

BLOQUE II

TEMARIO

14.ENERGÍA DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

15.FUNDAMENTOS DE LA REACTIVIDAD

16.CAMBIOS DE FASE. DISOLUCIONES

17.EQUILIBRIOS EN DISOLUCIÓN

18.ELECTROQUÍMICA

19.VELOCIDAD DE LA REACCIÓN

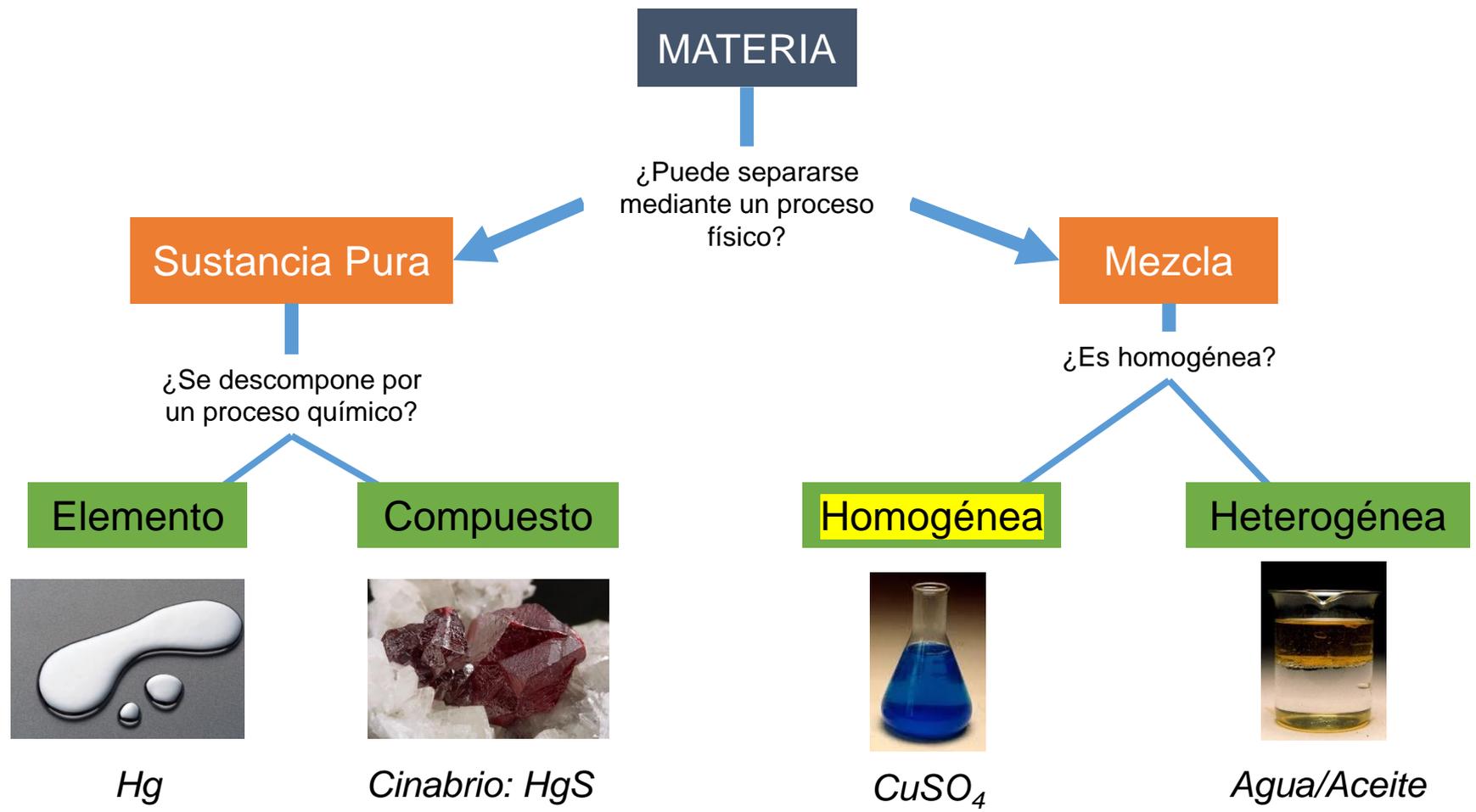
16. CAMBIOS DE FASE. DISOLUCIONES

- DISOLUCIONES
 - Disoluciones: Tipos y expresión de la concentración
 - Cambio en las funciones de estado en la disolución
 - Solubilidad. Ley de Henry
- CAMBIOS DE FASE EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE
 - Equilibrio material de fase
 - Regla de las fases
 - Diagrama de fases de un componente
 - Efecto de T y P: Ecuación de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron
- PROPIEDADES COLIGATIVAS
- CAMBIOS DE FASE EN SISTEMAS BINARIOS (Líquido-gas)

16. CAMBIOS DE FASE. DISOLUCIONES

- DISOLUCIONES
 - Disoluciones: Tipos y expresión de la concentración
 - Cambio en las funciones de estado en la disolución
 - Solubilidad. Ley de Henry

Clasificación de la Materia



Disoluciones

Una **disolución** (o solución) es una **mezcla homogénea**, a nivel molecular **de dos o más sustancias**.

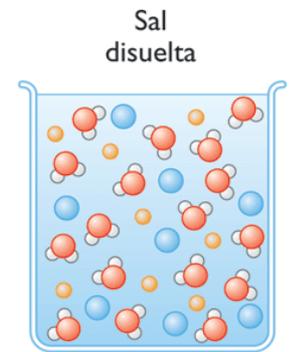
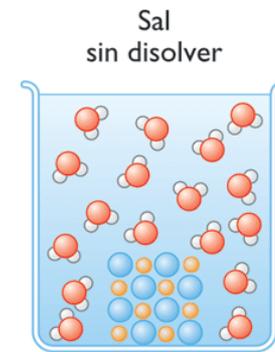
El **disolvente** (o solvente) es el componente que está en **mayor proporción**. Determina, además, el estado de agregación de la disolución.

Los **solutos** son, por tanto, los **componentes disueltos en el disolvente**.

Acero (Fe-Cu)



Bronce (Cu-Sn)



Disoluciones: Tipos

Disolvente	Soluto	Ejemplos
Sólido	Sólido	Aleaciones: Acero (C+Fe), Bronce (Cu+Sn)
	Líquido	Amalgamas: Au(s) + Hg(l)
	Gas	Metal + H ₂ (g)
Líquido	Sólido	NaCl(s) + H ₂ O(l)
	Líquido	Etanol(l) + H ₂ O(l)
	Gas	CO ₂ (g) + H ₂ O(l)
Gas	Sólido	Naftalina en aire (sublimación)
	Líquido	H ₂ O(l) en aire
	Gas	O ₂ (g) en N ₂ (g)

Disoluciones: Expresión de la Concentración

- Molaridad o concentración molar, nº de moles de soluto por litro de disolución.

$$M_i = \frac{n_{\text{soluto}}}{V_{\text{disolución en L}}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \quad \text{Función de T}$$

- Molalidad o concentración molal, se suele expresar con corchetes ([NaCl]):

$$m_i = \frac{n_{\text{soluto}}}{\text{Kg disolvente}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] \quad \begin{array}{l} \text{Independiente de T} \\ \text{Propiedades coligativas} \end{array}$$

- Fracción molar tanto por 1 de moles de la especie i

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad [\text{adimensional}] \quad 0 \leq x_i \leq 1 \quad \text{Presión de vapor}$$

Disoluciones: Expresión de la Concentración

- Porcentaje en masa (%m/m): gramos de soluto en 100 gramos de disolución.

$$\%(M/M) = \frac{\textit{masa de soluto}}{\textit{masa total de disolucion}} \cdot 100 [\%]$$

- Porcentaje en volumen %(V/V):

$$\%(V/V) = \frac{\textit{volumen de soluto}}{\textit{Volumen total disolucion}} \cdot 100 [\%]$$

- Porcentaje en peso/volumen (% m/v): Gramos de soluto en mL de disolución.

$$\%(M/V) = \frac{\textit{masa de soluto}}{\textit{Volumen total disolucion}} \cdot 100 [\%]$$

Disoluciones: Expresión de la Concentración

- Partes por millón (ppm):

$$ppm_i = \frac{masa_{soluta}}{masa\ de\ disolucion} \cdot 10^6 [ppm]$$

- Partes por billón (ppb):

$$ppm_i = \frac{masa_{soluta}}{masa\ de\ disolucion} \cdot 10^9 [ppb]$$

- Partes por trillón (ppt):

$$ppm_i = \frac{masa_{soluta}}{masa\ de\ disolucion} \cdot 10^{12} [ppt]$$

Útiles para expresar concentraciones de disoluciones muy diluidas.

