaciones molares de entalpía y entropía involucradas en el cambio de fase y T_s es la temperatura de solidificación. En lo que sigue se suprimirá el subíndice “sist”, dado que las propiedades que consideraremos se refieren siempre al sistema.

Las transiciones de fase que ocurren en equilibrio (las que se producen a la temperatura de transición) son uno de los pocos ejemplos de procesos reversibles que se observan en la naturaleza. Por las ecuaciones 24 y 26 de la Unidad 5, podemos calcular la temperatura de la transición de fase a partir de datos termodinámicos:

$$T_t = \Delta H / \Delta S_t.$$

6.1.2.2 Diagramas de fase

Los **diagramas de fase de sustancias puras** son diagramas p vs. T (o bien p vs. V) en los que se representan las regiones de p y T en las que son estables cada uno de los estados de agregación (sólido, líquido y vapor) de dicha sustancia. Un diagrama de fases es una manera elegante, resumida y gráfica de presentar una gran cantidad de datos experimentales. Pero antes de discutir los diagramas de fase de sustancias puras, vale acotar que los sistemas que veremos primero (y que ilustra la Figura 1) son sistemas **cerrados**; es decir, que la masa total de la sustancia que los forma no se modifica con el tiempo. Este sería el caso del recipiente con agua del que hablamos al comienzo de esta Unidad si estuviera herméticamente cerrado, dado que así el sistema no podría ganar ni perder masa (moléculas).

Cada una de las regiones (por ejemplo, del diagrama p vs. T) limita con otra mediante curvas que representan las condiciones de equilibrio entre dos fases (por ejemplo, S-L, S-V, L-V). Estas curvas de equilibrio de fases se reúnen en un punto llamado **punto triple**, que representa el valor de p y T al cual coexisten las tres fases. La curva de equilibrio líquido-vapor solo se extiende hasta el **punto crítico**, el cual indica la temperatura y presión por encima de las cual se puede pasar desde la fase líquida a la fase vapor mediante un cambio continuo en la densidad, sin atravesar una transición de fase. Por encima del punto crítico la sustancia puede presentar características no muy distintas a las de un líquido o las de un gas, pero estrictamente no se identifica con ninguna de estas fases en particular, sino que se denomina fluido.

En ese punto la variación de entropía se iguala a la variación de entalpía entre ambas fases fluidas. La curva de equilibrio entre el sólido y el líquido no tiene en general un límite conocido. Todas las sustancias conocidas poseen una única fase gaseosa y, exceptuando al helio, poseen también una única fase líquida.

Los diagramas de fase de sustancias puras están esquematizados en la Figura 1. En el caso más sencillo existe una sola fase sólida, aunque es frecuente que haya más de una (alótropos o polimorfos) como en el azufre monoclinico y ortorrómbico. Las curvas en la Figura 1 muestran los valores de p y T de dos fases en equilibrio; cuando el sistema cerrado contiene una sustancia pura, las presiones sobre las curvas de equilibrio líquido-vapor y sólido-vapor corresponden a la **presión de vapor** a esa temperatura.

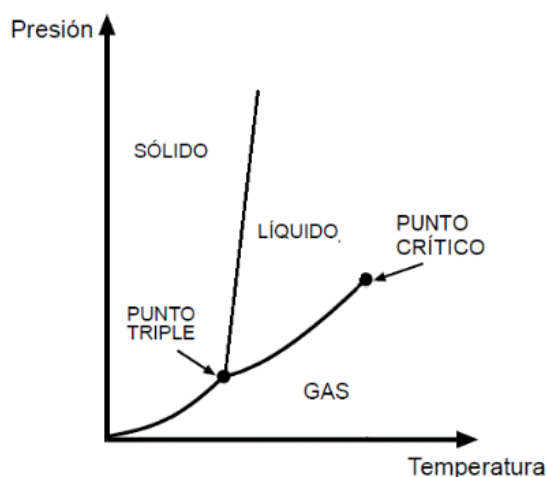
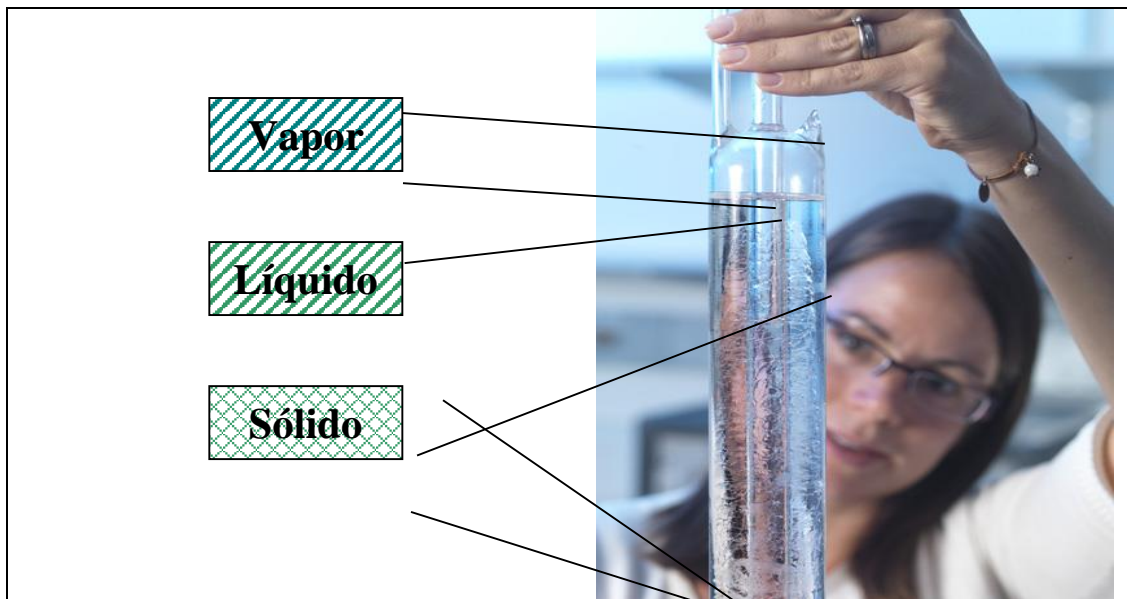


Figura 1. Esquema de un diagrama de fases de una sustancia pura.

Así vemos que el diagrama de fases queda dividido en regiones donde sólo existe una única fase, y cuando dos de esas tres regiones son adyacentes aparece la curva que denota equilibrio o coexistencia entre ambas fases.

Nota: Por lo general las escalas de presión y temperatura que se cubren en los diagramas de fase pueden alcanzar muchos órdenes de magnitud. Por lo tanto, es frecuente utilizar escalas arbitrarias, típicamente logarítmicas, con el fin de enfatizar la forma de las curvas y la existencia de determinadas fases en una dada región del diagrama.

**Ejemplo:**

Un estándar de temperatura se consigue estableciendo cuál es el valor del punto triple del agua pura. Una cierta cantidad de agua líquida pura se pone dentro de un recipiente de vidrio con un tapón esmerilado hermético. El sistema parece una sustancia pura, pero contiene los gases atmosféricos disueltos en pequeña cantidad. Como veremos un poco más adelante la presencia de solutos en el agua modifican su presión de vapor. Entonces el recipiente se enfría hasta que el agua se convierte en hielo a, por ejemplo, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por el tubo lateral del aparato se reduce la presión mediante una bomba de vacío hasta llegar a presiones menores que 10^{-3} Torr. Llegado a este punto el recipiente se calienta lentamente a temperatura cercana al $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este proceso de solidificación \rightarrow disminución de presión \rightarrow calentamiento hasta cerca del $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ se repite hasta que la presión sobre el hielo frío tenga un valor $\leq 10^{-3}$ Torr. En esas condiciones si se deja evolucionar al sistema, este se calentará y observaremos que aparecen tres fases (sólida, líquida y vapor) y la temperatura permanece constante **siempre que coexistan las tres fases**: se trata del punto triple del H_2O que corresponde a $273,16\text{ K}$ y a una presión de $4,56\text{ Torr}$. Mientras existan las tres fases estaremos en el punto triple del agua con la misma temperatura y presión; por ello el valor de T suele tomarse como estándar de temperatura. El sistema es **cerrado** y consiste de H_2O pura donde las moléculas pasan de una fase a otra de acuerdo con la condición de equilibrio.

6.1.2.3 Ecuaciones de Clausius y de Clapeyron-Clausius

Para un sistema en equilibrio de fases se establece la siguiente relación entre las variables intensivas (T y p) de acuerdo a las ecuaciones 24 y 26 (Unidad 5):

$$\Delta_{\text{tr}}G = 0; \text{ por lo que } \Delta_{\text{tr}}H = T_{\text{tr}} \Delta_{\text{tr}}S.$$

Experimentalmente se observó que en un equilibrio de fases el logaritmo de la presión de vapor depende linealmente de la inversa de la temperatura. Luego se demostró cuantitativamente que la variación de presión de vapor con la temperatura está vinculada al cambio de entropía molar y de volumen molar asociados a la transición de fase:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta S_{tf}}{\Delta V_{tf}} \quad (1)$$

Esta es la **ecuación de Clausius**. Ya vimos que en el equilibrio de fases $\Delta_{tr}S = \Delta_{tr}H / T_{tr}$. En el caso del equilibrio líquido-vapor (vaporización) ó del equilibrio sólido-vapor (sublimación), considerando al vapor como gas ideal y despreciando el volumen de la fase condensada (líquida ó sólida) frente al volumen del vapor:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta H}{T_t \Delta V} \quad (2)$$

$$\Delta V = V_{vap} - V_{fasecondensada} \cong V_{vap} \quad (3)$$

$$\Delta H = H_{vap} - H_{fasecondensada} \quad (4)$$

Suponiendo además que ΔH para la transición no cambia con la temperatura en el intervalo de temperatura considerado, e integrando entre dos temperaturas, se obtiene:

$$\ln \frac{p_{T_2}}{p_{T_1}} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5)$$

Esta es la **ecuación de Clapeyron-Clausius**, que da la variación de la **presión de vapor** con la temperatura. Si se tiene un líquido o un sólido en un recipiente cerrado, algunas moléculas de la fase condensada pasarán al vapor hasta que la presión parcial alcance un valor determinado: ese valor es la presión de vapor, que sólo depende de la sustancia y de la temperatura. Si el sistema es abierto, las moléculas que pasan al vapor se diluyen en la atmósfera. En ese caso difícilmente se alcance la presión de vapor y el pasaje de moléculas de la fase condensada a la fase gaseosa continuará indefinidamente. Esto explica, por ejemplo, por qué el agua se evapora de un vaso aunque no esté a la temperatura de ebullición. La presión de vapor de un líquido o de un sólido a una dada temperatura es la presión que ejerce el vapor en equilibrio con la fase condensada. Solamente se puede hablar de presión de vapor cuando existe una fase gaseosa coexistiendo con una fase condensada, es decir en las líneas l-v y s-v del diagrama. En ese caso al gas se lo denomina vapor y ΔH es $\Delta_{vap}H$ si se trata del equilibrio líquido – vapor o $\Delta_{sub}H$ si se trata del equilibrio sólido-vapor. La ecuación (5) es una ecuación que permite predecir la presión de vapor de un líquido o de un sólido puro, que se basa en dos aproximaciones: el cambio de volumen es igual al volumen del gas, y la entalpía de cambio de fase no varía apreciablemente en el intervalo $[T_1, T_2]$. Por otra parte, no predice ningún efecto por la presencia de un gas inerte mezclado con el vapor o de la compresibilidad del líquido. Existen modelos que permiten tener en cuenta dichos fenómenos.

