

Sistemas de composición variable

La ecuación fundamental para una sustancia pura o para una mezcla de composición fija  $\rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$

Si varía el número de moles de las sustancias presentes

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

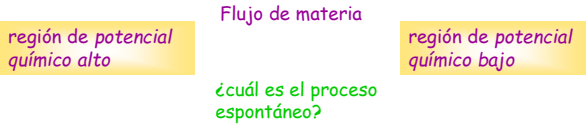
a T, P y la cantidad de moles restantes, el cambio de energía libre de Gibbs será:

$$dG = \mu_i dn_i$$

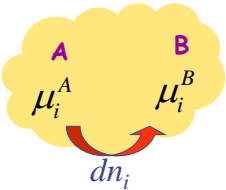
Las propiedades del potencial químico,  $\mu_i$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$$

El aumento de energía de Gibbs por mol de sustancia añadida



Un ejemplo



a P, T y demás moles constantes:

$$dG^A = \mu_i^A (-dn_i) \quad dG^B = \mu_i^B dn_i$$

Cambio total:  $dG = dG^A + dG^B$

$$dG = (\mu_i^B - \mu_i^A) dn_i$$

Si  $\mu_i^A > \mu_i^B$   $dG$  es negativo

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

A P y T ctes:  $dG = \sum_i \mu_i dn_i$

$$\int dG = \int \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\int_{G^*}^G dG = \sum_i \mu_i \int_{n_i^*}^{n_i} dn_i$$

$$G^* = 0 \quad n^* = 0 \quad G = \sum_i \mu_i n_i$$

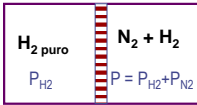
Potencial químico de un gas ideal puro

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln P$$

$\mu^0(T)$  →

completar

Potencial químico de un gas ideal en una mezcla de gases ideales



Cuando se alcanza el equilibrio

$$\mu_{H_2}(puro) = \mu_{H_2}(mezcla)$$

(desarrollo en pizarra)

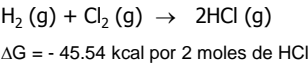
Membrana de paladio que deja pasar solo H<sub>2</sub>

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln \chi_i$$

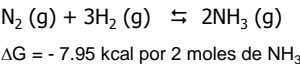
Equilibrio Químico

Introducción

Algunas reacciones son esencialmente completas



En otras reacciones, permanece una mezcla de reactivos y productos sin un cambio químico visible



Ley de acción de masas

Ley propuesta en 1864 por Cato Guldberg y Peter Waage

Si se tiene la siguiente ecuación general:



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Equilibrio Químico en una mezcla

Sistema cerrado a P y T constantes. El sistema consta de una mezcla de varias especies químicas que pueden reaccionar

Si la Energía de Gibbs disminuye a medida que la reacción avanza



La reacción se realiza espontáneamente en esa dirección



tpo= 0     $n_A^0$      $n_B^0$      $n_C^0$      $n_D^0$   
tpo= t     $n_A^0-\xi$      $n_B^0-2 \xi$      $n_C^0+ \xi$      $n_D^0+3 \xi$

$\xi$ = avance de la reacción

En general:     $n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$

$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \longrightarrow dn_i = \nu_i d\xi$

A P y T ctes:     $dG = \sum_i \mu_i dn_i$

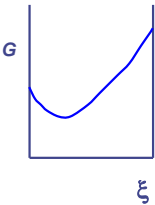
Reemplazando:     $dG = \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi$

La derivada es la rapidez de aumento de la energía de Gibbs de la mezcla con el avance de la reacción

completar

$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$

- negativa →
- positiva →
- cero →



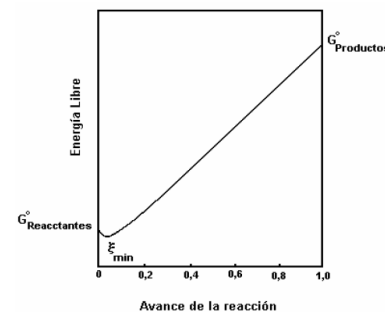
$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \Delta G$   
↑  
**Energía de Gibbs de reacción**

### Variación de energía libre y equilibrio

$\Delta G=0$ ... pero  $\Delta G^0$  puede ser mayor o menor que cero



¿ocurren estas reacciones?  
(completar)



Interpretación del gráfico  
(completar)

### Equilibrio Químico de una mezcla de gases ideales

En general:  $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad \Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i$$

(desarrollo en pizarra)

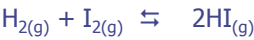
¿Qué pasa cuando el sistema está en equilibrio?  
COMPLETAR

### Constante de equilibrio en función de concentraciones

¿Cuál es la relación y cómo se obtiene?  
(completar)

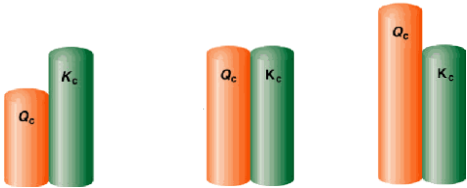
Cuociente de reacción

Consideremos la siguiente reacción:



$$Q = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

Dirección de la reacción:  
Comparando Q y K<sub>c</sub> (o K<sub>p</sub>)

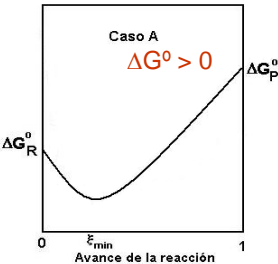


completar

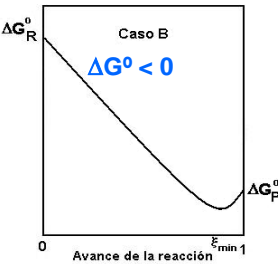
Si Q = K<sub>c</sub>

Si Q > K<sub>c</sub>

Si Q < K<sub>c</sub>



Análisis del gráfico  
(completar)



Análisis del gráfico  
(completar)

Constante de equilibrio y la temperatura

Dado:  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$  [1]

Puede escribirse como:  $\ln K_p = \frac{-\Delta G^0}{RT}$  [2]

Diferenciando se obtiene:  $\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta G^0/T)}{dT}$  [3]

Ec. De Gibbs-Helmholtz:  $\frac{d(\Delta G^0/T)}{dT} = \frac{-\Delta H^0}{T^2}$  [4]

Combinando [3] y [4]  $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$  Ec de van't Hoff

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Considerando esta expresión:  
¿cómo haría un gráfico, cuál sería la pendiente?

TAREA

Buscar una forma más conveniente de expresar esta ecuación para su representación gráfica

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

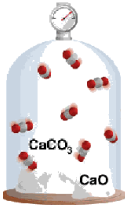
$$\int_{\ln(K_p)_0}^{\ln K_p} d(\ln K_p) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

TAREA

$$\ln K_p = \ln(K_p)_0 - \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

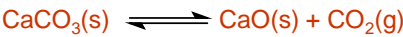
Equilibrios ↻ Homogéneos (una fase)  
↻ Heterogéneos (más de una fase)

Las especies reaccionantes están en **fases distintas**



Equilibrio Heterogéneo

Componentes en distintas fases



En principio se puede escribir  $K_c' = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$

$$K_c' \frac{[\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = K_c = [\text{CO}_2]$$

En términos de presiones  $K_P = P_{\text{CO}_2}$

Grado de disociación y equilibrio

El grado de disociación ( $\alpha$ ) es la cantidad que se disocia a partir de 1 mol o 1 mol/L de sustancia hasta alcanzar el equilibrio.

Rango posible de variación  $0 < \alpha < 1$ .