16. Cambios de Fase - Disoluciones

(2) Una muestra de vinagre comercial contiene un 4.0% en peso de ácido acético (CH_3COOH). La densidad de esta disolución es 1.0058 g/mL. Calcule la concentración de ácido acético expresada en fracción molar, molaridad, molalidad, % en peso/volumen y %v/v, si la densidad del ácido acético es de 1.0492 g/mL.

$$1 \text{ L} = 1000 \text{ mL}$$

$$1 \text{ L disolucion pesa } 1005,8 \text{ gramos} \begin{array}{l} \nearrow 40.232 \text{ g acetico} \\ \longrightarrow 1005.8 - 40.232 = 965.568 \text{ g Disolvente} \end{array}$$

$$4\% \text{ es acido acetico} - 0.04 \cdot 1005.8 \text{ g} = 40.232 \text{ g acetico en } 1 \text{ L de disolución}$$

$$M_{\text{acético}} = \frac{n \text{ moles}}{V_{\text{disolucion}}} = \frac{m(g)/P.M}{V_{\text{disolucion}}} = \frac{40.232 \text{ g} / 60 \text{ g/mol}}{1} = 0.67 \text{ M}$$

$$m_{\text{acético}} = \frac{\text{moles soluto}}{m_{\text{disolvente}}(\text{Kg})} = \frac{m(g)/P.M}{m_{\text{disolvente}}(\text{Kg})} = \frac{40.232 \text{ g} / 60 \text{ g/mol}}{0.966 \text{ Kg agua}} = 0.69 \text{ m}$$

$$\chi_{\text{AcH}} = \frac{n \text{ moles}_{\text{AcH}}}{n \text{ moles}_{\text{AcH}} + n \text{ moles}_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{40.232 \text{ g} / 60 \text{ g/mol}}{\left(40.232 \text{ g} / 60 \text{ g/mol} + 965.6 \text{ g} / 18 \text{ g/mol}\right)} = 0.0123$$

$$\% \text{ P/V } \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) = \frac{\text{masa soluto (g)}}{V_{\text{disolucion}}(\text{L})} \cdot 100 = \frac{40.232}{1000} \cdot 100 = 4.02\%$$

$$\% \text{ V/V} = \frac{\text{volumen soluto}}{V_{\text{disolucion}}} \cdot 100 = \frac{\frac{m}{\rho}}{1000 \text{ mL}} \cdot 100 = \frac{40.232 \text{ g} / 1.0492 \text{ g/mL}}{1000 \text{ mL}} \cdot 100 = 3.8\%$$

Disoluciones: Ejemplo práctico

- Cuando queremos preparar una disolución muy diluida es difícil pesar pequeñas cantidades de materia. Lo más fácil es obtener la disolución mediante la dilución de otra más concentrada.

Ejemplo: Calcular la masa necesaria para obtener 10 mL de disolución 0.001 M de NaCl en agua

$$n_{NaCl} = M_{NaCl} \cdot V_{disolución} = 0.001 \text{ M} \cdot 0.01 \text{ L} = 10^{-5} \text{ mol}$$

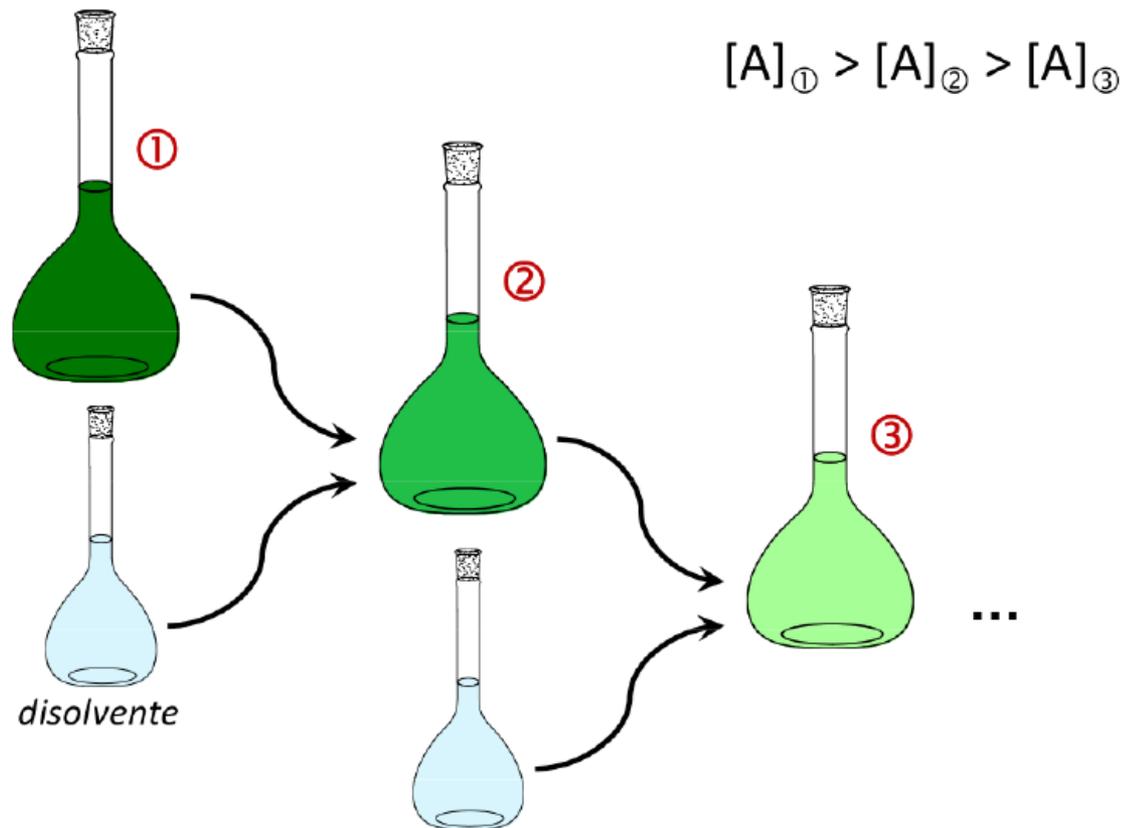
$$g_{NaCl} = n_{NaCl} \cdot mm_{NaCl} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot 58.4 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 5.84 \cdot 10^{-4} \text{ g}$$

Para el ejemplo anterior podemos partir de una disolución 0.1 M de NaCl y diluirla hasta obtener la concentración adecuada

$$V_{conc} \cdot M_{conc} = V_{dil} \cdot M_{dil} \quad V_{conc} = \frac{10 \text{ mL} \cdot 0.001 \text{ M}}{0.1 \text{ M}} = 0.1 \text{ mL}$$

Necesitamos 0.1 mL = 100 μ L de disolución concentrada para diluir con agua hasta alcanzar los 10 mL

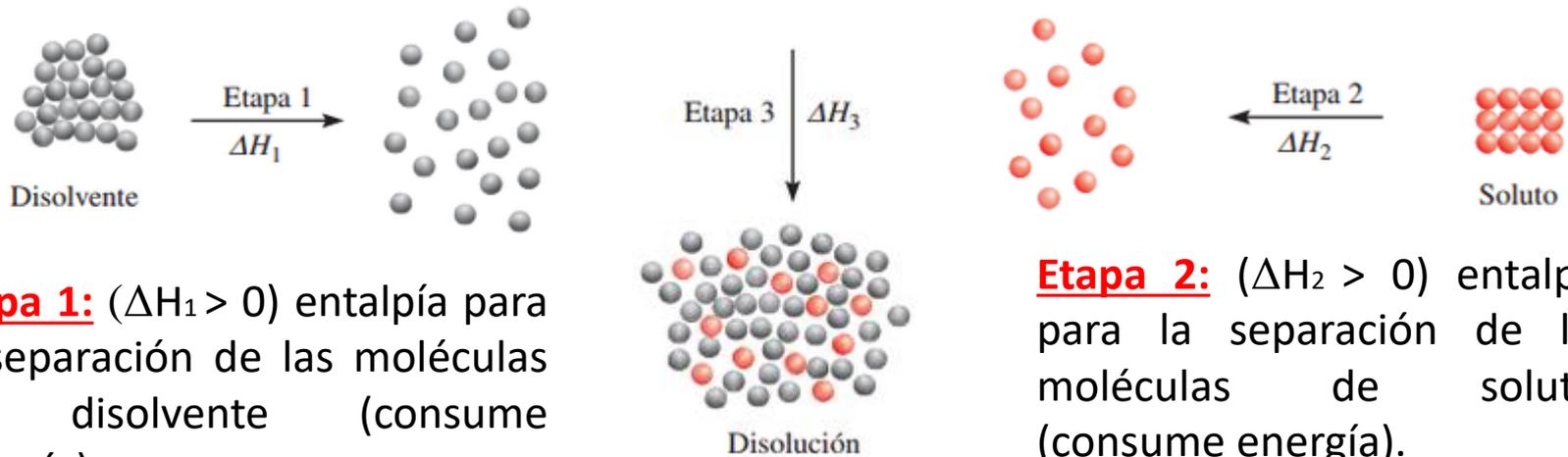
Disoluciones: Ejemplo práctico



16. DISOLUCIONES

- ✿ Disoluciones: Tipos y expresión de la concentración
- ✿ Cambio en las funciones de estado en la disolución
- ✿ Solubilidad. Ley de Henry

Disoluciones: Proceso de Disolución



Etapa 1: ($\Delta H_1 > 0$) entalpía para la separación de las moléculas de disolvente (consume energía).