6.1.2.4 Regla de las fases

La **regla de las fases** permite conocer el número mínimo de variables termodinámicas intensivas necesarias para describir el estado de un sistema en equilibrio de fases, llamados también grados de libertad termodinámicos. Este número, ν , está relacionado con el número de fases (F) en equilibrio y el número de componentes independientes del sistema (C) por la ecuación:

$$\nu = C - F + 2 - r \quad (6)$$

Donde r representa el número de restricciones que presenta el sistema. El número de componentes (C) aporta más grados de libertad porque estos dan la composición del sistema total, frecuentemente caracterizada por sus fracciones molares. Ejemplos de restricciones (r) sobre un sistema son la desaparición de dos fases distintas sobre el punto crítico o la existencia de una o más reacciones químicas en equilibrio. En ambos casos $r \geq 1$, si no existen restricciones $r = 0$. El número 2 en la relación (6) proviene de las variables intensivas p y T . Por ejemplo, si tenemos hielo en equilibrio con agua líquida, $F = 2$, $C = 1$ y entonces $\nu = 1$. Se necesita sólo una variable independiente para describir el estado del sistema. Si elegimos como variable independiente a la presión y se fija su valor en 1 bar por ejemplo, la temperatura del sistema queda determinada (para el equilibrio de hielo y agua líquida, ¿aproximadamente en qué valor?).

6.1.2.5 Sistemas de dos componentes y soluciones ideales

6.1.2.5.a Equilibrio líquido-vapor

Para analizar este tipo de sistemas es conveniente partir desde una mirada microscópica. Cuando se mezclan dos componentes A y B, en el estado final (solución) hay interacciones entre las moléculas de cada uno de ellos; interacciones A-A, B-B y A-B.

El estado inicial del sistema es A y B puros y el final es A y B mezclados. El proceso de disolución lo podemos pensar en etapas; primero se vaporizan las moléculas de A puro (llevarlas a la fase vapor como gas ideal) y, del mismo modo, se vaporizan separadamente las moléculas de B puro, luego se mezclan los dos vapores (mezcla gaseosa ideal) y finalmente se condensa la mezcla a p y T deseadas, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.

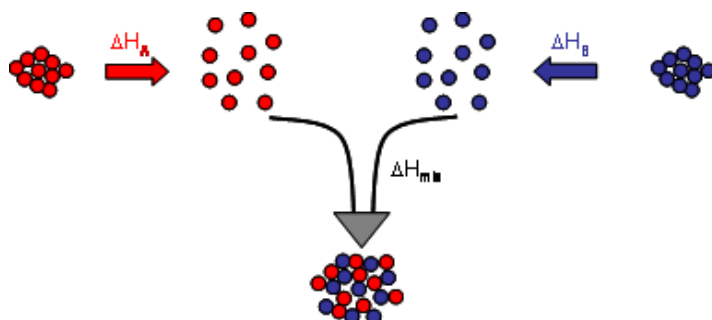


Figura 2. Proceso hipotético de mezclado de dos componentes puros.

La entalpía de disolución es:

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \Delta H_{\text{vap}}^A + \Delta H_{\text{vap}}^B + \Delta H_{\text{con}}(x_i, p, T) \quad (7)$$

El término $\Delta H_{\text{con}}(x_i, p, T)$ es la variación de entalpía al condensar la mezcla de vapores y llevarla a las condiciones experimentales deseadas.

El $\Delta H_{\text{disolución}}$ puede tener cualquier signo, dependiendo del balance de las interacciones. Si analizamos la termodinámica del proceso de mezclado a T y p constantes, la magnitud que nos conviene utilizar es el cambio de energía molar de Gibbs,

$$\Delta G_{\text{disolución}} = \Delta H_{\text{disolución}} - T\Delta S_{\text{disolución}} \quad (8)$$

El último término es la contribución entrópica al proceso de disolución y siempre es negativo, dado que el $\Delta S_{\text{disolución}}$ entre dos líquidos miscibles es siempre positivo porque en un proceso de mezcla aumenta el desorden del sistema (en la mezcla las moléculas se pueden organizar en un número mayor de configuraciones distintas que en el caso de las sustancias puras).

Si los componentes A y B tienen interacciones similares, tendremos $\Delta H_{\text{disolución}} \approx 0$ y, por lo tanto, $\Delta G_{\text{disolución}} = -T\Delta S_{\text{disolución}}$. Este es el concepto de **solución ideal**.

Si las interacciones favorecen el mezclado, $\Delta H_{\text{disolución}}$ será negativo, y la disolución será más espontánea que en una mezcla ideal. Por otro lado si las interacciones no favorecen el mezclado, el $\Delta H_{\text{disolución}}$ será positivo, y podrá ocurrir miscibilidad parcial (Ej. agua-aceite).

La disolución de gases en líquidos es la situación opuesta. En este caso, $\Delta S_{\text{disolución}} < 0$ dado que se produce una apreciable disminución del volumen que ocupa el soluto, inicialmente gaseoso, y en consecuencia el proceso de disolución está gobernado por $\Delta H_{\text{disolución}}$. En general los gases son poco solubles en agua (así como en la mayoría de los líquidos utilizados habitualmente como solventes) y la solubilidad depende de la presión parcial del gas (**ecuación de Henry**):

$$p_A = k_H x_A \quad (9)$$

Donde k_H es la constante de Henry que depende del solvente y de la temperatura, y x_A es la fracción molar.

En una solución ideal de dos componentes A y B, la presión de vapor de cada componente es proporcional a su fracción molar en la mezcla:

$$p_A = p_A^0 x_A, p_B = p_B^0 x_B \quad (10)$$

Estas relaciones son la expresión de la **ley de Raoult**. En combinación con la ley de Dalton, la presión de vapor total de la mezcla líquida es directamente la suma de las presiones de vapor de sus componentes (presiones parciales, p_i^0) y cada uno contribuye en relación directa con su fracción molar:

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^0 + x_B p_B^0 \quad (11)$$

El diagrama de fases en función de la **composición del líquido a una dada temperatura** es una simple función lineal (curva del líquido) de la composición de la mezcla:

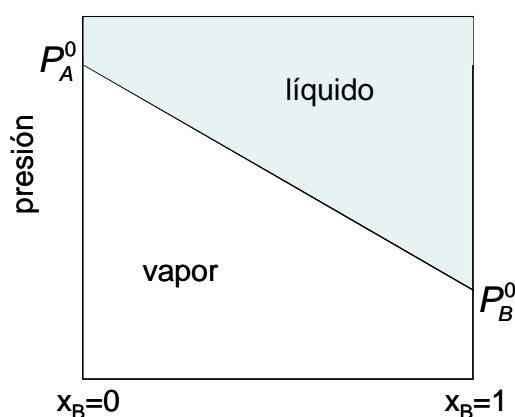


Figura 3. Diagrama de fases en función de la composición del líquido a T constante para una mezcla binaria ideal.

Considerando la ecuación de Dalton para la fase vapor, y utilizando la ley de Raoult podemos conocer la relación entre la presión total de vapor y su composición (fracciones molares en el vapor: y_A e y_B respectivamente):

$$p = \frac{p_A^0 p_B^0}{p_A^0 + (p_B^0 - p_A^0) y_A} \quad (12)$$

Notar que en el diagrama de fases de una mezcla binaria ideal a una dada temperatura la **presión total en función de la composición del vapor** (curva del vapor) no es una función lineal.

En la Figura 4 se muestra la variación de la presión de vapor con la composición del vapor **a una dada temperatura**. Usualmente, se representa en un mismo gráfico esta variación en función de la composición del vapor y del líquido, como se ve en el panel derecho de la Figura 5.

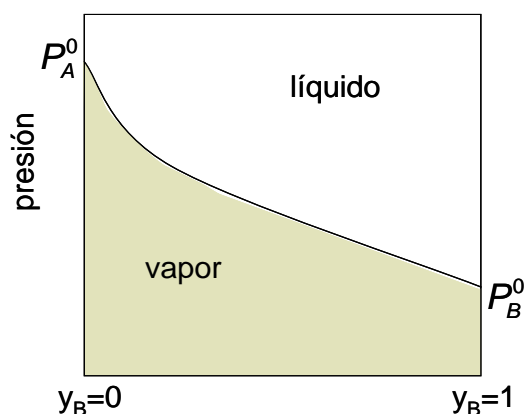


Figura 4. Diagrama de fases en función de la composición del vapor a T constante para una mezcla binaria ideal.

Estos elementos permiten ver claramente cómo es posible separar por destilación dos líquidos mezclados (esto se verá con detalle en otros cursos posteriores). Siguiendo este razonamiento debe observarse que el componente más volátil (mayor p_i^0) tiene mayor concentración (fracción molar) en la fase vapor y cuando se condensa en forma de fase líquida tendrá una mayor composición del componente más volátil comparada con la concentración de la mezcla de partida.