Aplicación al sistema:  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
Moles iniciales		
Moles disociados		
Moles formados		
Equilibrio		

Moles en equilibrio:

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
Moles iniciales		
Moles disociados		
Moles formados		
Equilibrio		
Fracción molar		

Completar la tabla

completar

Nº total de moles en el equilibrio,  
 $n_{\text{total}} =$

Definir

$K^{\circ}_p$  en función de  $\alpha$

Expresar la constante en términos de la concentraciones y  $\alpha$  !

Factores que afectan el equilibrio

El equilibrio químico representa un **balance** entre la reacción directa e inversa

Cambios en las condiciones experimentales pueden **alterar el balance**

Cambios de:  
Temperatura  
Concentración  
Volumen  
Presión

Regla general  
Principio de Le Chatelier

Factores que afectan el equilibrio  
Cambios en la concentración

¿Qué pasa con la adición de reactante o producto? →

Completar.. ¿cómo se desplaza el equilibrio)

Factores que afectan el equilibrio  
Cambios en el volumen y la presión

Veamos un ejemplo  $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 (\text{g})$

$$Q = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$$

Aumenta presión  $\Rightarrow$  disminuir volumen  
 $Q > K_p \Rightarrow \dots$

Completar.. ¿cómo se desplaza el equilibrio)

Factores que afectan el equilibrio  
Cambios en la temperatura

Depende si la reacción es exo- o endotérmica

Si  $\Delta H$  es negativo  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{Calor}$  (exotérmica)

Completar.. ¿cómo se desplaza el equilibrio si aumenta o disminuye T?

Si  $\Delta H$  es positivo  $\text{A} + \text{Calor} \rightleftharpoons \text{B}$  (endotérmica)

Completar.. ¿cómo se desplaza el equilibrio si aumenta o disminuye T?

Un cambio en la temperatura de la reacción cambia el valor de la constante de equilibrio

Completar.. ¿cómo varía K si aumenta T?

reacción exotérmica  $\Rightarrow \Delta H^\circ$  es negativo  $\Rightarrow$

reacción endotérmica  $\Rightarrow \Delta H^\circ$  es positivo  $\Rightarrow$

$$\ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} - \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



Equilibrio de fases en sistemas simples

Condición de equilibrio:

“el potencial químico de una sustancia es el mismo a través del sistema independiente de cuantas fases estén presentes”

Para una sustancia pura o una mezcla de componentes fijos

$$dG = -SdT + VdP \quad / \quad n$$

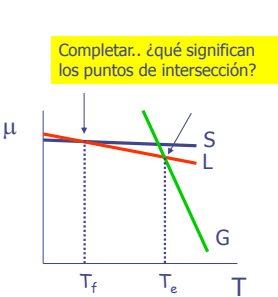
$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}$$

Para un sistema de un componente:

$$\mu = \frac{G}{n}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V}$$



$$\left(\frac{\partial \mu_{sol}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_{sol}$$

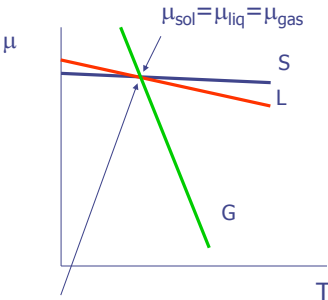
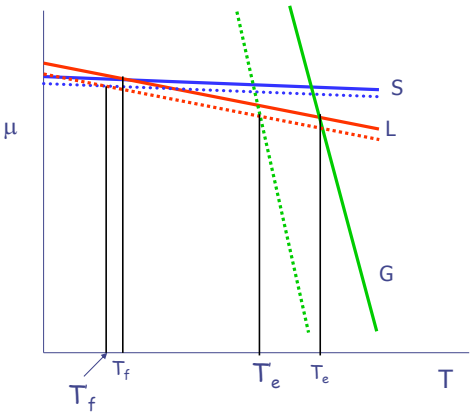
$$\left(\frac{\partial \mu_{liq}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_{liq}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{gas}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S}_{gas}$$

$$\bar{S}_{gas} \gg \bar{S}_{liq} > \bar{S}_{sol}$$

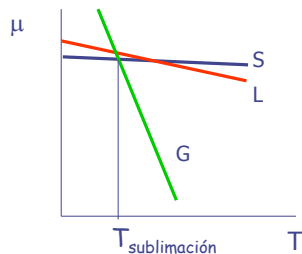
En cada zona... ¿cuál es la fase más estable?

Dependencia de la presión



completar

Punto triple:.....



Importante:

La temperatura a la cual, a una determinada presión, el líquido y el sólido coexisten en equilibrio se conoce como  $T_{\text{fusión}}$  (o  $T_{\text{cong.}}$ ).

$T_f$ , a una  $P=1 \text{ atm}$   $\longrightarrow$  Pto fusión normal

La temperatura a la cual, a una determinada presión, el líquido y el vapor coexisten en equilibrio se conoce como  $T_{\text{ebullición}}$

$T_{\text{eb}}$ , a una  $P=1 \text{ atm}$   $\longrightarrow$  Pto ebullición normal

Ecuación de Clapeyron

La condición de equilibrio entre dos fases,  $\alpha$  y  $\beta$ , de una sustancia pura:

$$\mu_{\alpha}(T,P) = \mu_{\beta}(T,P)$$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad \text{o bien} \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$



Desarrollo en pizarra

Equilibrio sólido -líquido

Para una transformación sólido  $\longrightarrow$  líquido, tenemos:

$$\Delta S = \bar{S}_{liq} - \bar{S}_{sol} = \Delta S_{fus} \qquad \Delta V = \bar{V}_{liq} - \bar{V}_{sol} = \Delta V_{fus}$$

a  $T$  de equilibrio, la transformación es reversible, entonces:

$$\Delta S_{fus} =$$

Discusión:

$\Delta H_{fus}$  y  $\Delta S_{fus}$  serán (+) o (-)?

$\Delta V_{fus}$  es (+) o (-)?

Equilibrio líquido-gas

Para una transformación líquido → gas, tenemos:

$$\Delta S = \bar{S}_{gas} - \bar{S}_{liq} = \Delta S_{vap} \qquad \Delta V = \bar{V}_{gas} - \bar{V}_{liq} = \Delta V_{vap}$$

a T de equilibrio, la transformación es reversible, entonces:

$$\Delta S_{vap} =$$

Discusión:

¿ $\Delta H_{fus}$  y  $\Delta S_{fus}$  serán (+) o (-)?

¿ $\Delta V_{fus}$  es (+) o (-)?

Equilibrio sólido-gas

Para una transformación sólido → gas, tenemos:

$$\Delta S = \bar{S}_{gas} - \bar{S}_{sol} = \Delta S_{subl} \qquad \Delta V = \bar{V}_{gas} - \bar{V}_{sol} = \Delta V_{subl}$$

a T de equilibrio, la transformación es reversible, entonces:

$$\Delta S_{subl} =$$

Discusión:

¿ $\Delta H_{fus}$  y  $\Delta S_{fus}$  serán (+) o (-)?

¿ $\Delta V_{fus}$  es (+) o (-)?