(disolvente-disolvente)

Etapa 3: ($\Delta H_3 < 0$) entalpía para la atracción de las moléculas soluto/disolvente. (liberación de energía).

(solut-disolvente)

Etapa 2: ($\Delta H_2 > 0$) entalpía para la separación de las moléculas de soluto. (consume energía).

(solut-solut)

$$\Delta H_{disolución} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Disoluciones: Proceso de Disolución

$$\Delta H_{disolución} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Estructura de soluto y disolvente semejante

Disoluciones NO IDEALES

Disoluciones IDEALES

Exotérmico

Endotérmico

$$\Delta H_{disolución} = 0$$

$$\Delta H_3 = -(\Delta H_1 + \Delta H_2)$$

$$\Delta H_{disolución} < 0$$

$$\Delta H_{disolución} > 0$$

$$\Delta H_3 > \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$\Delta H_3 < \Delta H_1 + \Delta H_2$$

Mezcla HETEROGÉNEA

Interacciones
s - d > s - s y d - d

Interacciones
s - d < s - s y d - d

Interacciones
S - S y D - D >>> S-D

$$\Delta G_{disol} = \Delta H_{disol} - T\Delta S_{disol}$$

16.A DISOLUCIONES

- ✿ Disoluciones: Tipos y expresión de la concentración
- ✿ Cambio en las funciones de estado en la disolución
- ✿ Solubilidad. Ley de Henry

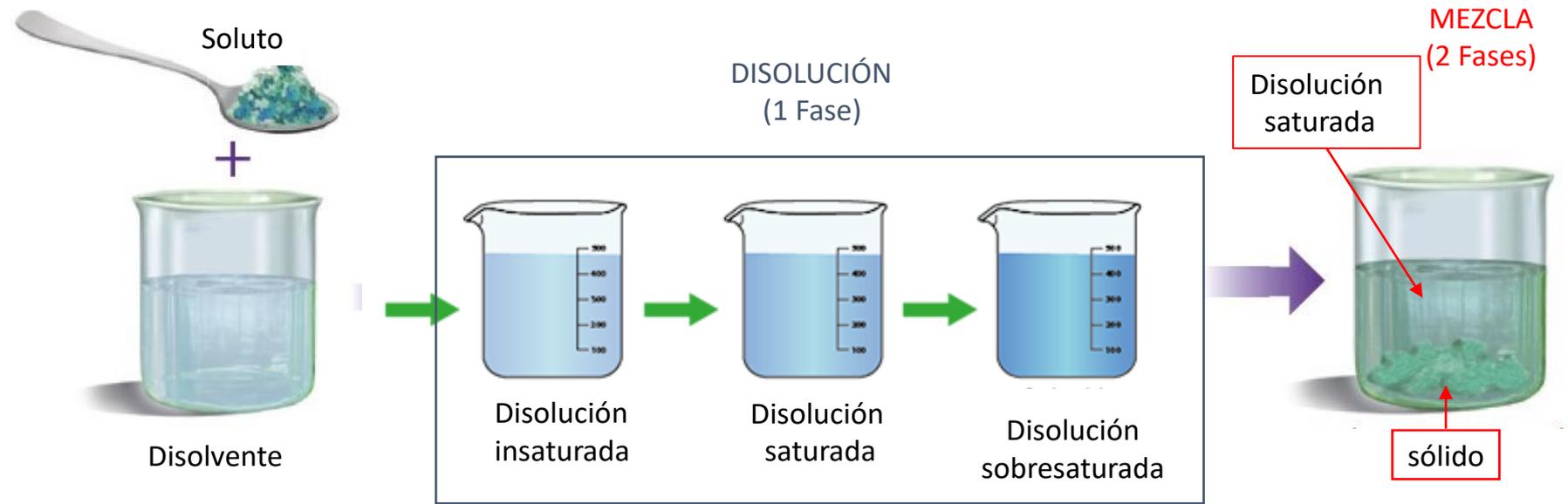
Solubilidad

Solubilidad, máxima cantidad de soluto que se disuelve en un determinado disolvente a una temperatura específica.

- **Disolución saturada**, aquella disolución que tiene la máxima cantidad de soluto que es posible disolver (equilibrio dinámico).
- **Disolución NO saturada**, contiene menor cantidad de soluto que la que es capaz de disolver.
- **Disolución sobresaturada**, contiene mas soluto que el que puede haber en una disolución saturada (No son estables, y precipitan con el tiempo).

$$s = \frac{g \text{ de soluto}}{100 g \text{ de disolvente}}$$

Solubilidad

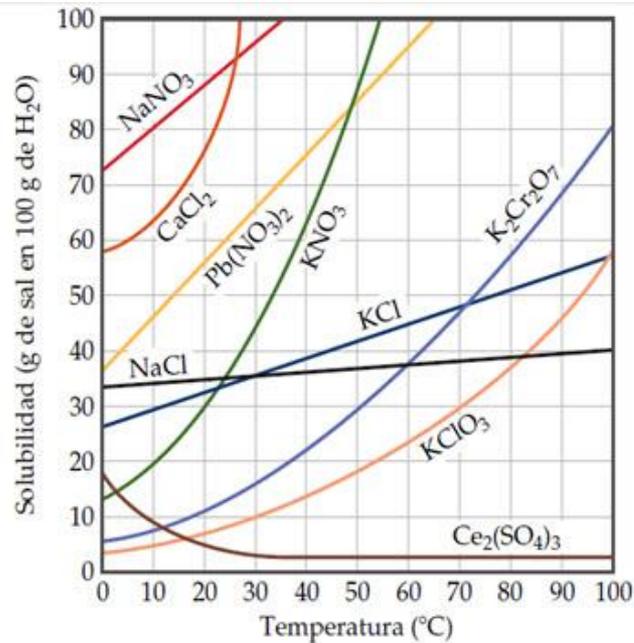


$$s = \frac{g \text{ de soluto}}{100 g \text{ de disolvente}}$$

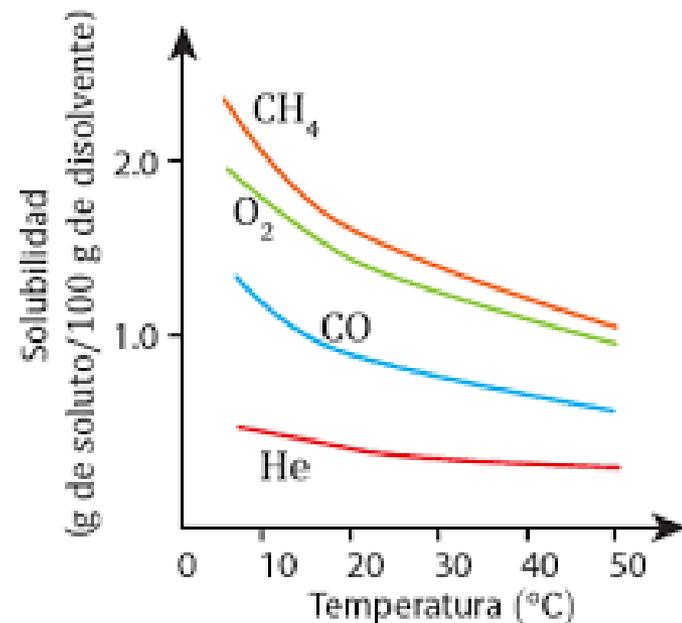
16. Cambios de Fase - Disoluciones

Solubilidad en función de la Temperatura

En la mayoría de los casos, la solubilidad de sólidos en líquidos aumenta con la temperatura (procesos endotérmicos).



La solubilidad de la gran mayoría de los gases en agua disminuye con la temperatura (proceso exotérmico).



Solubilidad en función de la Presión – Ley de Henry

Las solubilidades de sólidos o líquidos en los líquidos a penas se ven afectadas por la presión, en cambio la de los gases si está afectada.

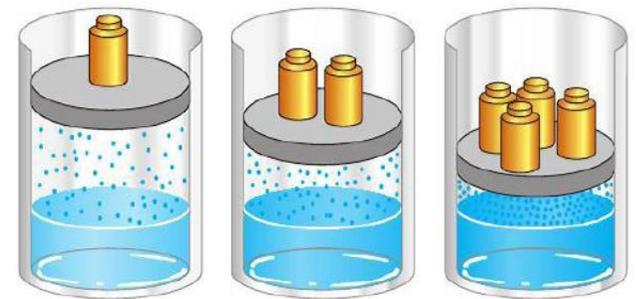
Ley de Henry: “La solubilidad de un gas en un liquido es proporcional a la presión del gas sobre la disolución”

$$C_i = K_H \cdot P_i$$

C_i es la concentración del gas en el líquido (solvente).

K_H es la **constante de Henry**, que depende del gas, del líquido y de T.

P_i es la presión parcial de gas.