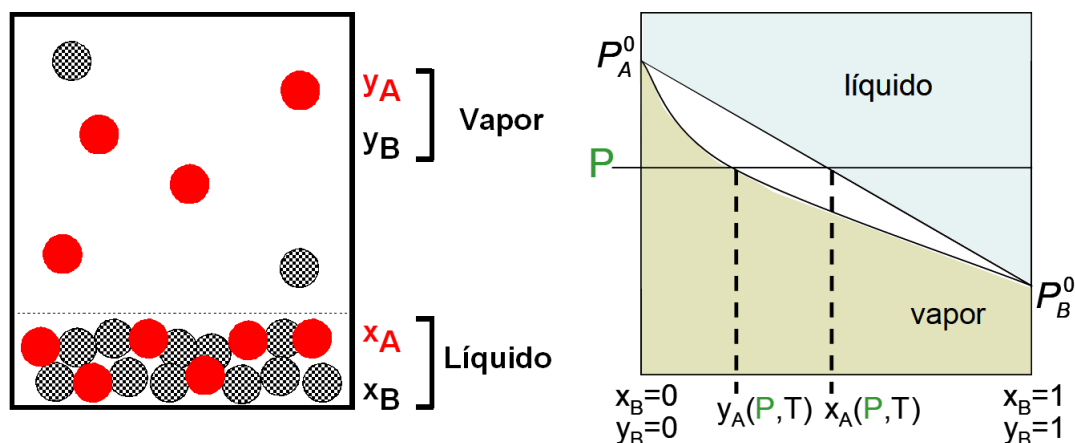


Figura 5. Diagrama de fases en función de la composición del líquido y del vapor a T constante para una mezcla binaria ideal (der.). Representación esquemática de las composiciones en ambas fases (izq.)

La región entre ambas curvas corresponde a las presiones y composiciones en las cuales hay equilibrio líquido vapor. Cualquier punto de esa zona está definido por una presión de vapor para la cual hay una composición de la fase líquida (x_B) y una composición de la fase vapor (y_B), ambas marcadas por las líneas punteadas en el

diagrama de fases. Estos diagramas son útiles para describir el proceso de destilación y separación de los componentes de las mezclas.

6.1.2.5.b Equilibrio sólido-líquido

En este caso el sistema a estudiar corresponde a fases condensadas de dos componentes y el efecto de la presión es mínimo manteniéndola alrededor de 1 atm. Analizaremos el diagrama de fases de temperatura vs. composición de dos componentes, Figura 6.I. Para esto describimos los cambios en el sistema que ocurren a partir del sistema completamente en estado líquido con composición a_1 . Al pasar de a_1 a a_2 el sistema se enfría y en a_2 presenta dos fases, donde el sólido A comienza a precipitar. Este proceso se ve como un cambio en la pendiente de la curva de enfriamiento, Figura 6.II. De a_2 a a_3 el sólido A continúa precipitando, la composición del líquido se enriquece en el otro componente y su temperatura de fusión disminuye. La composición del líquido está dada por a'_3 . Si se continúa enfriando el sistema hasta a_4 se alcanza la *composición eutéctica*, el sistema se comporta como si se tratase de una sustancia pura y la temperatura permanece constante.

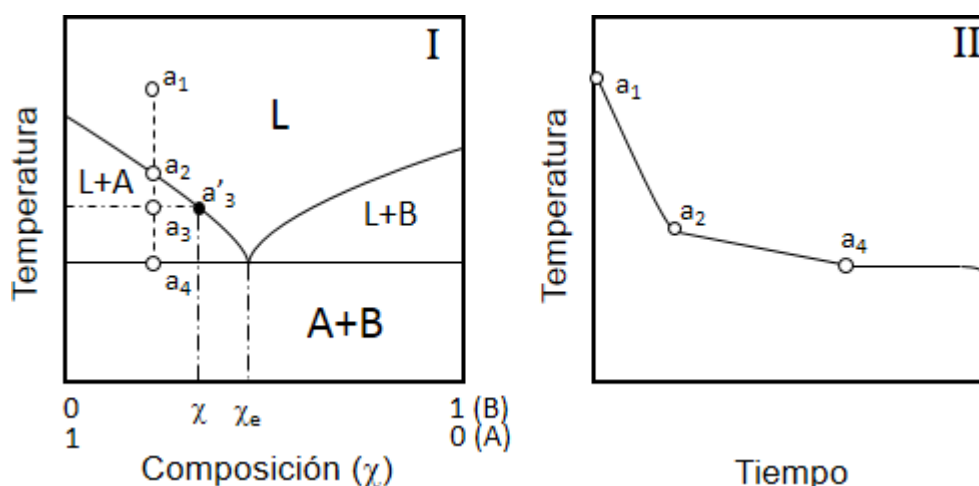


Figura 6. I. Diagrama de fases de temperatura vs. composición de un sistema de dos componentes, donde L corresponde a una solución formada por A y B en estado líquido, L+A corresponde a un sistema con A+B líquido y A sólido, L+B corresponde a un sistema con A+B líquido y B sólido y A+B corresponde a una mezcla de A y B en estado sólido. II. Curva de enfriamiento para el proceso de a_1 hasta a_4 .

6.1.2.6 Propiedades coligativas

Son propiedades de una solución, en general diluída, que dependen sólo de la naturaleza del solvente y del número de partículas disueltas, pero no de su identidad química. El **descenso relativo de la presión de vapor** de un solvente al agregar un soluto no volátil, dado por la ley de Raoult, es un ejemplo de propiedad coligativa, ya que su magnitud depende linealmente de la fracción molar de soluto disuelto y no de qué soluto se trate. Se observa, en la ecuación (11), que si el soluto B es no volátil $p_B^0 \cong 0$ y $p = x_A p_A^0 = (1 - x_B) p_A^0$.

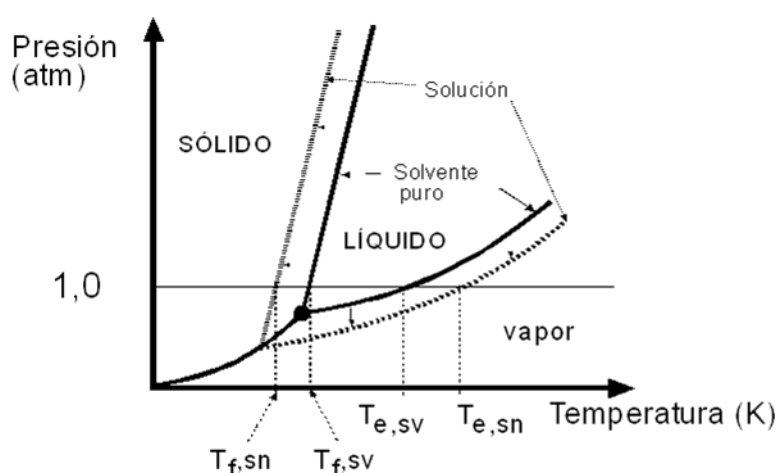


Figura 7. Representación del descenso crioscópico y el ascenso ebulloscópico en el diagrama de fases. "sv" significa solvente y "sn" solución

La energía molar de Gibbs de un solvente cambia cuando este contiene un soluto disuelto, lo cual altera las curvas de coexistencia en el diagrama de fases. El caso más simple de analizar es el de un soluto no volátil disuelto en un solvente volátil. Debido al aumento de entropía de la solución con respecto al solvente puro, el solvente tendrá una menor energía molar de Gibbs en el proceso de disolución y, en consecuencia, tendrá menor tendencia a evaporarse que el solvente puro. Por lo tanto la presión de vapor de la solución siempre es menor a la del solvente puro.

Este **descenso de la presión de vapor** del solvente por agregado de un soluto da origen al **ascenso ebulloscópico** (elevación de la temperatura de ebullición). En forma análoga, considerando que al enfriar una solución, solo el solvente pasa a formar una fase sólida pura, el aumento de entropía de la solución causa que la curva de coexistencia sólido-líquido se mueva a menores temperaturas y origina el **descenso crioscópico** (disminución de la temperatura de fusión).

En la figura 7 "sv" significa solvente y "sn" solución. Las diferencias de temperatura correspondientes, para soluciones ideales y diluidas, están dadas por:

$$\Delta T_c = T_{f,sv} - T_{f,sn} = k_c m \quad (13)$$

$$\Delta T_e = T_{e,sn} - T_{e,sv} = k_e m \quad (14)$$

Donde m es la molalidad de las partículas en solución y K_c y K_e son, respectivamente, las constantes crioscópica y ebulloscópica que dependen exclusivamente de las propiedades del solvente y no del soluto agregado (notar que el ΔT se define en forma diferente en ambos casos):

$$K_c = \frac{RT_0^2 M_A}{1000 \Delta_{fus} H^0} \quad \text{y} \quad K_e = \frac{RT_0^2 M_A}{1000 \Delta_{vap} H^0} \quad (15)$$

Donde M_A es la masa molar del solvente A y los ΔH^0 son respectivamente los cambios de entalpía de fusión y vaporización del solvente.

Es importante tener presente que el corrimiento de las curvas de coexistencia es proporcional a la molalidad del soluto para soluciones diluidas. Una consecuencia experimental útil es que la presencia de cualquier impureza en una sustancia siempre disminuye su punto de fusión y resulta un criterio muy útil para establecer la pureza de sustancias sólidas puras.

A partir de la determinación experimental de ΔT_c ó ΔT_e es posible obtener la masa molar del soluto. En el laboratorio veremos cómo a partir de este resultado se puede estimar el peso molecular de una sustancia desconocida, ayudando así a su identificación.