Diagramas de fases

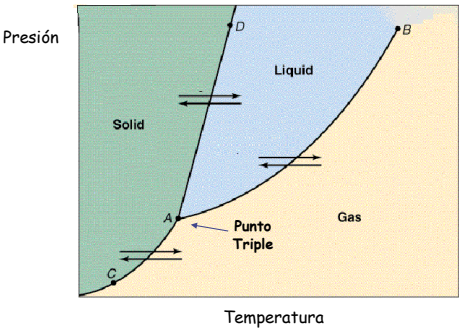
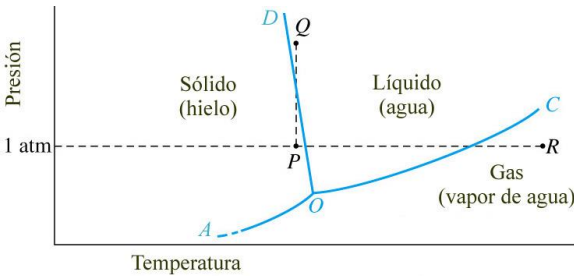
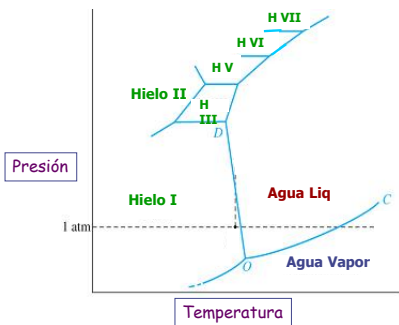


Diagrama de fases para el agua



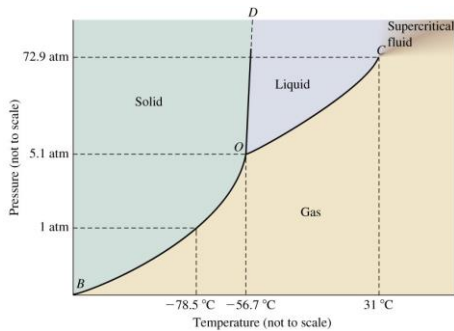
Punto O: Punto triple

$P_{PT}$  y  $T_{PT}$  son características de cada sustancia  
(agua:  $P_{PT} = 4.58 \text{ mmHg}$ ;  $T_{PT} = 0.01^\circ\text{C}$ )



Tarea:  
¿qué presión debemos aplicar para fundir hielo a 100 °C?

Diagrama de fases para el CO<sub>2</sub>



Curva pto. fusión:  
Pendiente positiva  
Como P<sub>PT</sub> > 1 atm  
Sublima

CO<sub>2</sub> (s):  
hielo seco



Fluidos supercríticos

Material procesado	Producto extraído	Disolventes
Granos de café	cafeína	CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O
Flores de lúpulo	extracto de lúpulo	CO <sub>2</sub>
Tabaco	nicotina	CO <sub>2</sub>
Yema de huevo	colesterol	CO <sub>2</sub>
Especies y plantas aromáticas	aceites esenciales	CO <sub>2</sub> /cosolvente
Tejidos biológicos	lípidos	CO <sub>2</sub>
Gramos oleaginosos	aceite	CO <sub>2</sub>
Carbón activado, catalizadores	contaminantes	CO <sub>2</sub>
Suelos, sedimentos fluviales	pesticidas	CO <sub>2</sub>

Temperatura crítica  
CO<sub>2</sub> = 31,2 °C (~ 73 atm)  
H<sub>2</sub>O = 374 °C

Integración de la Ec de Clapeyron

Eq fase condensada-gas (fase condensada= sólido o líquido)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Tarea: eq sólido-líquido

La regla de las fases

En el caso de dos fases en equilibrio:

$$\mu_{\alpha}(T,P) = \mu_{\beta}(T,P)$$

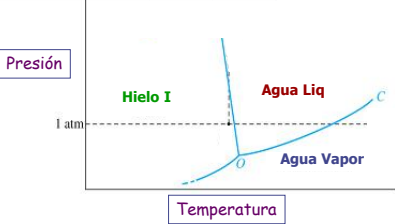
P y T (dos **variables intensivas**) que son necesarias para describir el estado del sistema no son independientes entre sí... están relacionadas.

Por lo tanto, se necesita una sola variable para describir el sistema: T o P. Se dice que el sistema tiene un grado de libertad.

**Grado de libertad:** es el número de parámetros independientes requeridos para especificar el estado del sistema

Para un componente:

Nº de fases presentes			
Grados de libertad			



Disoluciones



Disolución ideal



Propiedades Coligativas

Disoluciones

Es una mezcla homogénea de especies químicas dispersas a escala molecular

- Dependiendo de la naturaleza de la fase:

Sólida                      Líquida                      Gaseosa

- Dependiendo del número de componentes:

Binaria                      Ternaria                      Cuaternaria

**Disolvente:** Componente que está presente en mayor cantidad o que determina el estado de la materia en la que existe una disolución.

**Solutos:** Los restantes componentes.

Ejemplos de disoluciones

	El disolvente	El soluto	La disolución
Aire	Gas	Gas	Gas
Soda	Líquido	Gas	Líquido
Alcohol/agua	Líquido	Líquido	Líquido
Agua salada	Líquido	Sólido	Líquido
Bronce	Sólido	Sólido	Sólido

53

Clasificación de las disoluciones líquidas

- Dependiendo del disolvente:
  - Acuosas
  - No acuosas
- Dependiendo del estado del soluto:

Soluto sólido                      Soluto líquido                      Soluto gaseoso

- Dependiendo de la naturaleza del soluto:
  - Electrolíticas: soluto se disocia en iones (ej. sal) (conducen la corriente eléctrica)
  - No electrolíticas: soluto no se disocia en iones (ej. azúcar) (no conducen la corriente eléctrica)

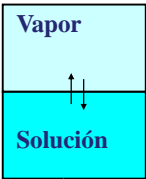
54

CONCEPTO DE DISOLUCIÓN IDEAL.  
LEY DE RAOULT.



$P^0$  = presión de vapor del disolvente puro

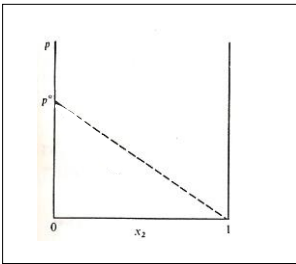
$P^0 > P$



Soluto (no volátil) + disolvente

$P$  = presión de vapor del disolvente

55



ecuación de la línea ideal:

$P = P^0 - P^0 \chi_2$



$P = \chi_1 P^0$

Ley de Raoult

56

En el equilibrio:

$$\mu_{liq} = \mu_{vapor}$$



Desarrollo  
en pizarra

$$\mu_{liq} = \mu_{liq}^0 + RT \ln \chi_1$$

57

**PROPIEDADES COLIGATIVAS.**

La formación de una disolución tiene consecuencias sobre una serie de propiedades: **propiedades coligativas.**



Propiedades que dependen únicamente de la cantidad (concentración) de soluto añadida (moles o moléculas de soluto), pero no de su naturaleza (de qué soluto sea).

- 1. Disminución de la presión de vapor
- 2. Descenso de la temperatura de fusión/congelación
- 3. Aumento de la temperatura de ebullición
- 4. Presión osmótica

58

**1. Disminución de la presión de vapor**

$$P = \chi_1 P^0$$



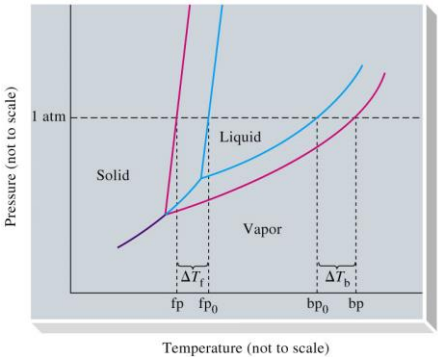
$$\Delta P = P^0 - P = P^0 - \chi_1 P^0 = (1 - \chi_1) P^0 = \chi_2 P^0$$

$$\Delta P = \chi_2 P^0$$

Aplicación: determinación de pesos moleculares.