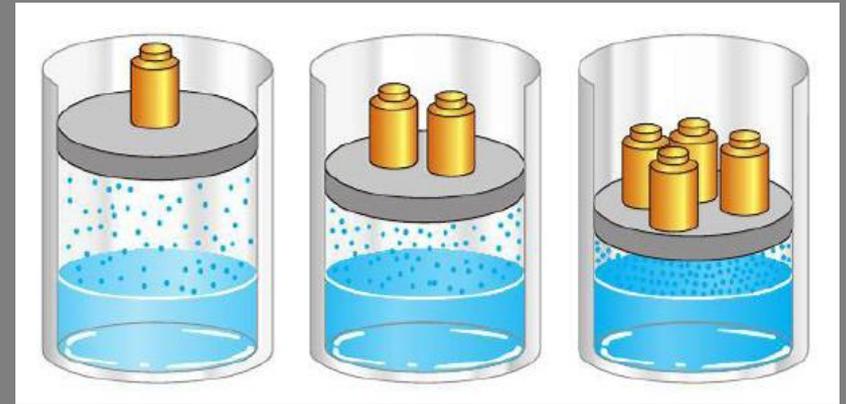


Al aumentar la P, aumenta el numero de moléculas que chocan sobre la superficie del liquido y acaban disolviéndose

16. Cambios de Fase - Disoluciones

(22) La solubilidad del nitrógeno a 0 °C y 1 atm de presión es de 23.54 mL de N₂ / L. ¿A que valor habrá que elevar la presión del nitrógeno para aumentar sus solubilidad a 100.0 mL de N₂/L?

Ley de Henry $C_i = K_H \cdot P_i$



$$\frac{C_i}{P_i} = K_H = \frac{23.54 \text{ mL N}_2/\text{L}}{1 \text{ atm}} = 23.54 \frac{\text{mL N}_2}{\text{atm} \cdot \text{L}}$$

$$100 \text{ mL N}_2/\text{L} = 23.54 \frac{\text{mL N}_2}{\text{atm} \cdot \text{L}} \cdot P_i$$

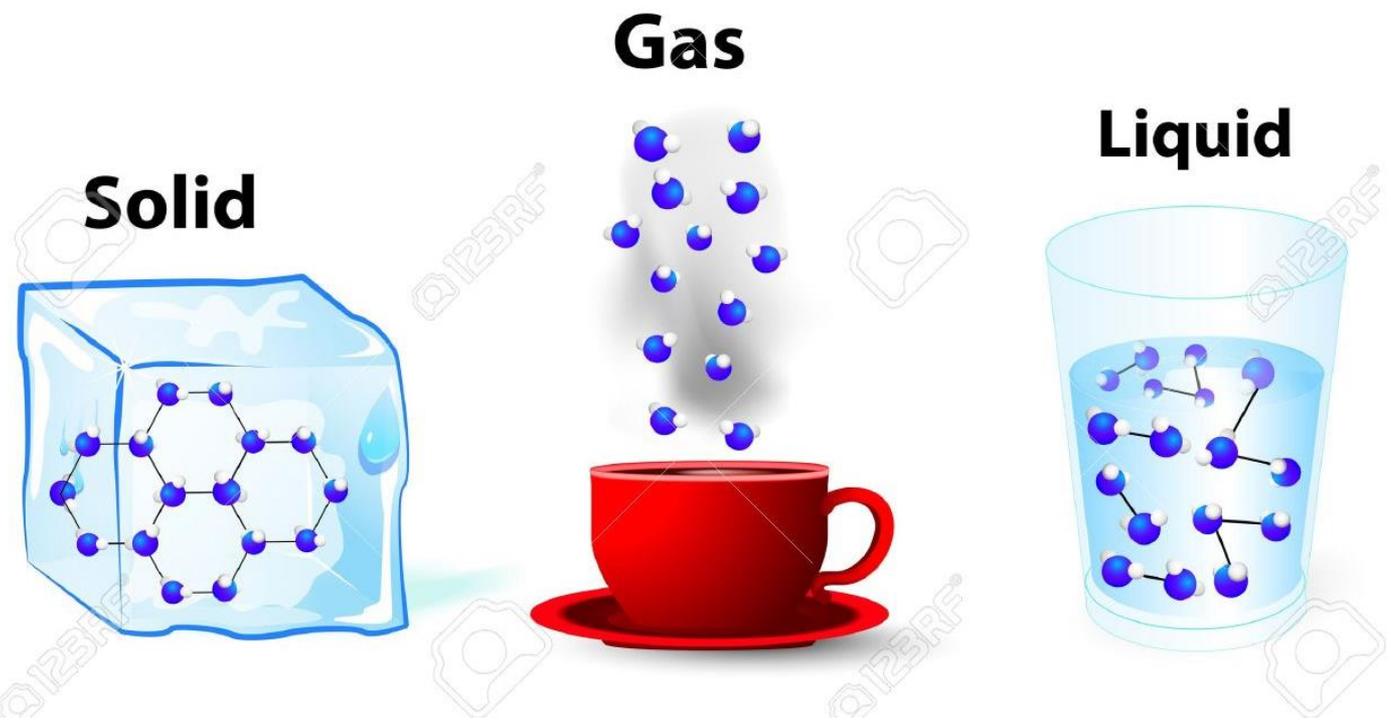
$$P_i = 4.25 \text{ atm}$$



16. CAMBIOS DE FASE. DISOLUCIONES

- DISOLUCIONES
- CAMBIOS DE FASE EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE
- PROPIEDADES COLIGATIVAS
- CAMBIOS DE FASE EN SISTEMAS BINARIOS (Líquido-gas)

Estados de la Materia



Dependiendo de las condiciones, una sustancia puede existir solo en uno de los estados de la materia, o puede estar en dos o tres estados.

Equilibrio de Fases en sistemas de un COMPONENTE

¿Qué es una FASE? → Porción homogénea del sistema.

Las PROPIEDADES macroscópicas INTENSIVAS (T, P, ρ , ...) son IGUALES en cualquier punto de la fase.

SISTEMA HOMOGÉNEO: Formado por UNA UNICA FASE

SISTEMA HETEROGÉNEO: Formado por MAS DE UNA FASE



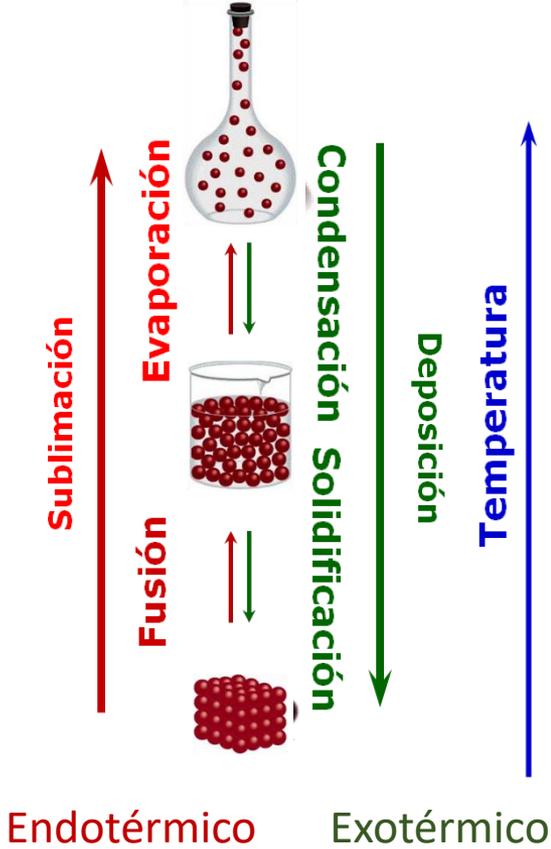
Un solo componente
(sustancia pura),
Con dos FASES (L y S)