Las propiedades coligativas dependen del número de partículas disueltas en un líquido, especialmente si son soluciones ideales. Por ello, debe tenerse en cuenta que si la disolución del soluto genera más de una especie (ej: la disolución de NaCl (s) en agua genera $\text{Cl}^-(\text{ac})$ y $\text{Na}^+(\text{ac})$) las magnitudes crioscópica y ebulloscópica (ΔT_c y ΔT_e) aumentarán proporcionalmente. En el caso comentado, de NaCl disuelto en agua, cada mol de sal que se disuelve da lugar a dos moles de partículas (iones); así, su efecto sobre el descenso crioscópico será el doble que para una solución ideal de glucosa de la misma molalidad. Este efecto se cuantifica en la ecuación 13 y 14 incluyendo el factor de van't Hoff (i) según:

$$\Delta T_e = imK_e \quad (16)$$

$$\Delta T_c = imK_c \quad (17)$$

Donde i representa el número de moles de partículas que se generan cuando se disuelve un mol de sustancia.

Las propiedades coligativas de solutos sólidos tienen un aspecto en común: el soluto estará presente solo en una de las fases, que es líquida. Solo las moléculas del solvente atraviesan la interfase entre la solución y el vapor puro, o entre la solución y el sólido puro, o entre la solución y el líquido puro. Un caso análogo es un sistema que contiene un solvente puro en un compartimento y una membrana semipermeable separándolo de otro compartimento donde hay una solución de algún soluto en ese mismo solvente, pero que no puede difundir a través de la membrana. Este sistema

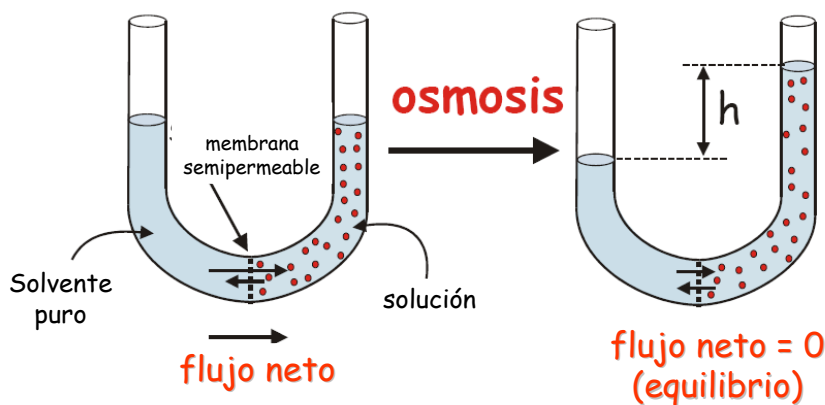


Figura 8. Esquemización del proceso de desarrollo de la presión osmótica.

también manifiesta el descenso de la energía molar de Gibbs del solvente en la solución relativo al solvente puro mediante el fenómeno de **ósmosis**. Este se refiere al pasaje selectivo de moléculas de solvente a través de una membrana semipermeable (no deja pasar moléculas de soluto) y que también puede ocurrir desde una solución más diluida hacia otra más concentrada. La propiedad coligativa llamada **presión osmótica** se origina como consecuencia del pasaje selectivo del solvente hacia la solución donde haya mayor concentración de soluto (debido a que allí posee una menor energía molar de Gibbs). En la Figura 8 se observa lo que sucede al poner en contacto una solución en un solvente determinado con el solvente puro.

El pasaje de solvente hacia la solución ocurre como si se hubiera aplicado presión al compartimiento que posee solvente puro. Si se utiliza el tubo en forma de "U" mostrado en la figura, la rama del tubo que contenga mayor concentración de soluto experimentará un incremento en el nivel del líquido. La diferencia de alturas causa una presión que equilibra el flujo del solvente hacia la solución. La **presión osmótica** es la presión que habría que aplicar para evitar el pasaje de solvente hacia la solución. El sistema alcanza el equilibrio cuando la presión osmótica, π , alcanza (para soluciones ideales) el valor:

$$\pi = cRT \quad (18)$$

donde c es la molaridad de las partículas en solución, R es la constante de los gases y T es la temperatura en Kelvin. Esta presión, como ilustra la figura, la ejerce la solución contra el solvente puro. Tratándose de dos soluciones de distinta concentración, el solvente pasa espontáneamente desde la solución más diluida hacia la más concentrada para alcanzar un equilibrio. El proceso de ósmosis puede ser revertido si se realiza trabajo sobre el sistema, es decir, aplicando presión sobre una solución que está separada por una membrana permeable al solvente, es posible efectuar el pasaje de solvente de la solución concentrada a la diluida. Este proceso no espontáneo se conoce como **ósmosis inversa** y es útil en la desalinización y la potabilización de agua.

El fenómeno osmótico es de gran interés biológico dado que las células de los sistemas biológicos tienen membranas que separan su interior del líquido externo y que ellas son permeables solo para algunas sustancias. Por ello el fenómeno osmótico tiene gran importancia para mantener a los seres vivos en actividad

6.1.3 OBJETIVOS

Cuando usted termine de estudiar los contenidos de esta Unidad deberá ser capaz de:

- Comprender las características fenomenológicas de los equilibrios de fases. Por ej.: diferenciar presión de presión de vapor.
- Describir las zonas de un diagrama de fases.
- Ubicar una fase o equilibrio entre fases dados P y T .
- Utilizar las ecuaciones de Clapeyron y Clapeyron- Clausius para calcular P de vapor a una dada T .
- Describir el proceso de disolución en términos de las energías e interacciones involucradas.

- Identificar las características moleculares y termodinámicas de una solución ideal.
- Calcular la presión de vapor de una solución ideal.
- Calcular la composición de las fases líquida y vapor de una solución ideal a P y T constantes.
- Representar en un diagrama de fases el equilibrio líquido vapor de una solución ideal a T y a P constante.
- Identificar la concentración de partículas como la variable clave en propiedades coligativas.
- Calcular la presión de vapor de una solución de un sólido en un líquido.
- Calcular la T de ebullición de una solución de un sólido en un líquido.
- Calcular la T de fusión de una solución de un sólido en un líquido.
- Extraer información cuantitativa de curvas de enfriamiento experimental
- Calcular la P osmótica de una solución de un sólido en un líquido.
- Describir el proceso de osmosis.
- Identificar la osmosis inversa.

6.1.4 BIBLIOGRAFÍA

- Química Raymond Chang y Williams College, 7^{ma} edición 2002, Mc Graw Hill, *El capítulo 11 posee una descripción de los equilibrios de fase. El capítulo 12 describe en detalle mezclas y soluciones incluyendo soluciones ideales, solubilidad de gases en líquidos y propiedades coligativas. Es altamente recomendable que el/la estudiante lea estos capítulos para una buena preparación de esta unidad. Los problemas al final de los capítulos 11 y 12 son muy útiles para ejercitar en mayor profundidad que la guía de problemas.*
- Química Universitaria, Bruce M Mahan y Rollie J. Myers, cuarta edición 1990, Addison-Wesley, *El capítulo 3 Líquidos y soluciones posee una buena descripción de los diagramas de fase. También trata la ley de Raoult y la ley de Henry y describe las propiedades coligativas.*
- Physical Chemistry, Gilbert W. Castellan. 3rd Ed. 1982. The Benjamín Cummings Publishing Co. *Capítulo 14, contiene una buena y concisa descripción de los diagramas de fases de mezclas, incluyendo destilación.*
- Video sobre la fusión del hielo:
<http://www.youtube.com/watch?v=JAQmluUoH5U&list=PLC1F3276E0EA609F3>.
- Video sobre el comportamiento cerca del punto crítico:
<http://www.youtube.com/watch?v=cSliO89x7UU>.

6.2 SERIE DE PROBLEMAS

6.2.1 Termodinámica de fases de sustancias puras

Problema 1 (Para resolver de forma autónoma)

a) Discuta cualitativamente, en términos de desorden y de energías de interacción intermoleculares, qué signos espera para ΔH y ΔS en los siguientes procesos de cambio de fase (todos ellos ocurren a presión y temperatura constantes):

- i) $A(s) \rightarrow A(l)$
- ii) $A(l) \rightarrow A(g)$
- iii) $A(s) \rightarrow A(g)$

Indique además cómo se llama cada uno de estos procesos.

b) ¿Qué puede decir de la espontaneidad de los procesos en a) cuando:

- i) p es constante y T es menor que el valor de transición a dicha presión?
- ii) p y T son iguales a los valores de transición?
- iii) p es constante y T es mayor que el valor de transición a dicha presión?
- iv) T es constante y p es mayor que el valor de transición a dicha T ?

b) Plantee la variación de entalpía libre y decida si hay o no equilibrio. Sugerencia: Piense de qué depende que lo haya. Considere si el desorden o la entalpía aumentan o disminuyen en cada cambio de fase.

c) La congelación del agua líquida para transformarse en hielo, ¿ocurre espontáneamente a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 1 bar? ¿Qué signo tendrá ΔS del sistema? ¿Contradice este resultado el segundo principio de la termodinámica?

Rta:

a) i) Fusión ii) ebullición iii) sublimación. ΔH y ΔS ambos positivos en todos los procesos.

b) i) ninguno de los tres procesos en a) es espontáneo. ii) Los tres procesos en a) están equilibrio iii) espontáneo.

c) Si ocurre espontáneamente pues el hielo es la fase estable en esa región del diagrama; no contradice pues ΔS disminuye, pero ΔG por sí solo no brinda un criterio de espontaneidad.

Problema 2 (Para resolver de forma autónoma)

Para el proceso de vaporización del bromo líquido: $\text{Br}_2(l) \rightarrow \text{Br}_2(g)$

a 1 bar y $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, la entalpía de vaporización es $30,7\text{ kJ/mol}$ y la entropía de vaporización es $92,4\text{ J/mol K}$.

a) Indique si la vaporización del bromo es un proceso endotérmico o exotérmico.

b) Calcule ΔG de vaporización a 1 bar y $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. ¿Es espontánea la vaporización en esas condiciones?

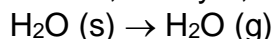
c) Suponiendo que ΔH_v y ΔS_v varían poco con la temperatura, calcule la temperatura de ebullición normal del bromo (es decir, la temperatura a la cual se establece el equilibrio de vaporización a 1 bar).

Rta: a) Endotérmica. b) $-0,531\text{ kJ mol}^{-1}$; sí es espontánea si P y T permanecen en dichos valores c) 59°C .