59

**2. Descenso crioscópico.**



60

Para una solución que está en equilibrio con el disolvente sólido puro, la condición de equilibrio es:

$$\mu(T, P, \chi) = \mu_{sólido}(T, P)$$

Desarrollo  
en pizarra

$$\ln \chi_1 = \frac{-\Delta H_{fus}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

o bien:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R \ln \chi_1}{\Delta H_{fus}}$$

61

Integración de la Ec de Clapeyron

Eq fase condensada-gas (fase condensada= sólido o líquido)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-\Delta H_{(subl \text{ o } vap)}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\ln \chi_1 = \frac{-\Delta H_{fus}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

62

Para soluciones diluidas:  $\Delta T_f = T_0 - T = k_f \cdot m$

Constante crioscópica:

- Propiedad del disolvente (no depende del soluto)
- Unidades:  $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$

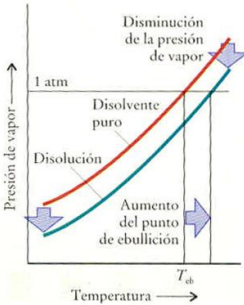
Aplicaciones {

- Determinación de pesos moleculares  $\Rightarrow$  crioscopia
- Anticongelantes, añadir sal a las carreteras, ...

63

### 3. Aumento ebulloscópico

Consecuencia de la  
disminución de la presión de vapor



64



Para una solución que está en equilibrio con el vapor del disolvente puro, la condición de equilibrio es:

$$\mu(T, P, \chi) = \mu_{\text{vapor}}(T, P)$$

Las ecuaciones análogas son:

$$\ln \chi_1 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \text{o bien:} \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R \ln \chi_1}{\Delta H_{\text{vap}}}$$

65

Las ecuaciones análogas son:

$$\ln \chi_1 = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \text{o bien:} \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \frac{R \ln \chi_1}{\Delta H_{\text{vap}}}$$

Las ecuaciones anteriores

$$\ln \chi_1 = \frac{-\Delta H_{\text{fus}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R \ln \chi_1}{\Delta H_{\text{fus}}}$$

66

Para soluciones diluidas:

$$\Delta T_{\text{eb}} = T - T_0 = k_{\text{eb}} \cdot m$$

- Constante ebulloscópica
- Propiedad del disolvente (no depende del soluto)
  - Unidades: K·kg·mol<sup>-1</sup>

Aplicación: determinación de pesos moleculares ⇒ ebulloscopía.

67

TABLA 12.7 Constantes ebulloscópicas y crioscópicas

Disolvente	Punto de congelación, °C	k <sub>f</sub> , K·kg·mol <sup>-1</sup>	Punto de ebullición, °C	k <sub>eb</sub> , K·kg·mol <sup>-1</sup>
acetona	-95,35	2,40	56,2	1,71
benceno	5,5	5,12	80,1	2,53
alcanfor	179,8	39,7	204	5,61
tetracloruro de carbono	-23	29,8	76,5	4,95
ciclohexano	6,5	20,1	80,7	2,79
naftaleno	80,5	6,94	217,7	5,80
fénol	43	7,27	182	3,04
agua	0	1,86	100,0	0,51

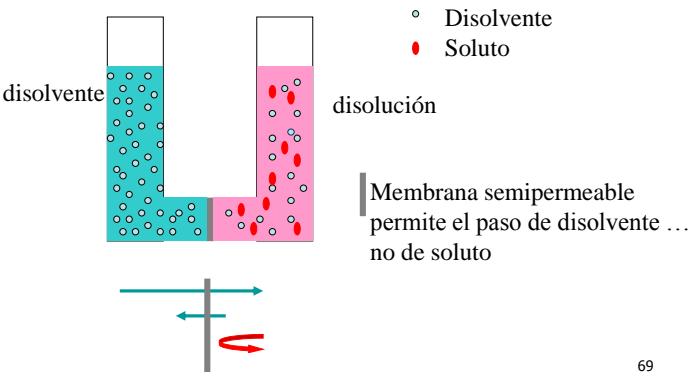
$$k_f > k_{\text{eb}}$$

El descenso crioscópico es más acusado que el aumento ebulloscópico

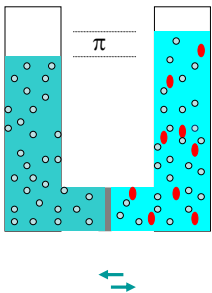
$$k_f = \frac{\overline{M}_1 R T_0^2}{\Delta H_{\text{fus}}} \quad k_{\text{eb}} = \frac{\overline{M}_1 R T_0^2}{\Delta H_{\text{vap}}}$$

68

4.- Presión osmótica



69



Osmosis:

Presión osmótica ( $\pi$ ):

70

Descripción empírica (análoga a la ecuación de los gases ideales)

$$\pi = C R T \quad \text{Ecuación de van't Hoff}$$

Para soluciones diluidas

Aplicaciones

- Determinación de pesos moleculares  $\Rightarrow$  osmometría.
- Osmosis inversa

Importancia en los seres vivos:

- Paredes celulares actúan como membranas semipermeables: permiten el paso de moléculas pequeñas (agua, moléculas de nutrientes) pero no de grandes (enzimas, proteínas, ...).

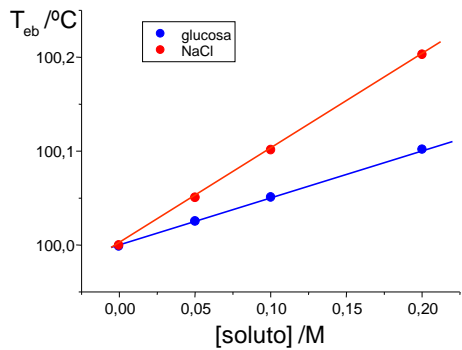
71

Propiedades Coligativas



en compuestos iónicos

72



73

RECORDEMOS QUE:

La formación de una disolución tiene consecuencias sobre una serie de propiedades: **propiedades coligativas**.



Propiedades que dependen únicamente de la cantidad (concentración) de soluto añadida (moles o moléculas de soluto), pero no de su naturaleza (de qué soluto sea).

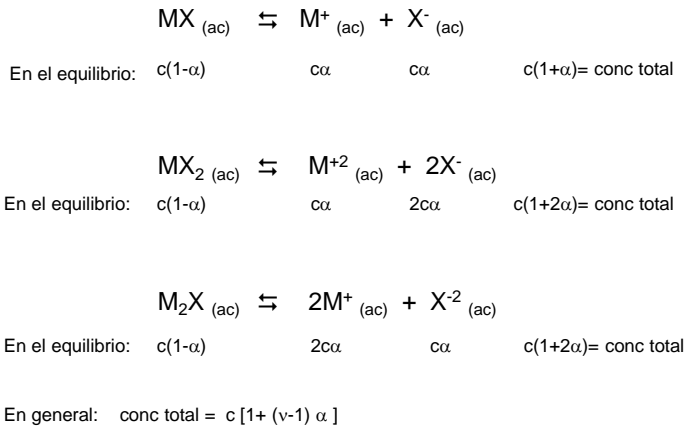
En solución acuosa, casi todo el NaCl está ionizado.  
 $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$ .

Concentración total de “partículas de soluto” > m



$$m = i \cdot m$$

74



75

Factor de van't Hoff =  $i = \frac{\text{Cantidad de partículas reales en eq}}{\text{Cantidad inicial}}$

factor de van't Hoff toma en cuenta:

- disociación de la sal
- la atracción de los iones, entre sí.

$$i = \frac{c[1 + (v-1)\alpha]}{c} = 1 + (v-1)\alpha$$

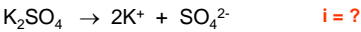
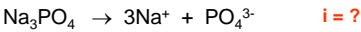
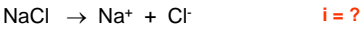
76

(a) Si no hay disociación:  
Para soluciones de solutos no cargados que no interactúan entre sí

$i = ?$

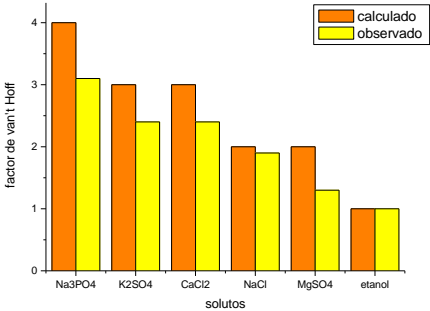
(b) Si la disociación es total:

$\alpha = 1 \quad i = v$



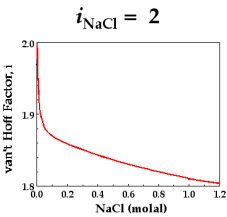
77

Como los iones (+) y (-) pueden interactuar entre sí, el valor de “i” observado es menor que el valor calculado



78

En soluciones muy diluidas:

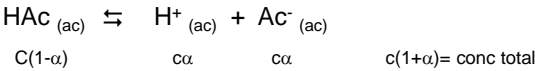


El factor de van't Hoff es una medida de la cantidad de disociación... varía con la concentración

79

(c) Si la disociación es parcial:

$0 < \alpha < 1 \quad i = 1 + (v-1) \alpha \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{i-1}{v-1}$



$K_a = ??$

TAREA

80

Propiedades Coligativas en Compuestos Iónicos

- Descenso de la Presión de vapor

$$\Delta P = \chi_2 P^0 \quad \chi_2 = \frac{in_2}{in_2 + n_1}$$

- Aumento del Punto de ebullición y descenso Punto de congelación

$$\Delta T_{eb} = i k_{eb} m$$

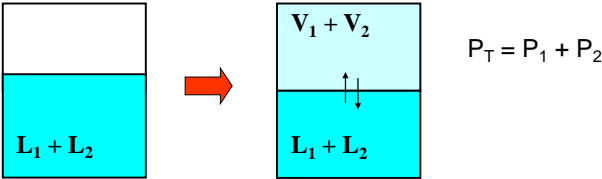
$$\Delta T_f = i k_f m$$

- Presión Osmótica

$$\pi = i CRT$$

81

Soluciones Ideales  
Más de un componente volátil



Cada solvente por separado sigue la ley de Raoult

$$P_1 = \chi_1 P_1^0$$

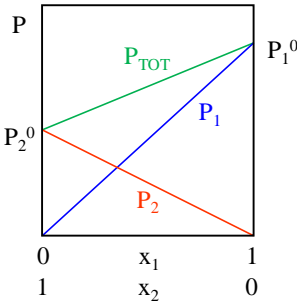
$$P_2 = \chi_2 P_2^0$$

82

$$P_1 = \chi_1 P_1^0 \quad P_2 = \chi_2 P_2^0 = (1 - \chi_1) P_2^0$$

$$P = P_1 + P_2 = \chi_1 P_1^0 + (1 - \chi_1) P_2^0$$

$$P = \chi_1 (P_1^0 - P_2^0) + P_2^0$$



83

¿cuáles son las composiciones en la fase vapor?

Fase vapor = Y

¿será  $\chi_1 = Y_1$ ?

En fase vapor es válida la ley de Dalton de las presiones parciales

$$P_1 = Y_1 P$$

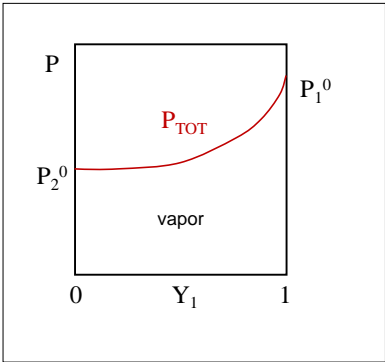
Y = fracción molar en la fase vapor

$$P_2 = Y_2 P$$

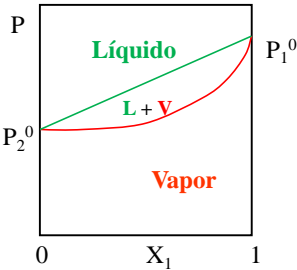
$$Y_1 + Y_2 = 1$$

84

Presión de vapor en función de la fracción molar del disolvente en la fase vapor

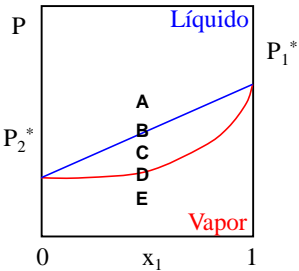


85



86

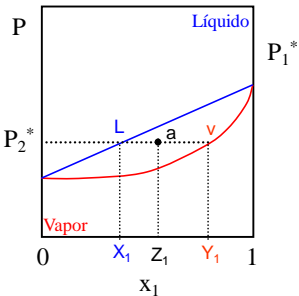
Grados de libertad



87

Regla de la palanca

“Se trata de determinar cuál es la composición a una dada Presión”



Las cantidades presentes de líquido y vapor se calculan por medio de la **regla de la palanca**

Desarrollo en pizarra

88

$$n_{liq} \overline{al} - n_{vap} \overline{va} = 0$$

$$n_{liq} \overline{al} = n_{vap} \overline{va}$$

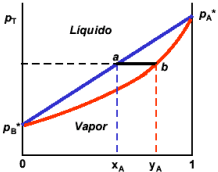
O bien:

$$\frac{\overline{va}}{\overline{al}} = \frac{n_{liq}}{n_{vap}}$$

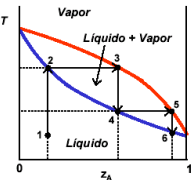
89

Diagrama Temperatura-Composición

a T cte



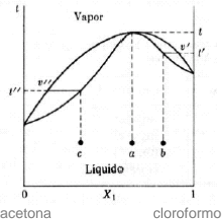
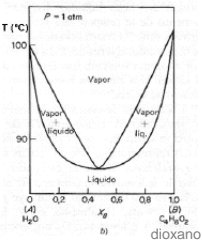
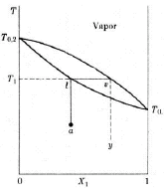
a P cte



90

Destilación de mezclas reales: azeótropos

Desviaciones del comportamiento ideal, debido a interacciones moleculares



91

La ley de Raoult supone que:

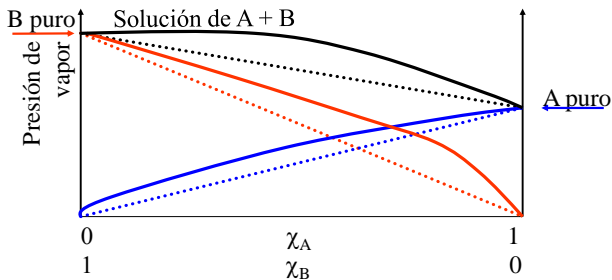
- la presencia de moléculas vecinas (B) no afecta a la fuerza que retiene a las moléculas de A en el líquido

Solo si → interacciones A-A = A-B.

Interacciones muy desiguales entre sí → Desviaciones a la Ley de Raoult

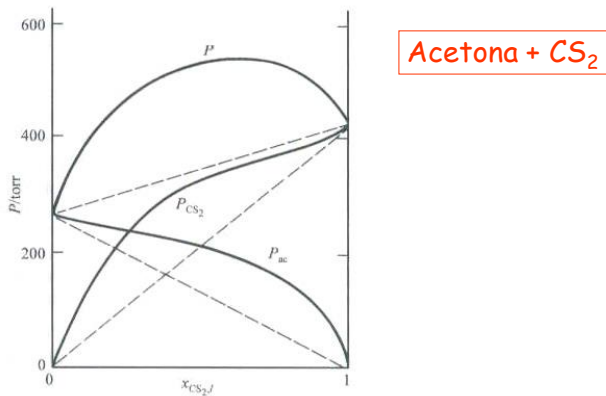
92

Solución de dos líquidos volátiles: desviación positiva de la ley de Raoult



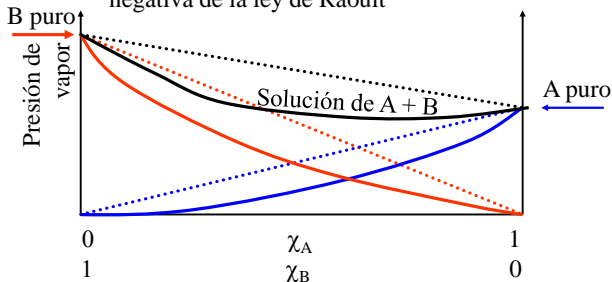
93

desviación positiva de la ley de Raoult



94

Solución de dos líquidos volátiles: desviación negativa de la ley de Raoult



95

Consideración:  
para que una pareja de  
líquidos forme una solución  
ideal



Ambos componentes se  
comportan de manera "ideal"