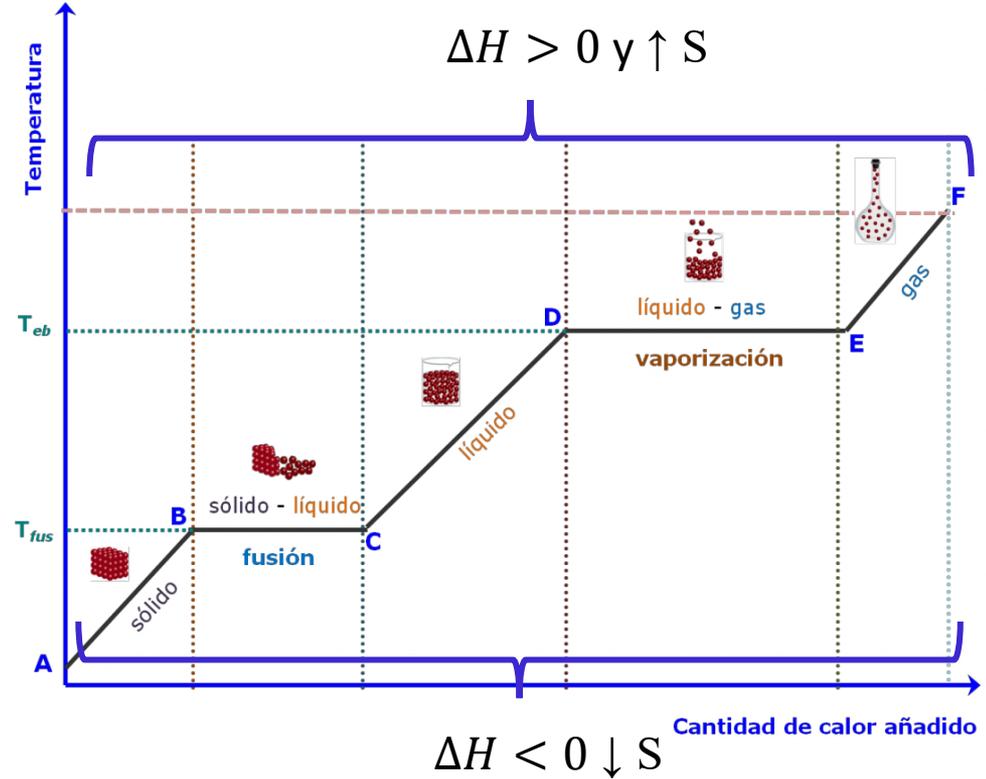
VARIOS
componentes

Transiciones de Fase = Cambio de Estado

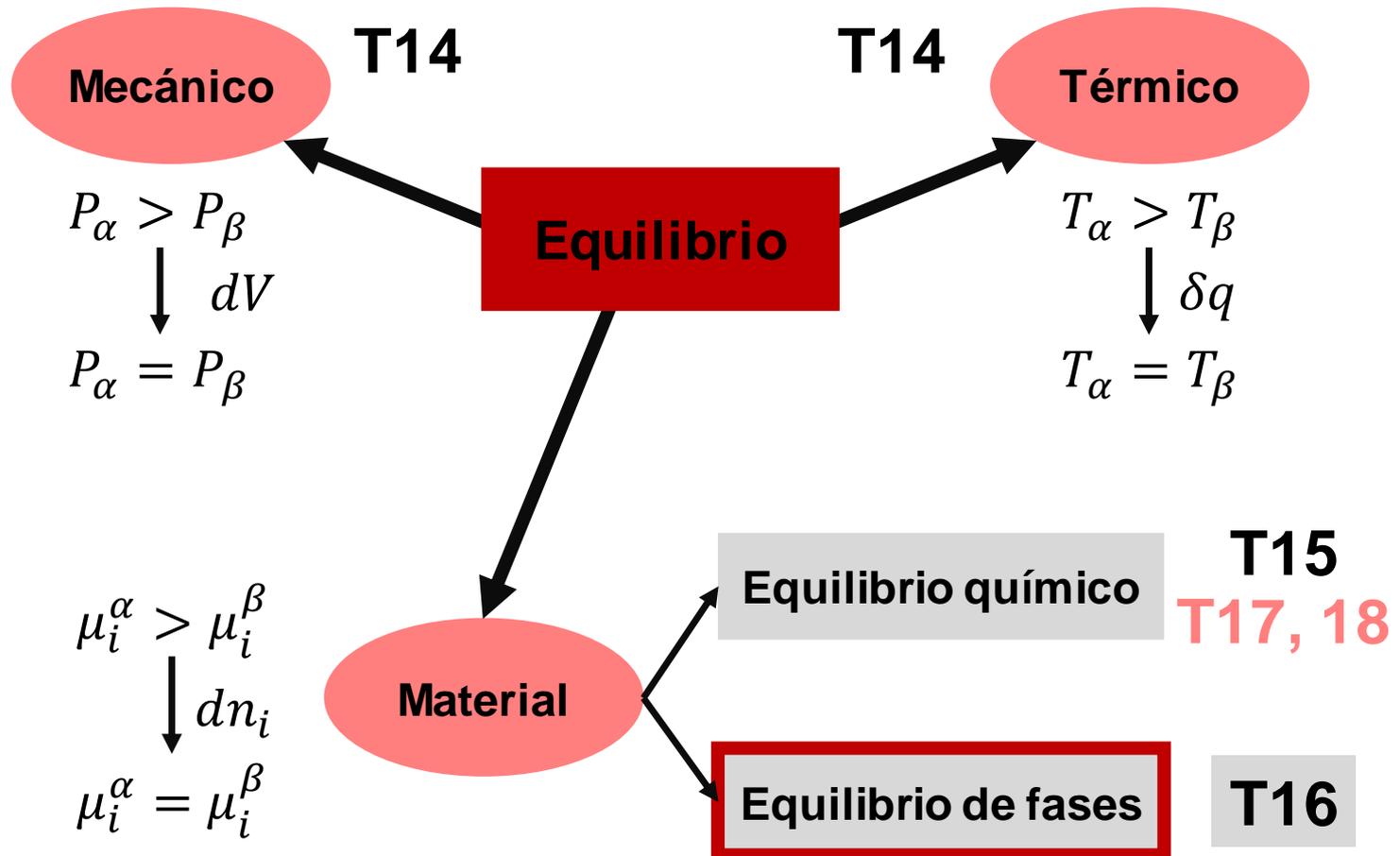
Transición de fase → conversión de una fase a otra (asociado una E).



Curva de calentamiento de una sustancia a una determinada presión



Equilibrio



Energía de Gibbs y Constante de Equilibrio

$$G \equiv f(P, T, V, n)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j-1}} dn_1 \dots \leq 0$$

$$dG = VdP - SdT$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^j \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \leq 0$$

Potencial químico

μ_i

Sistema cerrado,
una sola fase,
sólo W(PV)

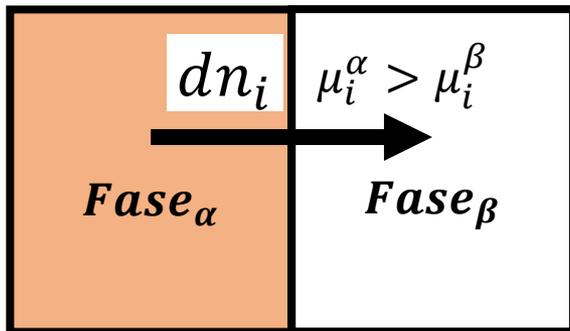
Equilibrio material de fases

- Para alcanzar el equilibrio material entre fases se tiene que cumplir

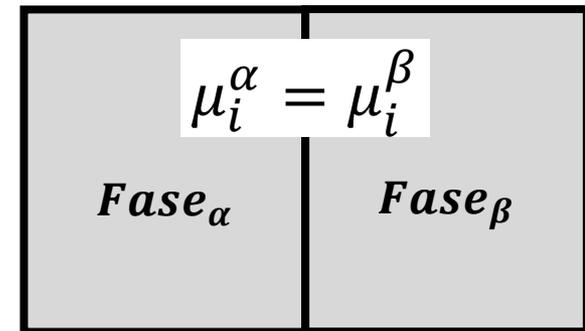
$$dG = -sdT + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i = 0$$

Si el sistema está en equilibrio térmico y mecánico y lo suponemos constituido por dos fases:

$$dG_{T,P} = \mu_i^{\alpha} \cdot dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} \cdot dn_i^{\beta} \leq 0$$



El equilibrio material se alcanza cuando el potencial químico en ambas fases es el mismo



16. CAMBIOS DE FASE EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE

- ✧ Equilibrio material de fase
- ✧ Regla de las fases
- ✧ Diagrama de fases de un componente
- ✧ Efecto de T y P: Ecuación de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron

Regla de las Fases de GIBBS

Para caracterizar completamente un sistema termodinámico es necesario conocer el valor de un número de variables intensivas independientes (L) que viene dado por la Regla de las Fases de Gibbs

$$L = C - F + 2$$

L : es el número de **grados de libertad**

C : el número de **componentes químicos**,

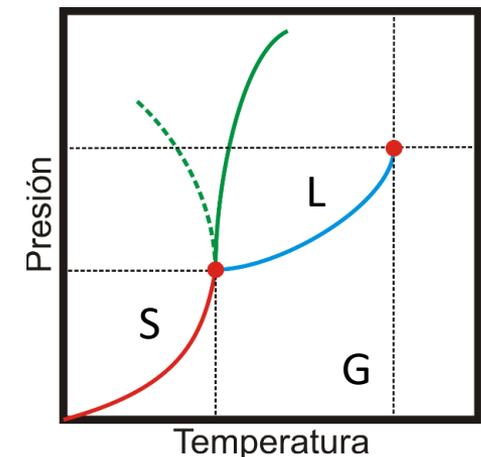
F : el **número de fases**

Sustancia pura: $C = 1$

$$F = 1 \quad L = 1 - 1 + 2 = 2 \quad T \text{ y } P$$

$$F = 2 \quad L = 1 - 2 + 2 = 1 \quad T \text{ o } P$$

$$F = 3 \quad L = 1 - 3 + 2 = 0 \quad \text{Punto Triple}$$



Regla de las Fases de GIBBS: Ejemplos

Ejemplo 1: Calcule L , para un sistema compuesto por NaCl sólido en equilibrio con una disolución acuosa de NaCl.

$$L = C - F + 2$$

$C = 2$ (agua y NaCl).
 $F = 2$ (L y S)
 $L = 2$ sabiendo **T, P, la $\chi(\text{NaCl})$ queda fijada**

Ejemplo 2: Disolución acuosa sobresaturada de NaCl y KCl.