Problema 3 (Desafíos Adicionales)

A 0,01°C y 4,58 Torr ΔH_{vap} y ΔS_{vap} para el agua líquida valen 45,05 kJ/mol y 165 J/mol K respectivamente. Los valores de ΔH_{fus} y ΔS_{fus} a igual temperatura y presión son 6,004 kJ/mol y 21,98 J/mol K.

a) Calcule el ΔH y el ΔS a 0,01°C y 4,58 Torr para el proceso



b) Calcule el ΔG a esa temperatura y presión para los tres procesos (fusión, vaporización y sublimación). ¿Qué particularidad presenta el sistema agua en esas condiciones?

Atención: tenga en cuenta el número de cifras significativas de los datos e informe el resultado teniendo en cuenta las mismas!!!!

Rta:

a) $\Delta H_{sub}=51,05 \text{ kJ mol}^{-1}$

$\Delta S_{sub}=187 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

b) $\Delta G_{vap}=3,35 \text{ J mol}^{-1}$

$\Delta G_{fus}=3,24 \text{ J mol}^{-1}$

$\Delta G_{sub}= -2,87 \text{ J mol}^{-1}$

Problema 4 (Para resolver de forma autónoma)

¿Por qué cuando ocurre un cambio de fase en una sustancia pura, a pesar de haber un intercambio de calor con el medio, la temperatura del sistema no varía hasta que desaparece una de las fases? Discuta con argumentos termodinámicos.

Rta: El calor transferido al sistema se consume en vencer las interacciones intermoleculares y en el cambio de entropía del sistema. El sistema se comporta como si tuviera una capacidad calorífica infinita hasta que la transformación se completa y en consecuencia el cambio de temperatura es nulo durante la transición de fase.

Problema 5 (Para resolver de forma autónoma)

Indique cuáles de las siguientes variables influyen sobre la presión de vapor de una sustancia: i- volumen de la muestra; ii- temperatura; iii- presión de aire sobre el líquido (suponga que no se disuelve el aire en éste, desprecie el efecto de Poynting).

Rta: La presión de vapor es una función exponencial de la temperatura; su dependencia está descrita por la ecuación de Clausius-Clapeyron. i) no influye en la presión de vapor, pues el volumen es una variable extensiva ii) influye, de acuerdo a la ecuación de Clausius-Clapeyron iii) no influye, pues la fase líquida continua en su estado puro.

Problema 6 (Para resolver de forma autónoma)

Se hace vacío en un recipiente de 2 dm³ de capacidad que se encuentra termostatzado y conectado a un manómetro de mercurio. La temperatura, 34,6°C, coincide con la de ebullición normal ($P=1 \text{ atm}$) del éter etílico, (C₂H₅)₂O.

a) Se introducen 2,0 g de éter en el recipiente. ¿Cuál es la presión que indicaría el manómetro si todo el éter se vaporizara? (suponga comportamiento ideal del vapor).

b) Si se introducen 8,0 g adicionales de éter en el recipiente, ¿qué pasará? ¿Qué presión se leerá en el manómetro?

c) Al sistema del punto (b) se le introducen 200 cm³ de N₂ medidos en CNPT (suponer comportamiento ideal). Calcule la presión parcial de N₂, la presión parcial de éter y la presión total que indicará el manómetro. Suponga que el N₂ no es soluble en éter.

Rta: a) $P_{\text{éter}}=0,341$ atm. b) $P_{\text{éter}}=1$ atm. c) $P(\text{N}_2)=0,113$ atm, $P_{\text{éter}}=1$ atm, $P_{\text{manómetro}}=1,113$ atm.

Link Video Explicación: <https://youtu.be/h0llswtts9Y?t=1>

Problema 7 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Analice, utilizando la regla de las fases

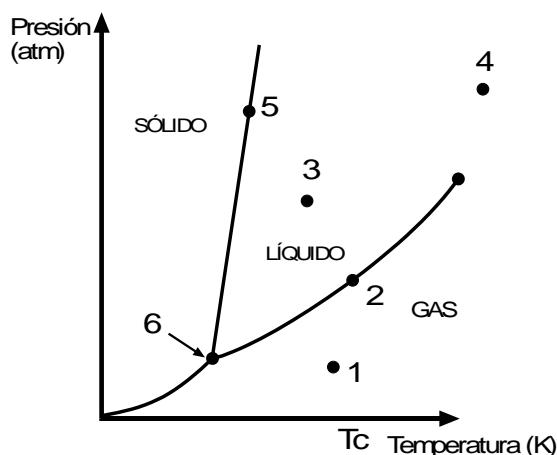
- i) el sistema $\text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (v)$ en las condiciones del punto crítico
- ii) el sistema $\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO} (s) + \text{CO}_2$ a 25 °C.

Rta: i) 0 grados de libertad. ii) 1 grado de libertad; existe una restricción dada por la estequiometría de la reacción.

6.2.2 Diagramas de fase de sustancias puras

Problema 8 (Para resolver de forma autónoma)

Analice el diagrama de fases P vs. T para una sustancia pura. Identifique el punto crítico en el diagrama (no está dibujado a escala lineal). El punto triple se encuentra en 0,01°C y 0,00602 atm.



a) Aplique la regla de las fases en las regiones en que está c/u de los estados 1 a 6.

b) Discuta el diagrama de fases P - T . Para cada curva de coexistencia, analice el signo de la pendiente ($\Delta P/\Delta T$) en función de los signos de ΔH , ΔS y ΔV de la transición correspondiente. Explique por qué el punto de ebullición varía mucho con la presión, y por qué no sucede lo mismo con el punto de fusión.

Rta: a) 2, 1, 2, 2, 1, 0. b) positiva para evaporación y sublimación y fusión.

Problema 9 (Puede requerir alguna guía extra, en clase – Ítem a) (Desafíos Adicionales – Ítems b, c y d)

Empleando el diagrama de fases del agua (punto triple en 0,01°C y 4,58 Torr y punto crítico en 374°C y 1,66x10⁵ Torr) indique cómo será el signo de ΔG para los siguientes procesos:

- | | | | |
|----|------|---|-----------------------|
| a) | i) | $\text{H}_2\text{O (l)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (s)}$ | a -10 °C y 200 Torr. |
| | ii) | $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ | a 0 °C y 4,0 Torr. |
| | iii) | $\text{H}_2\text{O (v)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (l)}$ | a 100 °C y 760 Torr. |
| | iv) | $\text{H}_2\text{O (s)} \rightarrow \text{H}_2\text{O (v)}$ | a -10 °C y 4,45 Torr. |

b) Sabiendo que ΔH_v del agua a 100 °C es 40,7 kJ/mol, calcule la temperatura de ebullición del agua a 2 atm (temperatura de cocción en una olla de presión). Tome como dato el punto de ebullición normal del agua.

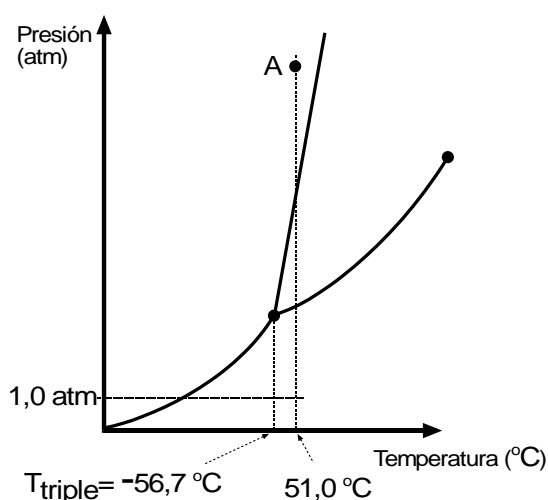
c) La ciudad de Jujuy está aproximadamente a 1200 m sobre el nivel del mar. Si la presión barométrica es 680 Torr, ¿a qué temperatura hervirá allí el agua?

d) Describa todos los cambios de fase que ocurren cuando una muestra de vapor de agua se presuriza a 0 °C desde una presión inicial de 1 Torr hasta una presión final de 10 atm.

Rta: a) i) $\Delta G < 0$, espontáneo. ii) $\Delta G > 0$, no espontáneo. iii) $\Delta G = 0$, equilibrio. iv) $\Delta G > 0$, no espontáneo. b) $T_{eb} = 121$ °C. c) $T_{eb} = 96,9$ °C. d) Sólido \rightarrow líquido.

Problema 10 (Puede requerir alguna guía extra, en clase – Ítems a y b) (Desafíos Adicionales – Ítem c)

El siguiente es el diagrama de fases del dióxido de carbono (no está a escala lineal):



a) Describa qué le sucede a una muestra de CO₂, inicialmente en el punto A del diagrama de fases, cuando se disminuye la presión a temperatura constante.

b) ¿Cómo justifica que el CO_2 (s) a 1 bar (hielo seco) no funde, sino que sublima al calentarse?

c) Dados los siguientes datos de presión de vapor y temperatura para CO_2 (s):

T (°C)	-85,7	-69,1	-61	-56,7
p_v (bar)	0,53	2,0	3,3	5,0

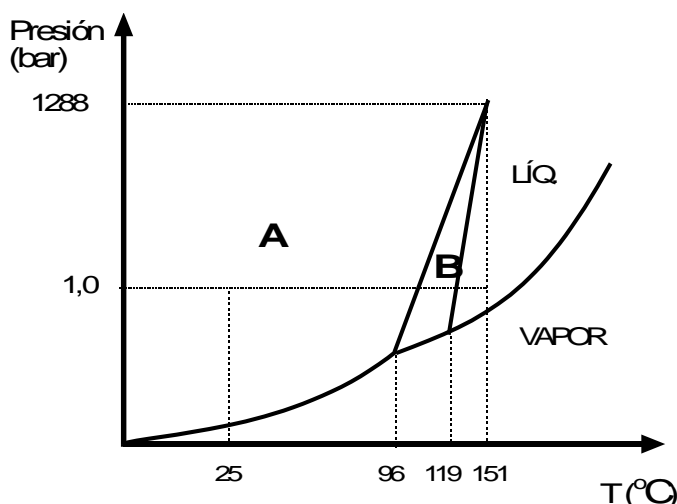
Determine mediante un método gráfico ΔH_s y la temperatura de sublimación normal del CO_2 .