Para el componente A:

$$P_A = \chi_A P_A^0$$

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \chi_A$$

Para el componente B se debe cumplir:

$$P_B = \chi_B P_B^0$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \chi_B$$

96



Veamos cómo obtener  $\mu_B$  en función de la concentración del componente B

Ecuación de Gibbs-Duhem  
Relaciona los cambios en los potenciales químicos de A y B asociados a cambios en la composición del sistema

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \chi_B$$

El componente B también cumple con la relación "ideal"



El comportamiento "ideal" es de la solución y no de un componente en particular

97

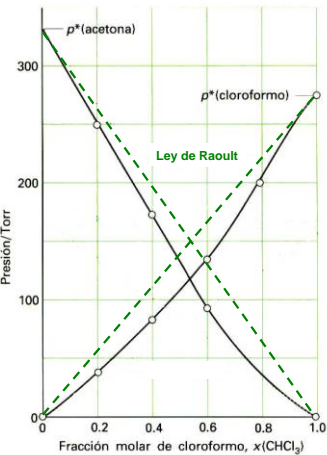
Comportamiento del solvente

En soluciones muy diluidas → El componente en mayor proporción (el solvente) cumple con la ley de Raoult

Solución real → Se aparta en mayor o menor grado del comportamiento ideal

98

desviación negativa de la ley de Raoult



Acetona + cloroformo

99

Comportamiento del soluto

Puede ser deducido a partir de la ecuación de Gibbs-Duhem

$$\chi_A d\mu_A + \chi_B d\mu_B = 0$$

$$P_B = K_H \chi_B \rightarrow \text{Ley de Henry}$$

Constante de proporcionalidad: CONSTANTE DE HENRY  
Depende de la temperatura, del soluto y del solvente

100

En el rango de concentraciones donde la solución se comporta como diluida:

El solvente cumple con la Ley de Raoult y el soluto cumple con la Ley de Henry

Solución ideal:

A y B en todo el rango de concentraciones:

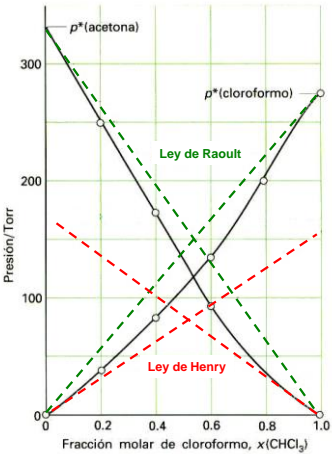
$$\begin{aligned} P_A &= \chi_A P_A^0 \\ P_B &= \chi_B P_B^0 \end{aligned} \quad \text{Raoult}$$

Solución diluida:

Solvente A	$P_A = \chi_A P_A^0$	$\chi_A \rightarrow 1$	Raoult
Soluto B	$P_B = K_H \chi_B$	$\chi_B \rightarrow 0$	Henry

101

desviación negativa de la ley de Raoult



Acetona + cloroformo

102

SOLUCIONES REALES

¿Cómo describir los potenciales químicos del solvente y el soluto al tratar con soluciones no ideales?

Potencial químico del disolvente en una solución **ideal** →  $\mu_1(l) = \mu_1^0(l) + RT \ln \chi_1$

Potencial químico del disolvente en una solución **no ideal** →  $\mu_1(l) = \mu_1^0(l) + RT \ln a_1$

↑  
Actividad del disolvente

103

La concentración del soluto → no es un buen indicador de la habilidad del soluto para reaccionar,

mientras más concentrada la solución, más interacciones específicas y no específicas tiene cada ión

Definimos entonces la actividad:

$$a_i = \gamma_i m_i$$

104

No podemos preparar una disolución que contenga solo una clase de ion, y por lo tanto, no podemos determinar actividades iónicas individuales

En disoluciones muy diluidas  $a_{MX} = (M^+)(X^-)$

En el caso más general, de una disolución no ideal  $a_{electrolito} = a_+ a_- = \underbrace{a_{\pm}^2}_{\text{actividad media}}$

En función del coeficiente de actividad  $a_+ = \gamma_+ m_+ \quad a_- = \gamma_- m_-$

De manera similar:  $\gamma_{\pm}^2 = \gamma_+ \gamma_-$  Coeficiente de actividad media

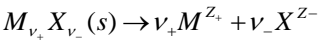
$m_{\pm}^2 = m_+ m_-$  molalidad media

$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$

105

Tratamiento General

Consideramos el producto de solubilidad para una sal



$\nu_+$  y  $\nu_-$     Números de iones de cada tipo

$Z_+$  y  $Z_-$     Cargas iónicas

$\nu_+ Z_+ = \nu_- Z_-$

106

$a_{electrolito} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = a_{\pm}^{\nu} \quad \nu = \nu_+ + \nu_-$

$a_+ = \gamma_+ m_+ \quad a_- = \gamma_- m_-$

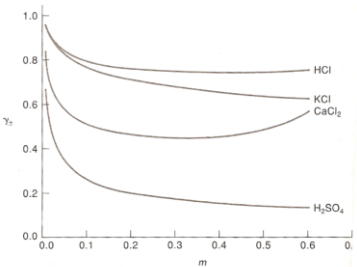
$\gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$

$m_{\pm}^{\nu} = m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}$

Y como antes:  $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$

107

Coefficiente de actividad media versus molalidad



A dilución infinita ( $m \rightarrow 0$ )  $\rightarrow$  el coeficiente de actividad media se aproxima a la unidad

108

Teoría de Debye-Hückel de los electrolitos  
(teoría cuantitativa del comportamiento iónico de la solución)

Supuestos:

- 1.- Los electrolitos se disocian totalmente como iones en la solución
- 2.- Las soluciones son diluidas, con una concentración de 0,01 m o menor
- 3.- en promedio, cada ión está rodeado de iones de carga opuesta, que forman una atmósfera iónica

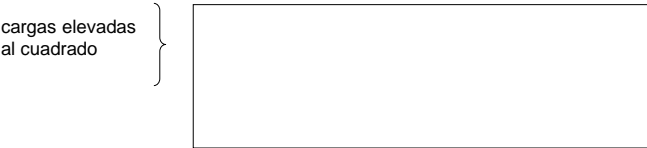
$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$
  
En agua ( $\epsilon=78,54$ ) a 298 K  
Ley límite de Debye-Hückel

109

Fuerza iónica

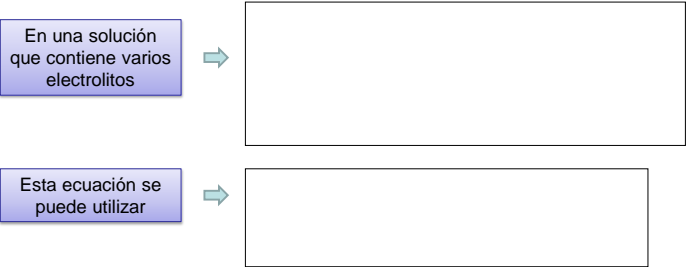
Medida cuantitativa de la cantidad de cargas en la solución

$$I = 0,5 \sum_i m_i z_i^2$$
  
Carga del ion



110

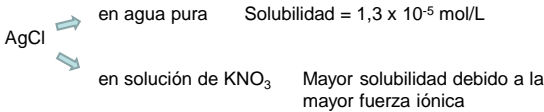
$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I}$$