$$C = 3 \text{ (KCl, NaCl y agua)}$$

$$F = 3 \text{ (sólido 1, sólido 2, líquido)}$$

$$\underline{L=2}$$

Ejemplo 3: Disolución acuosa sobresaturada de sacarosa en equilibrio con su vapor.

$$C = 2 \text{ (sacarosa y agua)}$$

$$F = 3 \text{ (sólido, líquido y gas), luego } \underline{L=1}$$

Regla de las Fases de Gibbs

- Mezcla gaseosa de N_2, H_2 y NH_3 : $C = 3$
- $F = 1 \Rightarrow L = 3 - 1 + 2 = 4$ T, P, x_1, x_2

$$L = C - F + 2$$

- Cuando en el sistema ocurren r reacciones químicas, el número de variables independientes se reducen

$$L = C - F + 2 - r$$



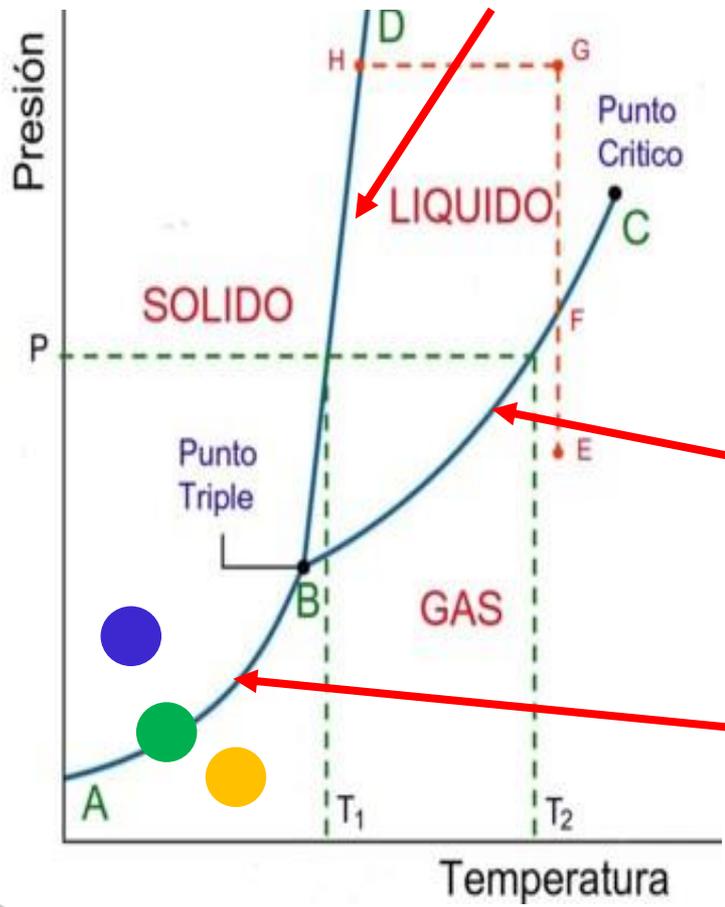
- Mezcla gaseosa de N_2, H_2 y NH_3 con catalizador: $C = 3, r = 1$
- $F = 1 \Rightarrow L = 3 - 1 + 2 - 1 = 3$ T, P, x_1 (conocemos K_p)

16. CAMBIOS DE FASE EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE

- ✧ Equilibrio material de fase
- ✧ Regla de las fases
- ✧ Diagrama de fases de un componente
- ✧ Efecto de T y P: Ecuación de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron

Equilibrio de Fases de UN COMPONENTE

(B-D) Curvas de Equilibrio Sólido-Líquido



$$\mu_i^{sólido} < \mu_i^{gas}$$

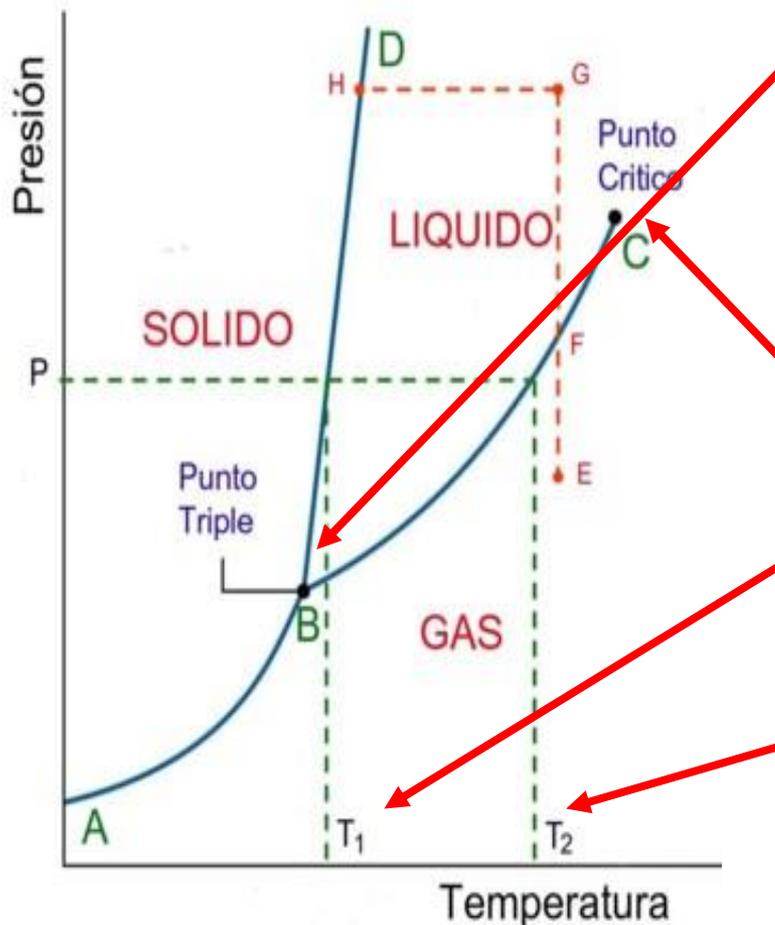
$$\mu_i^{sólido} = \mu_i^{gas}$$

$$\mu_i^{sólido} > \mu_i^{gas}$$

(B-C) Curvas de Presión de Vapor del líquido (L=1)

(A-B) Curvas de Presión de Vapor del sólido (L=1)

Equilibrio de Fases de UN COMPONENTE



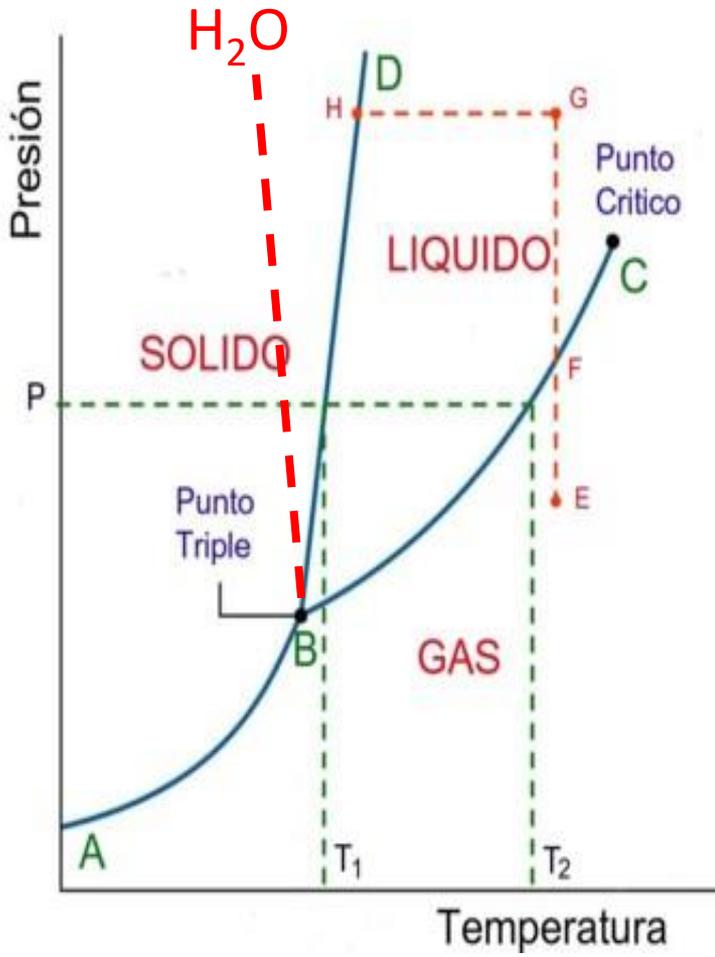
Punto Triple: coexisten en equilibrio sólido, líquido y gas (T_{pt} , P_{pt}). El punto triple del agua está a 273.16 K (0.01 °C) y 611.73 Pa (611.73 mbar). $L=0$.

Punto Crítico: las densidades del líquido y del vapor son iguales (T_c , P_c)

Punto de Fusión Normal: T a la que se funde el sólido a $P = 1$ bar o 1 atm.

Punto de Ebullición Normal: T a la que la presión de vapor (P_v) del líquido es igual a 1 bar (o 1 atm).