Rta: a) $S \rightarrow L \rightarrow G$. b) Se encuentra por debajo del punto triple.

c) i) $\Delta H_{sub} = 25,52 \text{ kJ mol}^{-1}$, asumiendo que dicha magnitud es constante en el intervalo de temperatura tabulado ii) $T_{sub} = -78,04 \text{ °C}$.

Problema 11 (Desafíos Adicionales)

El azufre sólido existe en dos estados cristalinos alotrópicos diferentes, la fase sólida ortorrómbica y la monoclinica. A partir de los siguientes datos a 25 °C y 1 bar, y considerando el diagrama de fases (el diagrama no está dibujado a escala lineal):



S (ortorrómbico) $\rightarrow S$ (monoclínico): $\Delta H^\circ = 340 \text{ J/mol}$

S° (azufre ortorrómbico): $32,0 \text{ J/K mol}$.

S° (azufre monoclínico): $32,8 \text{ J/K mol}$.

a) Indique cuál es la forma alotrópica del azufre estable a 25 °C y 1 bar.

b) Indique, en base al resultado obtenido en (a), cuál es el sólido A y cuál el sólido B en el diagrama de fases y cuál es la curva de equilibrio $S_r(s) \rightleftharpoons S_m(s)$

c) Discuta cómo son las relaciones de densidad entre ambos sólidos y entre el sólido B y el líquido.

Rta: a) Azufre rómbico. b) A es azufre ortorrómbico. c) $\delta_{ortorrómbico} > \delta_{monoclínico}$

Problema 12 (Para resolver de forma autónoma)

- a) Dibuje en forma cualitativa un diagrama de fases para el bromo a partir de los datos que se proporcionan, indicando la fase estable en cada región del diagrama y los puntos correspondientes al punto triple, punto crítico, la temperatura de fusión normal y la temperatura de ebullición normal. Justifique brevemente.
- b) A partir de los datos provistos estime el valor de la entalpía de vaporización del Br_2 líquido. Indique las suposiciones necesarias para realizar dicha estimación.
- c) La densidad del Br_2 líquido a temperatura ambiente es $3,103 \text{ g cm}^{-3}$. Indique si la densidad del Br_2 sólido será mayor o menor y justifique en base a la termodinámica en forma clara y breve.

Datos: punto triple = (265,85 K, 0,0579 atm), punto crítico = (588 K, 102,05 atm), temperatura de fusión normal (265,90 K), temperatura de ebullición normal (331,9 K).

Rta: b) $\Delta H_{\text{vap}} = 31,64 \text{ kJ mol}^{-1}$. c) La densidad del sólido es mayor.

Link Video Explicación: https://youtu.be/snBWcUXBC_k?t=1

Problema 13 (Para resolver de forma autónoma)

La formación de C (diamante) a partir de C (grafito) no es (¡desgraciadamente!) un proceso espontáneo en condiciones estándar.

- a) Demuestre esta afirmación calculando ΔG° a partir de datos de tablas de ΔH_f° y ΔS_f° .
- b) Indique si existe alguna temperatura a la cual sea posible fabricar diamantes a partir de grafito a 1 bar de presión. Suponga que ΔH y ΔS no varían con la temperatura.
- c) Sabiendo que la densidad del diamante es $3,52 \text{ g cm}^{-3}$ y la del grafito es $2,25 \text{ g cm}^{-3}$, interprete el resultado anterior teniendo en cuenta el signo de la pendiente de la curva P vs. T . Explique si un aumento de la presión favorecería o no la formación de diamante a partir de grafito.

Rta: a) $\Delta G = 2,894 \text{ kJ mol}^{-1}$

Datos de tablas usados $\Delta H_{f,\text{grafito}} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\circ_{\text{grafito}} = 5,740 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\Delta H_{f,\text{diamante}} = 1,896 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\circ_{\text{diamante}} = 2,377 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

- b) Como ΔH es positivo y ΔS es negativo (y por ende lo es $T\Delta S$), ΔG nunca puede ser negativo a 1 bar de presión por lo que no existe temperatura a la cual sea factible convertir grafito en diamante a esa presión.
- c) El aumento de la presión favorece la formación de diamante.

6.2.3 Soluciones ideales

Problema 14 (Para resolver de forma autónoma)

Discuta las interacciones presentes en los sistemas inicial (componentes puros) y final (solución), indicando las energías involucradas en el proceso de disolución, en los siguientes casos:

- 1) NaCl en agua
- 2) Sacarosa en etanol.
- 3) Oxígeno en agua
- 4) CH_2Cl_2 y CCl_4

¿Cuál/es de estas soluciones espera que se comporte/n idealmente?

Rta:

Sistema	Inicial	Final
NaCl en Agua	Iónicas; puente H y dipolo; VdW	Ion-dipolo; VdW
Sacarosa en etanol	puente H; dipolo; VdW	puente H; dipolo; VdW
Oxígeno en Agua	VdW; dipolo; puente H	Dipolo-dipolo inducido; VdW.
CH_2Cl_2 en CCl_4	Dipolo; VdW	Dipolo-dipolo inducido; VdW.

Si bien es en general difícil predecir que mezcla se comportará idealmente con los datos provistos, por la similitud molecular y el tipo de interacciones intermoleculares entre los puros, la mezcla 4 es la que más se acerca a la idealidad.

Problema 15 (Desafíos Adicionales)

Decida si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas. Justifique brevemente su respuesta.

- a) Las soluciones ideales pueden desprender o consumir calor al prepararse.
- b) La temperatura de ebullición de una solución conteniendo un soluto no volátil es siempre mayor que la temperatura de ebullición del líquido puro.
- c) A una dada temperatura, dos líquidos A y B poseen la misma presión de vapor y sus disoluciones son ideales; entonces, cualquiera sea la proporción de A respecto de B en la mezcla, las composiciones de las fases gaseosa y líquida son iguales.

Rta: a) Falso, una solución ideal tiene $\Delta H = 0$, por lo tanto la mezcla se produce espontáneamente pues está ΔG depende solamente del aumento de entropía.

b) Verdadero siempre que valga la ley de Raoult. En tal caso la presión de vapor baja en presencia de solutos no volátiles y T_{eb} aumenta consecuentemente.

c) Verdadero, si p^0_i es la presión de vapor de los líquidos puros $p_{y_A} = p_A = p^0 x_A$ y como $p_{\text{total}} = x_A p_A^0 + x_B p_B^0 = (x_A + x_B) p^0 = p^0$, luego $y_A = x_A$.

Problema 16 (Desafíos Adicionales)

Un investigador algo descuidado olvidó rotular dos botellas que contenían dos líquidos: n-hexano (C_6H_{14}) y n-heptano (C_7H_{16}). Para identificarlos realizó un experimento en el cual midió las presiones de vapor a distintas temperaturas y obtuvo los siguientes datos:

$T (^{\circ}C)$	50	60	70	80	90	100
P_A (Torr)	401	566	787	1062	1407	1836
P_B (Torr)	141	209	302	427	589	795

a) Usando solamente los resultados experimentales y datos termodinámicos de tablas, ¿cómo puede el investigador decidir qué líquido contenía cada botella?

b) ¿Cuál será el signo del ΔG para el proceso $B (l) \rightarrow B (g)$ en las siguientes condiciones: i) $70^{\circ}C$, 1 bar; ii) $100^{\circ}C$, 1 bar; iii) $80^{\circ}C$, 566 mm Hg? Justifique su respuesta.

c) Indique la composición de una mezcla de n-hexano y n-heptano cuya temperatura de ebullición normal es $80^{\circ}C$.

Rta: a) Determinando ΔH mediante un ajuste según Clapeyron-Clausius. Cualitativamente el hexano debería tener mayor presión de vapor, a una dada temperatura, que el heptano. Esto es así porque este último es más polarizable, por lo que las interacciones dispersivas, atractivas, serán más intensas, y en consecuencia menor será su tendencia a evaporarse y menor su presión de vapor. b) i) $\Delta G > 0$ ii) $\Delta G < 0$ iii) $\Delta G > 0$. c) suponiendo solución ideal $x_A = 0,52$ y $x_B = 0,48$.

Problema 17 (Puede requerir alguna guía extra, en clase – Ítem a) (Desafíos Adicionales – Ítems b, c, d y e)

Se prepararon distintas mezclas de bromobenceno (C_6H_5Br) (1) y clorobenceno (C_6H_5Cl) (2) y se determinó la presión total de equilibrio, P_{total} , de las mismas a $155^{\circ}C$, obteniéndose:

x_1	0,21	0,24	0,41	0,62	0,83
P_{total} (Torr)	1215,5	1197,2	1094,0	966,3	839,0
P_1					
P_2					
y_1					

a) Sabiendo que la presión de vapor del clorobenceno es 1343 Torr y la del bromobenceno 735,5 Torr (ambas a $155^{\circ}C$), discuta si estos dos líquidos cumplen con la ley de Raoult. ¿Hubiera esperado este comportamiento considerando la naturaleza de los componentes de la solución? Teniendo en cuenta su respuesta, complete el cuadro anterior.

b) Represente en un mismo gráfico:

- i) P_1 , P_2 y P_{total} en ordenadas vs. composición en el líquido (x_1)
 ii) ídem vs. composición en el vapor (y_1).
 Identifique cada zona del diagrama construido, indicando las fases presentes.
- c) Analice el gráfico e indique:
- ¿qué relación funcional existe entre P y la fracción molar x_1 ?
 - ¿qué relación funcional existe entre la presión parcial y la fracción molar de un componente?
 - ¿qué relación funcional existe entre P y la fracción molar y_1 ?
- d) Aplique la regla de las fases a un punto en la zona de equilibrio líquido-vapor.
- e) ¿Cuál es la aplicación más importante de estas descripciones de equilibrios binarios líquido-vapor?

Rta: a) Cumple con la ley de Raoult.

x_1	0,21	0,24	0,41	0,62	0,83
P_{total}	1215,5	1197,2	1094	966,3	839
P_1	154,5	176,5	301,6	456	610,5
P_2	1061	1020,7	792,4	510,3	228,3
y_1	0,13	0,15	0,28	0,47	0,74

- b) Gráfico de los valores de la tabla de a).
- c) i) $p = p_2^0 + x_1(p_1^0 - p_2^0)$, ii) $p_1 = p_1^0 x_1$, $p_2 = p_2^0 x_2$, iii) $P = \frac{P_A^0 P_B^0}{P_A^0 + (P_B^0 - P_A^0)y_A}$
- d) sobre la curva $n=2$ (T es una de las variables, pero el diagrama es a T constante o sea que a T constante hay un grado de libertad).
- e) destilación (separación de componentes).