111

Efecto de la fuerza iónica en la solubilidad

$$\log \frac{S}{S^0} = 0.509 |z_+ z_-| \sqrt{I} - K' I$$
  
 $S$  = solubilidad aparente  
 $S^0$  = solubilidad termodinámica  
 $K'$  = cte que depende del soluto y del electrolito presente



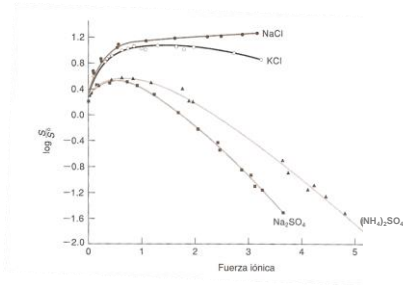
Efecto salino primario

Cuanto mayor sea la molécula de soluto Mayor valor de  $K'$

Disminución de la solubilidad debido a la creciente fuerza iónica de la solución Efecto salino secundario

112

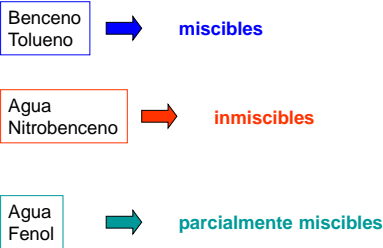
La ley límite de Debye-Hückel se puede aplicar al estudio de solubilidad de proteínas



Hemoglobina de caballo en presencia de diversas sales inorgánicas

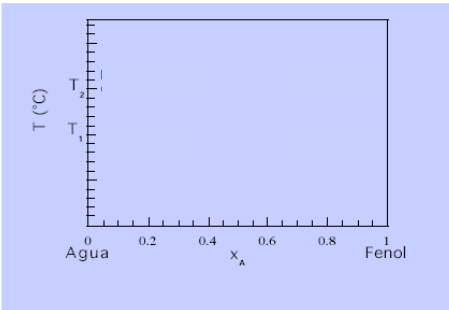
113

Equilibrio líquido - líquido

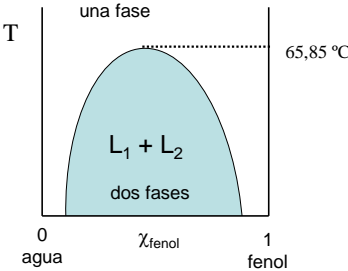


114

SISTEMA FENOL/AGUA



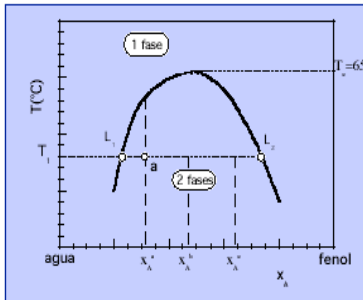
115



Temperatura superior de consolución (temperatura consoluta superior)  
o temperatura crítica de solución

116

¿de qué está compuesta cada fase?

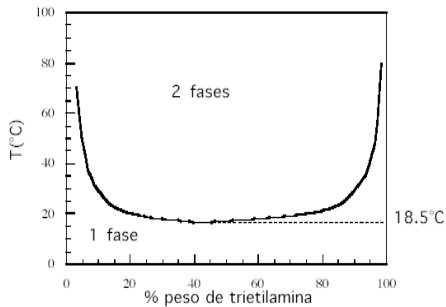


La masa relativa de las dos capas viene dada por la regla de la palanca:

$$\frac{\text{moles de } L_1}{\text{moles de } L_2} = \frac{aL_2}{aL_1}$$

117

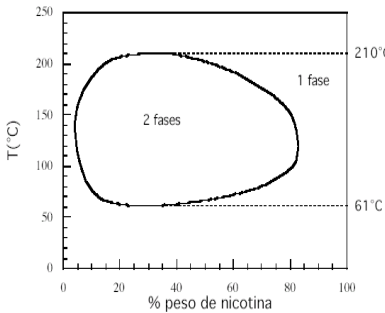
Agua - trietilamina



Temperatura inferior de consolución (temperatura consoluta inferior)

118

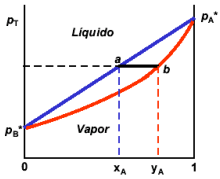
Agua - nicotina



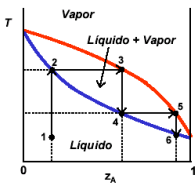
119

Diagrama Temperatura-Composición

a T cte



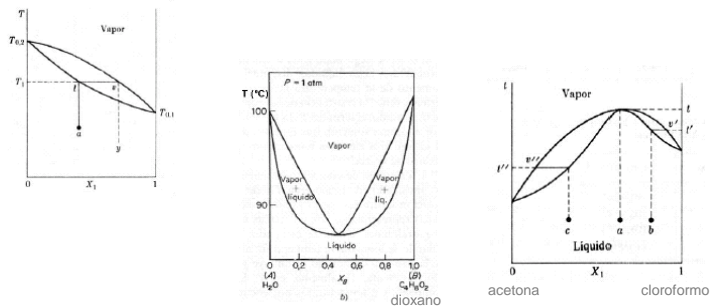
a P cte



120

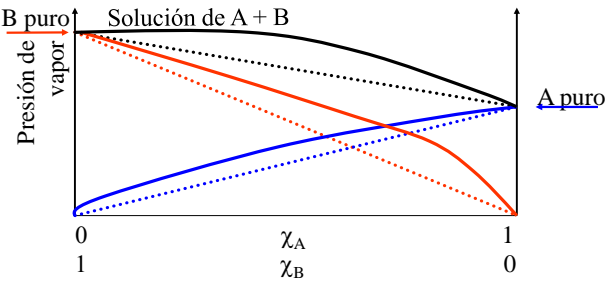
Destilación de mezclas reales: azeótropos