Equilibrio de Fases de UN COMPONENTE



$$(P_E, T_E) \begin{cases} \mu^{\text{gas}} < \mu^{\text{liq}} \\ \mu^{\text{gas}} < \mu^{\text{solido}} \end{cases}$$

Isotérmicamente, $\Delta V < 0$ y $\Delta \rho_{\text{gas}} > 0$

$$(P_F, T_F = T_E) \begin{cases} \mu^{\text{gas}} = \mu^{\text{liquido}} < \mu^{\text{solido}} \end{cases}$$

Isotérmicamente, $\Delta V < 0$ y $\Delta \rho_{\text{liquido}} > 0$

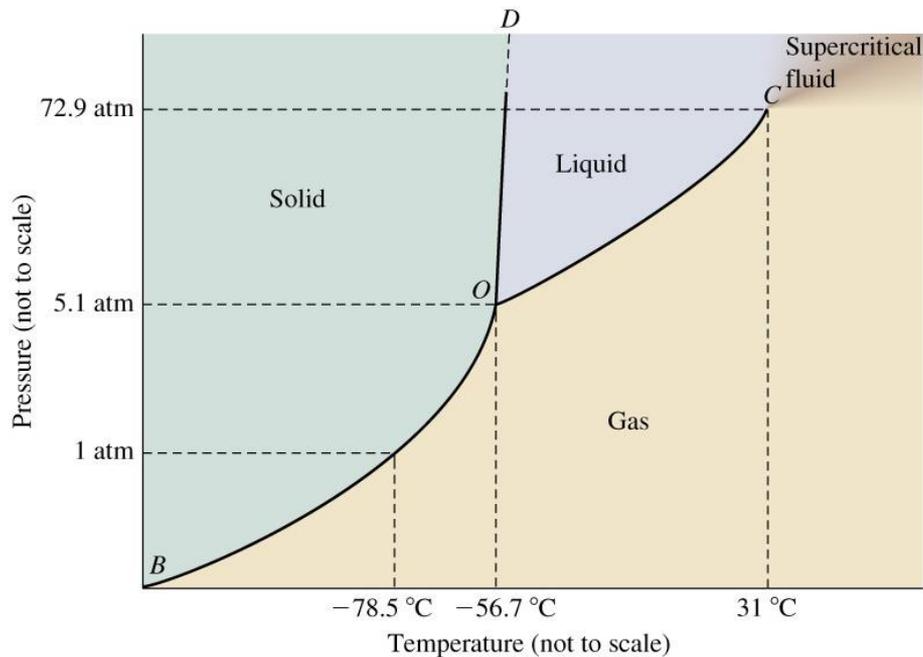
$$(P_G, T_G = T_E) \begin{cases} \mu^{\text{liquido}} < \mu^{\text{gas}} \\ \mu^{\text{liquido}} < \mu^{\text{solido}} \end{cases}$$

Isobáricamente, $\Delta T < 0$ y $\Delta \rho_{\text{liquido}} > 0$

$$(P_H = P_G, T_H) \begin{cases} \mu^{\text{liquido}} = \mu^{\text{solido}} \end{cases}$$

16. Cambios de Fase - Disoluciones

Diagrama de Fases del CO_2



CO_2 : La presión del punto triple ($P_{\text{PT}} = 5,1\text{ atm}$) es mayor de 1 atm , por lo que en condiciones estándar el $\text{CO}_2(\text{s})$ sublima, dando lugar a su nombre, hielo seco.

Pendiente curva sólido-líquido positiva.

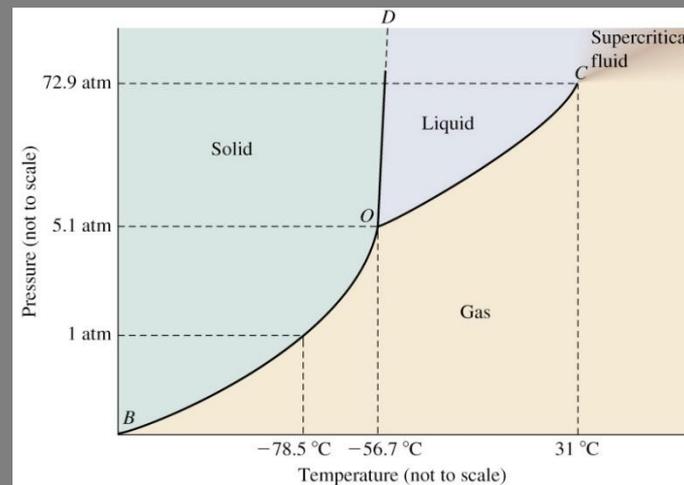
$\text{CO}_2(\text{s})$:
hielo seco



16. Cambios de Fase - Disoluciones

(18) Conteste a las siguientes preguntas sobre el diagrama de fases del CO_2 .

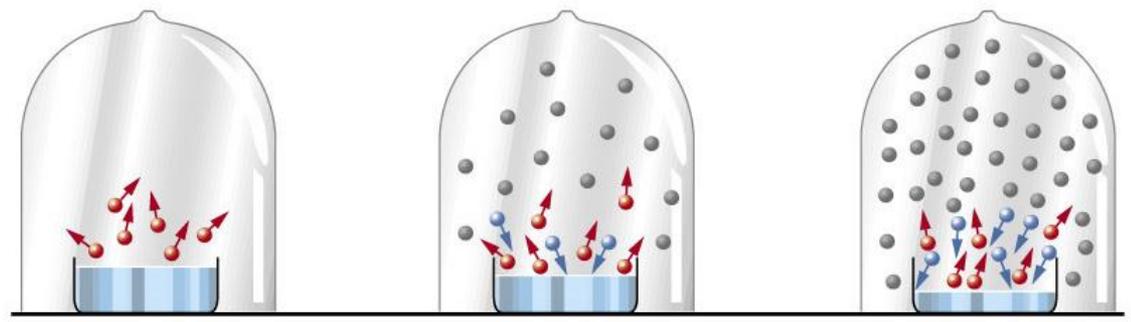
- ¿Que fase de CO_2 existe a 2 atm de presión y a las temperaturas de -90°C , -60°C y 0°C ?
- ¿Qué fases de CO_2 están presentes a ($T = -78.5^\circ\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$) y ($T = -56.7^\circ\text{C}$, $P = 5.1\text{ atm}$)?
- Enumere las fases que se observarían si una muestra de CO_2 a 8 atm de presión fuera calentada desde -80°C a 40°C ?
- ¿Cómo cambia el punto de fusión de CO_2 con la presión? ¿Qué indica esto a cerca de las densidades relativas de solido y liquido?



Equilibrio Líquido – Vapor

En un sistema cerrado el **equilibrio entre las fases** se alcanza cuando la velocidad de evaporación se iguala a la de condensación.

La evaporación en un recipiente abierto continua hasta que todo el líquido pasa a gas, porque a T no se llega a alcanzar la P_v correspondiente al equilibrio.



Evaporación

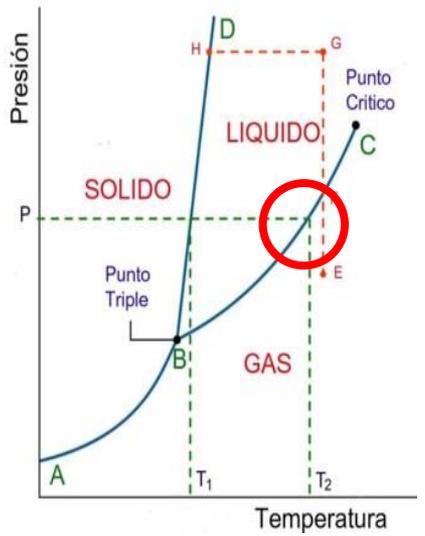
$$V_{evap} > V_{cond}$$

$$V_{evap} = V_{cond}$$

$$\mu^{gas} < \mu^{líq}$$

$$\mu^{gas} < \mu^{líq}$$

$$\mu^{gas} = \mu^{líq}$$



Equilibrio Líquido – Vapor (Curva de presión de Vapor)

¿Cómo varía la presión de vapor con la temperatura?

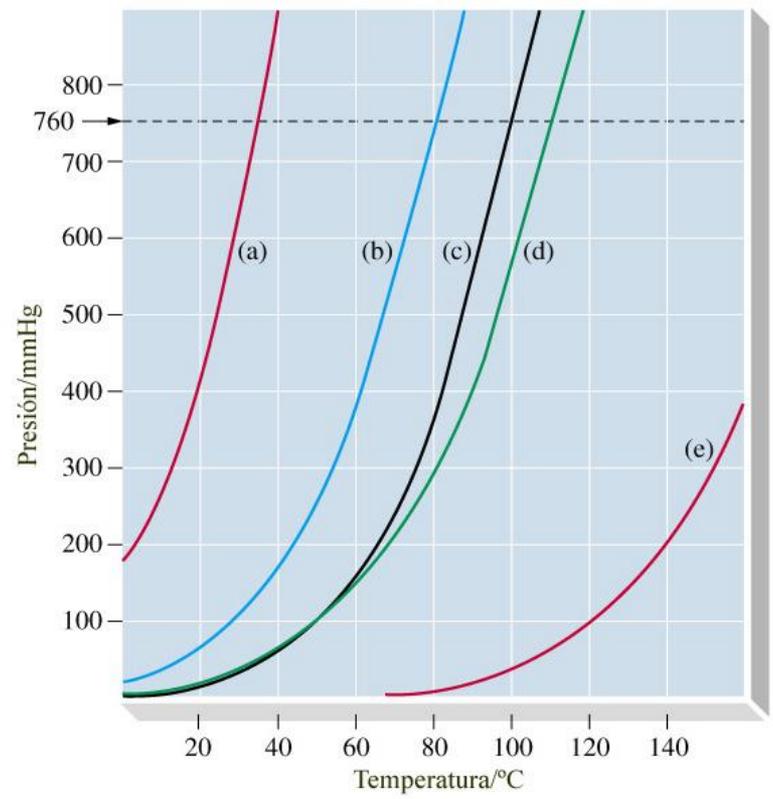
¿Cuándo hierve un líquido?