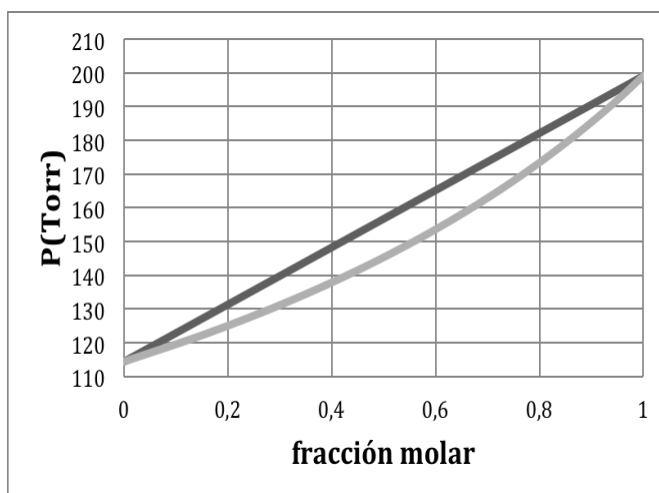
Problema 18 (Desafíos Adicionales)

Sobre el diagrama de fases P vs. (x , y) del problema anterior explique cómo separaría los componentes de la mezcla mediante un proceso de destilación isotérmica. Este proceso consiste en disminuir la presión sobre la solución a temperatura constante, por ejemplo, temperatura ambiente.

Rta: Al bajar la presión el vapor se enriquece en el componente más volátil.

Problema 19 (Desafíos Adicionales)

La siguiente figura muestra el diagrama de fases de P vs x a 25°C para mezclas binarias de cloroformo (CHCl_3 , $P^0=199,1$ Torr) y tetracloruro de carbono (CCl_4 , $P^0=114,5$ Torr), las cuales se comportan de forma ideal.



- Identifique las regiones correspondientes a cada fase en el diagrama e indique qué representan la recta y la curva.
- Calcule la temperatura de ebullición normal de cada uno de los componentes de la mezcla.
- En un recipiente se introduce una mezcla de ambos componentes a una temperatura de 25°C . Se observa que hay presentes dos fases y se mide una presión 150 Torr. Calcule la composición de cada fase.
- En otro experimento realizado a 25°C se introduce una mezcla de tetracloruro de carbono (0,6 moles) y cloroformo (0,4 moles) y se fija la presión en 120 Torr.
 - describa el sistema (número de fases, composición) en estas condiciones.
 - Ahora se comprime lentamente hasta 180 Torr. Describa los cambios de composición del sistema a medida que se comprime.

Datos: $\Delta H^0_{\text{vap}}(\text{CHCl}_3) = 31,4$ kJ/mol , $\Delta H^0_{\text{vap}}(\text{CCl}_4) = 28,6$ kJ/mol

Rta: a) 120 Torr $y=0,6$; 154 Torr $y=0,6$, $x=0,463$; 165 Torr $y=0,723$, $x=0,6$; 80 Torr $x=0,6$, $y=0$; b) $T_{\text{cloroformo}} 61^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{tetracloruro}} 77^{\circ}\text{C}$.

Link Video Explicación: https://youtu.be/Nwm5Y7f5_f0?t=2

Problema 20 (Para resolver de forma autónoma)

La figura de la derecha representa un diagrama de equilibrio l-v para una mezcla 1-propanol:metanol a 1 bar.

a) Infiera de ese diagrama cuál es la temperatura de ebullición normal de c/u de los dos alcoholes puros.

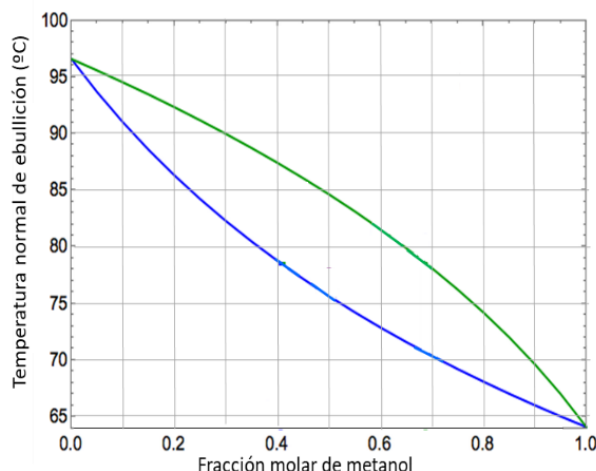
b) A 60°C ¿cuál de los dos líquidos puros tendrá mayor presión de vapor?

c) Describa qué sucede cuándo una mezcla líquida de $x_{\text{metanol}} = 0,5$ se calienta hasta 76°C, a $p_{\text{ext}} = 1$ bar.

d) Infiera del diagrama cuál es la composición de la fase vapor en equilibrio con una mezcla líquida de $x_{\text{propanol}} = 0,6$ a $p_{\text{ext}} = 1$ bar.

e) ¿Cuál es la temperatura de ebullición normal de una mezcla con $x_{\text{metanol}} = 0,3$?

f) Utilice el gráfico para describir brevemente en qué consiste una destilación fraccionada a presión atmosférica.

**6.2.4 Solubilidad de gases****Problema 21 (Desafíos Adicionales)**

La solubilidad del N_2 puro en sangre a 37°C y 1,0 atm es $6,2 \cdot 10^{-4}$ M. Cuando un buzo baja a una profundidad de 26 m, la presión que experimenta es aproximadamente 3,5 atm. Si el tanque que lleva para la respiración contiene aire (78% de N_2), ¿cuál será la concentración de N_2 disuelto en su sangre? ¿Qué pasará cuando suba a la superficie? Explique el motivo por el cual el gas que respiran los buzos es una mezcla de O_2 y He en lugar de aire (busque datos de las constantes de Henry para dichos gases y compare con el N_2).

Rta: $1,69 \cdot 10^{-3}$ M; el N_2 en exceso se desorbe y se formarán burbujas de N_2 en la sangre, hasta que la concentración disuelta alcance el valor de equilibrio, $4,8 \cdot 10^{-4}$ M.

Problema 22 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

a) Calcule la concentración de CO_2 en una bebida “gaseosa” que se ha embotellado con una presión parcial de 4,0 atm a 25°C. La constante de Henry para el CO_2 en agua a esa temperatura es $1,79 \times 10^3$ atm.

b) Calcule la concentración de CO_2 en una “gaseosa” que se deja equilibrar con la presión ambiente, sabiendo que la presión parcial de CO_2 en el aire es 3×10^{-4} atm a 25°C.

Expresé en ambos casos la concentración de CO_2 en fracción molar y en mol/L.

Rta: a) $2,23 \cdot 10^{-3}$, 0,12 m b) $1,66 \cdot 10^{-7}$, $9,3 \cdot 10^{-6}$ M

Link Video Explicación: <https://youtu.be/PY25ZSBjWVI?t=1>

6.2.5 Propiedades coligativas

Problema 23 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

Se prepara una serie de soluciones a 20 °C, usando 180 g de agua como solvente y 10 g de un soluto no volátil.

- a) ¿Cuál será el descenso relativo de la presión de vapor si el soluto es:
 - i) sacarosa (masa molar: 342 g/mol)?
 - ii) glicerina (masa molar: 90 g/mol)?
 - iii) dextrina (masa molar 1091 g/mol)?

b) ¿Qué aplicación tiene esta propiedad? ¿Cómo podrá medirla en el laboratorio? Diseñe y discuta una experiencia apropiada.

Rta: i) $2,92 \cdot 10^{-3}$ ii) 0,0111 iii) $9,16 \cdot 10^{-4}$

Problema 24 (Para resolver de forma autónoma)

El CaCl_2 se disuelve en agua dando iones Cl^- y Ca^{2+} . Considerando que la sal se encuentra completamente disociada, calcule para una solución 0,55 molal de CaCl_2 en agua:

- a) la presión de vapor de la solución a 25 °C.
- b) el ascenso ebulloscópico.
- c) el descenso crioscópico.
- d) la presión osmótica a 25 °C.

Datos: la presión de vapor de agua a esa temperatura es 23,76 Torr.

$k_c = 1,86 \text{ K.kg/mol}$; $k_e = 0,51 \text{ K.kg/mol}$; $\delta_{sn} (25 \text{ °C}) = 1,02 \text{ g/ml}$

Rta: a) 23,07 torr . b) 0,83°C. c) 3,07°C. d) 39,5atm

Link Video Explicación:

<https://youtu.be/o65d26iEe6E?t=4>

Problema 25 (Puede requerir alguna guía extra, en clase)

La sangre tiene una presión osmótica de 7,7 atm. Si debe estudiar un preparado de glóbulos rojos al microscopio a temperatura ambiente (25 °C):

- a) ¿qué concentración debería tener la solución utilizada para hacer el preparado si se emplearan como soluto: i) glucosa; ii) NaCl
- b) ¿qué fenómenos observaría en el microscopio si la concentración de la solución fuera mayor o menor que la calculada?

Rta: a) i) glucosa 0,315, ii) NaCl 0,158 M.

Problema 26 (Desafíos Adicionales)

El proceso de ósmosis inversa permite desalinizar agua salada (por ejemplo agua de mar). Para ello es necesario aplicar a la solución salina una presión superior a su presión osmótica. De esta forma el solvente es forzado a fluir desde la solución salina al compartimiento del solvente puro.

Teniendo en cuenta que la composición promedio del agua de mar es: $[\text{Cl}^-] = 0,546 \text{ M}$; $[\text{Mg}^{2+}] = 0.053 \text{ M}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.028 \text{ M}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 0.010 \text{ M}$; $[\text{K}^+] = 0,010 \text{ M}$; $[\text{Na}^+] = 0,466 \text{ M}$ y que la temperatura de trabajo es 25°C , determine cuál es la presión mínima que debe aplicarse a una muestra de agua de mar confinada por una membrana permeable al agua, para que pueda producirse el fenómeno de ósmosis inversa.