Desviaciones del comportamiento ideal, debido a interacciones moleculares



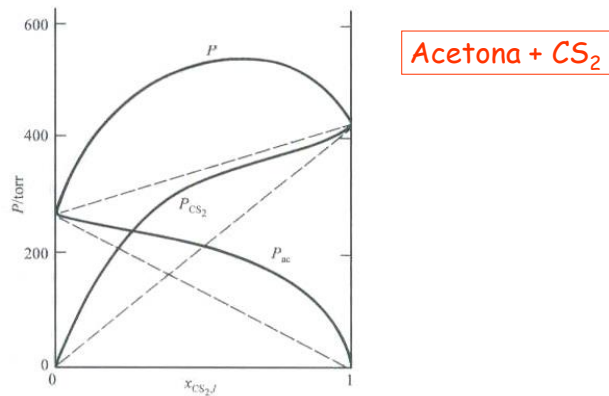
121

Solución de dos líquidos volátiles: desviación positiva de la ley de Raoult



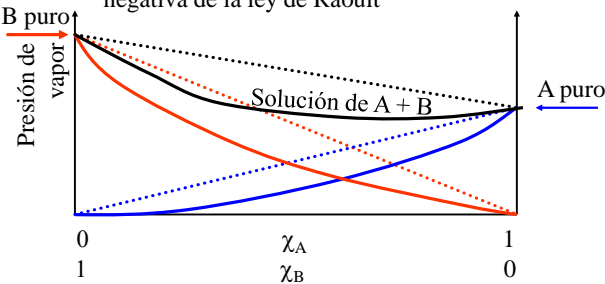
122

desviación positiva de la ley de Raoult



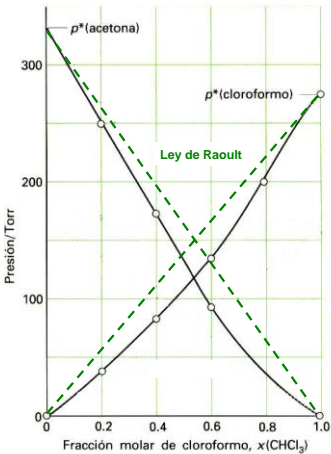
123

Solución de dos líquidos volátiles: desviación negativa de la ley de Raoult



124

desviación negativa de la ley de Raoult

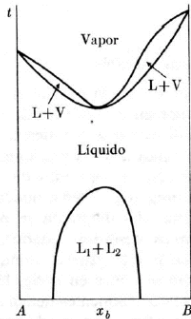


Acetona + cloroformo

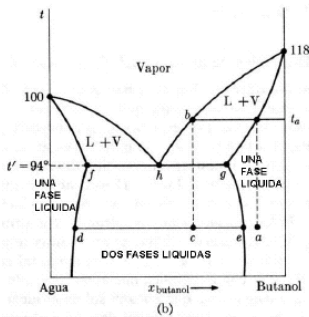
125

Destilación de líquidos parcialmente miscibles

Equilibrio líquido - vapor

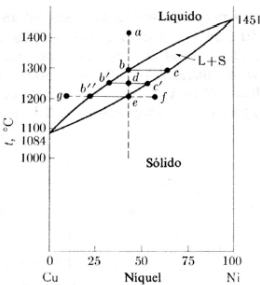


126



127

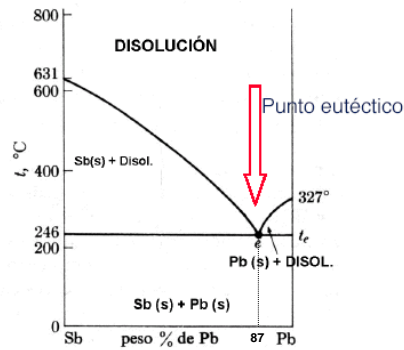
Equilibrio sólido - líquido (ideal)



128

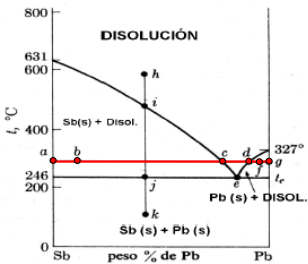


Equilibrio sólido - líquido (punto eutéctico)



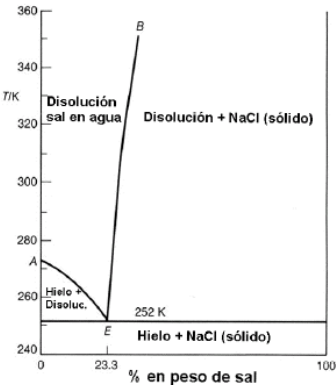
129

Consideremos diversas composiciones a lo largo de una isoterma:



130

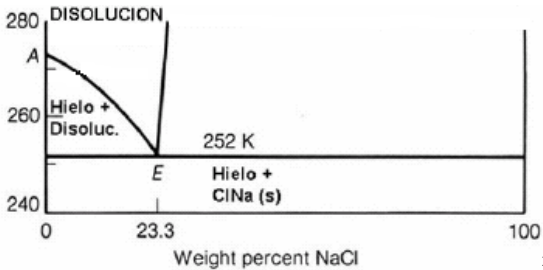
Un eutéctico muy interesante: agua - sal



131

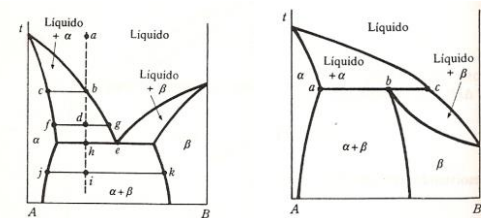
**Mezclas frigoríficas:** Usando mucho hielo y sal disuelta en agua estamos en la zona descrita como **HIELO + DISOLUCIÓN**. Dependiendo de las cantidades podemos tener hielo y disolución en equilibrio hasta una temperatura tan baja como la del eutéctico (252 K)

**Deshielo:** Adicionando suficiente sal sobre el hielo formado en una carretera, por ejemplo a -5 °C, podemos entrar en la zona en la que solo se da la disolución (eliminando el hielo).



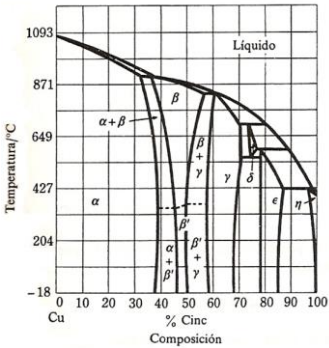
132

Miscibilidad parcial en estado sólido



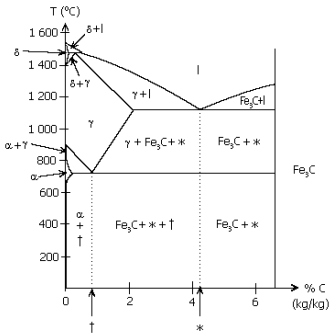
133

Ejemplo: diagrama Cu-Zn

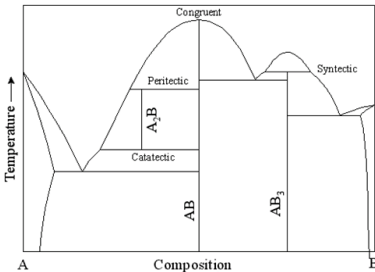


134

Ejemplo: Acero

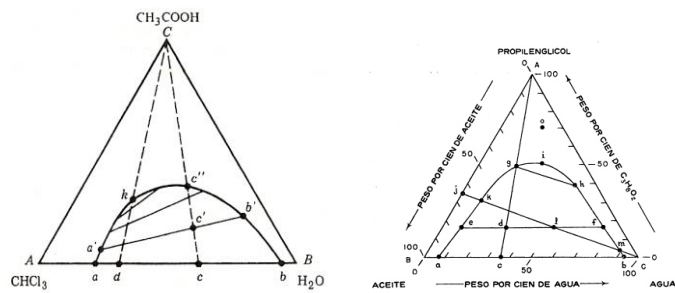


135

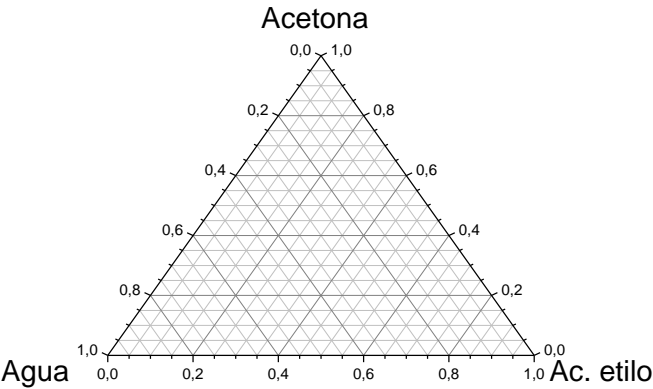


136

Sistemas de 3 componentes



137

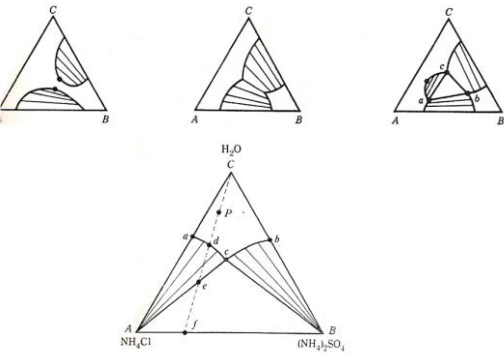


138

- Necesitamos:
- 1.- La medida de los trazos
  - 2.- el número total de moles
  - 3.- relacionar los trazos con las cantidades (regla de la palanca)

139

Otros ejemplos



140