Rta: 27,200 atm

Problema 27 (Desafíos Adicionales)

a) ¿Por qué para inyectar un fármaco en forma endovenosa éste se diluye en soluciones isotónicas y no en agua? (isotonía: igualdad de presión osmótica con los líquidos de los tejidos).

b) ¿Por qué en lugares donde se producen nevadas se arroja sal (CaCl_2 o NaCl) sobre las carreteras?

c) ¿Por qué antes de la existencia de las heladeras era usual conservar carnes en forma de fiambres, o frutas en forma de mermeladas?

Rta: a) igualar presiones osmóticas para evitar ingreso excesivo de agua a las células.

b) Se aprovecha el descenso crioscópico para descongelar hielo y/o nieve, así como para inhibir su formación.

c) El salado y/o azucarado baja la presión de vapor de agua; si consideramos la pared celular una membrana de ósmosis, el agua de los microorganismos migrará hacia el alimento, y dichos descomponedores se inactivarán.

TRABAJO PRÁCTICO N° 6: PROPIEDADES COLIGATIVAS.

6.1 OBJETIVOS

- Obtener la constante crioscópica molal del agua a partir del descenso de la temperatura de fusión de soluciones de molalidad conocida.
- Obtener el valor del factor de van't Hoff para solutos iónicos.

6.2 INTRODUCCIÓN

Como se explica en la introducción teórica al comienzo de esta unidad (ver secciones 6.1.2.5.b y 6.1.2.6), la presencia de solutos disminuye la temperatura de fusión del solvente. Esta disminución es proporcional a la molalidad de la solución y al factor de van't Hoff (i) según:

$$\Delta T_c = T_0 - T_f(sn) = imK_c \quad \text{Ec. 1}$$

Es importante remarcar que la constante crioscópica molal (K_c) depende solamente de las propiedades del solvente puro, y no depende de la composición química del soluto.

En esta práctica determinaremos la temperatura de fusión de soluciones acuosas de diferente tipo y concentración de soluto a fin de determinar la constante crioscópica del agua y el factor de van't Hoff de cada soluto. La temperatura se determinará por medio de un termómetro (graduado cada 0,1°C).

6.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

6.3.1 Materiales.

Soluciones acuosas de: Etanol, Glicerol, KCl y Na₂SO₄
Termómetro (graduado cada 0,1°C)
Cronómetro
Tubo de crioscopia
Taza térmica
Hielo granizado
Sal gruesa común

Precauciones de seguridad

Use en todo momento los elementos de protección personal.

6.3.2 Procedimiento experimental

6.3.2.a Calibración del termómetro

Para calibrar el termómetro se medirá la temperatura de fusión del agua pura ($T_f = 0^\circ\text{C}$). Se registrará la temperatura de una muestra de agua líquida a medida que ésta se vaya enfriando por acción de un baño refrigerante. La aparición de hielo indicará que el sistema se encuentra a la temperatura T_f . Se seguirán los siguientes pasos:

- 1- Limpie cuidadosamente el termómetro con agua destilada.
- 2- Prepare un baño refrigerante. El baño refrigerante es una mezcla de hielo y sal en una proporción tal que la mezcla llega a una temperatura aproximada de -20°C . Para prepararlo se llena una taza térmica con una mezcla de sal común y hielo granizado en una proporción aproximada de 1:3 en masa.
- 3- En un tubo de crioscopia limpio coloque **aproximadamente** 15 ml de agua destilada junto con el termómetro y sumerja el conjunto en el baño refrigerante asegurando que el agua dentro del tubo quede completamente inmersa en el hielo.
- 4- Inmediatamente registre la temperatura cada 30 segundos agitando el líquido continua y cuidadosamente con el termómetro. Continúe registrando la temperatura hasta que observe la **formación de cristales** y no registre **diferencias significativas entre medidas sucesivas**.
- 5- Debe lograr tomar al menos 6 valores consecutivos de temperatura donde se hayan cumplido las 2 condiciones anteriores.
- 6- Determine la diferencia entre el valor registrado por su termómetro y la temperatura de fusión del agua pura ($T = 0^\circ\text{C}$). Ya posee su termómetro calibrado para determinar K_c del agua!!

6.3.2.b Determinación de la K_c del agua

En segundo lugar se obtendrá la K_c del agua a través de la determinación del descenso crioscópico (ΔT_c) de soluciones de Etanol-Agua y/o Glicerol-Agua de concentración molal conocida, entre 0,8 m y 4 m. Debe usar el mismo termómetro calibrado en 6.3.2.a.

- 1- Limpie y seque el tubo de crioscopia y el termómetro.
- 2- Coloque **aproximadamente** 15 ml de la solución elegida y el termómetro en el tubo de crioscopia y sumerja el conjunto en el baño refrigerante asegurando que la solución dentro del tubo quede completamente inmersa en el hielo.
- 3- Inmediatamente registre la temperatura cada 30 segundos agitando el líquido continua y cuidadosamente con el termómetro. Continúe registrando la temperatura hasta que la **formación de cristales** sea completa.

Repita el procedimiento anterior para **5 concentraciones** diferentes de soluto.

6.3.2.c Determinación de i para sales de baja asociación iónica

En tercer lugar se obtendrá el valor del factor de van't Hoff (i) a través de la determinación del descenso crioscópico (ΔT_c) de una solución acuosa de KCl y/o Na_2SO_4 de concentración molal conocida.

- 1- Limpie y seque el tubo de crioscopia y el termómetro.
- 2- Coloque **aproximadamente** 15 ml de la solución elegida y el termómetro en el tubo de crioscopia y sumerja el conjunto en el baño refrigerante asegurando que la solución dentro del tubo quede completamente inmersa en el hielo.
- 3- Inmediatamente registre la temperatura cada 30 segundos agitando el líquido continua y cuidadosamente con el termómetro. Continúe registrando la temperatura hasta que la **formación de cristales** sea completa.

6.3.3 Tratamiento de los resultados

- Grafique las curvas de enfriamiento (Temperatura vs tiempo).
- La constante crioscópica podría obtenerse de cualquiera de las medidas, sin embargo, errores sistemáticos en el procedimiento experimental hacen que sea poco recomendable. Por ello, para obtener un valor confiable de la constante crioscópica del agua es conveniente graficar el descenso crioscópico ($T_0 - T_f(\text{sn})$) en función de la molalidad. La pendiente de este gráfico es K_c multiplicada por el factor i de van't Hoff.
- A partir del descenso crioscópico obtenido para la solución de KCl y/o Na_2SO_4 y de la determinación de K_c utilizando solutos no iónicos (Etanol y Glicerol) se puede obtener el factor i para los electrolitos fuertes (ec. 1).

6.4 Preguntas para afianzar conceptos (se sugiere discutir las en grupo).

- 1) ¿Qué propiedades debe tener un soluto para ser utilizado en la determinación de la constante crioscópica del agua?
- 2) ¿Por qué cambian las pendientes en la curva de enfriamiento?
- 3) ¿Cuáles son los errores sistemáticos en el método experimental utilizado?
¿Cómo se minimizan?
- 4) ¿Qué tipo de error (por exceso o defecto) se comete en la determinación de K_c si:

- a. La temperatura es constante pero no se formaron cristales.
- b. Se pierde parte de la solución del tubo de crioscopia.
- c. Se espera demasiado tiempo luego de la solidificación de toda la muestra para determinar la temperatura de fusión.

6.5 Informe.

En el informe se debe incluir:

- Tablas con todos los datos obtenidos en el laboratorio (pueden estar en el apéndice).
- Curvas de enfriamiento y gráficos de descenso crioscópico vs. molalidad para cada tipo de soluto con la regresión lineal correspondiente.
- Determinación de K_c en forma gráfica y a partir de la regresión lineal.
- Discusión de los resultados obtenidos y contraste con los datos tabulados.
- Discusión de las principales fuentes de error e inconvenientes encontrados al realizar la práctica.

6.6 Modelo de INFORMES del Trabajo Práctico de la UNIDAD 6: PROPIEDADES COLIGATIVAS

Comisión Nro:

Integrantes:

Objetivos:

.....

.....

.....

.....

Ecuación asociada al fenómeno:

.....

.....

.....

.....

Resultados

Material utilizado:

--

Determinación de la Kc del agua

Exp.	Molalidad Etanol (m)	T _f agua (°C)	T _f solución (°C)	ΔT_c
1				
2				
3				
4				
5				

Tabla I: _____

- Adjuntar gráfico correspondiente a la tabla anterior, incluyendo trazado de la recta que mejor aproxime visualmente los puntos experimentales, y determinación gráfica de su pendiente.
- Efectuar un ajuste lineal sobre los puntos anteriores. Graficar la recta resultante de dicho ajuste, y explicitar:
Programa utilizado o metodología seguida: _____
Ecuación de la recta de ajuste lineal: _____

$K_c =$ _____ (gráficamente) $K_c =$ _____ (del ajuste)

Exp.	Molalidad Glicerol (m)	T_f agua ($^{\circ}\text{C}$)	T_f solución ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_c
1				
2				
3				
4				
5				

Tabla II: _____

- Adjuntar gráfico correspondiente a la tabla anterior, incluyendo trazado de la recta que mejor aproxime visualmente los puntos experimentales, y determinación gráfica de su pendiente.
- Efectuar un ajuste lineal sobre los puntos anteriores. Graficar la recta resultante de dicho ajuste, y explicitar:
Programa utilizado o metodología seguida: _____
Ecuación de la recta de ajuste lineal: _____

$K_c =$ _____ (gráficamente) $K_c =$ _____ (del ajuste)

Promediando ambas determinaciones se obtiene:

$K_c =$

Discusión (incluir análisis de las curvas de enfriamiento):

.....
.....
.....
.....

.....

.....

.....

.....

Determinación de i para sales de baja asociación

Exp.	Molalidad (m)	T ₀ agua	T _f solución	ΔT_c	i
1					

Tabla III:_____

Exp.	Molalidad (m)	T ₀ agua	T _f solución	ΔT_c	i
1					

Tabla IV:_____

Discusión

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Conclusiones

Bibliografía