Sistema abierto

A la T a la que $P_{vap} = P_{ext}$

ya que es posible la formación de burbujas de vapor en el interior del líquido.

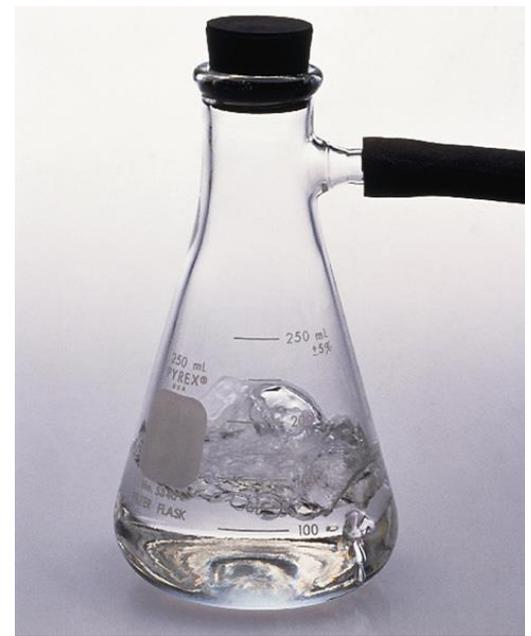
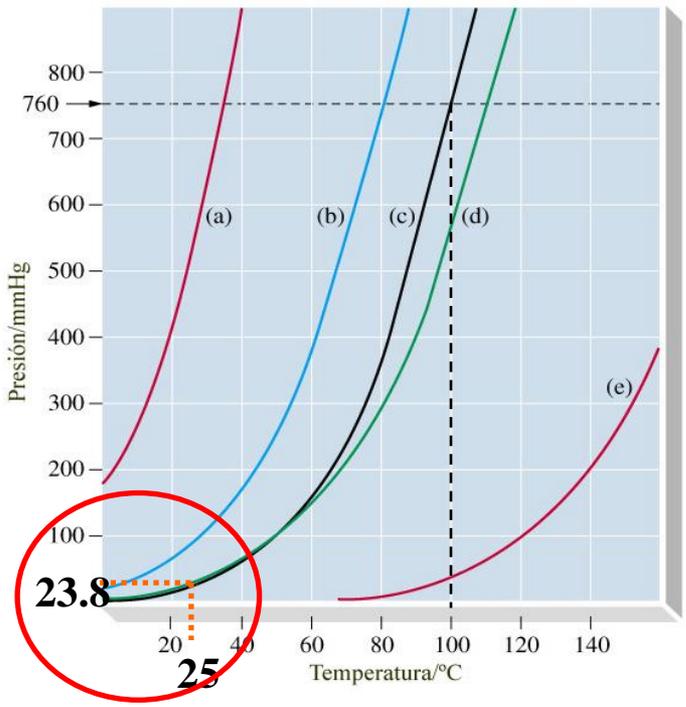


a) Éter dietílico, b) benceno, c) agua, d) tolueno, e) anilina

16. Cambios de Fase - Disoluciones

Equilibrio Líquido – Vapor (Curva de presión de Vapor)

Lectura alternativa de las curvas: El punto de ebullición de un líquido varía con la presión



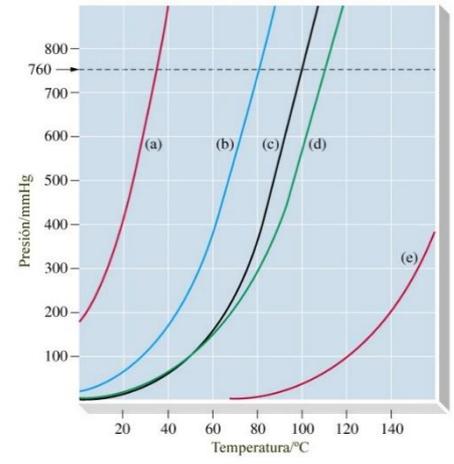
Equilibrio Líquido – Vapor (Curva de presión de Vapor)

Consecuencias



Monte Kilimanjaro
(Tanzania)

5895 m de altitud,
 $P = 350 \text{ mmHg} \Rightarrow T_{\text{eb}} (\text{agua}) = 79^\circ\text{C}$



$P \approx 2 \text{ atm}$

Olla rápida \Downarrow

$T_{\text{eb}} (\text{agua}) \approx 120^\circ\text{C}$

Tiempos de cocción más rápidos

Equilibrio Sólido – Vapor (Curva de presión de Vapor)

$$\mu_{T,P}^{sólido} = \mu_{T,P}^{gas}$$

Sublimación: sólido \rightarrow gas

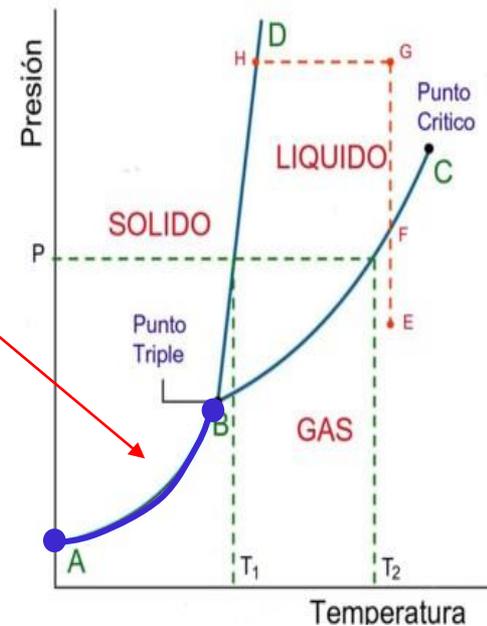
$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fusion} + \Delta H_{vaporizacion} \quad (T,P)$$

Liofilización: deshidratación a baja presión

- 1) Congelar café molido
- 2) Disminuir la presión
- 3) El agua sólida pasa a agua gas, que se elimina.

Ventajas:

- * Evita secado por calentamiento (destruiría moléculas del sabor)
- * Evita que se estropee (en ausencia de agua no crecen bacterias)

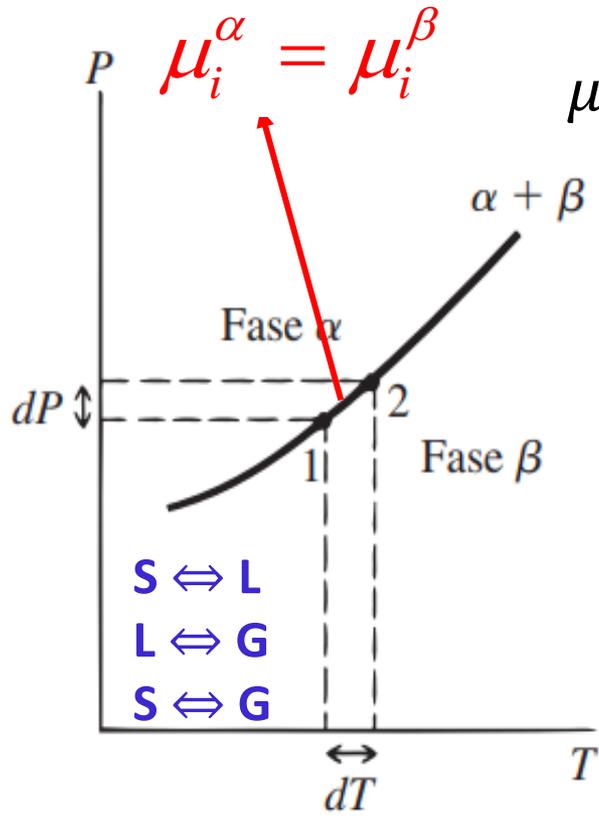


16. CAMBIOS DE FASE EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE

- ✧ Equilibrio material de fase
- ✧ Regla de las fases
- ✧ Diagrama de fases de un componente
- ✧ Efecto de T y P: Ecuación de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron

Efecto de P y T en las Transiciones de fase

Para una sustancia pura el potencial químico es igual a la energía de Gibbs molar



$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T} = \bar{G} \longrightarrow \bar{G}^\alpha = \bar{G}^\beta$$

Cambio infinitesimal

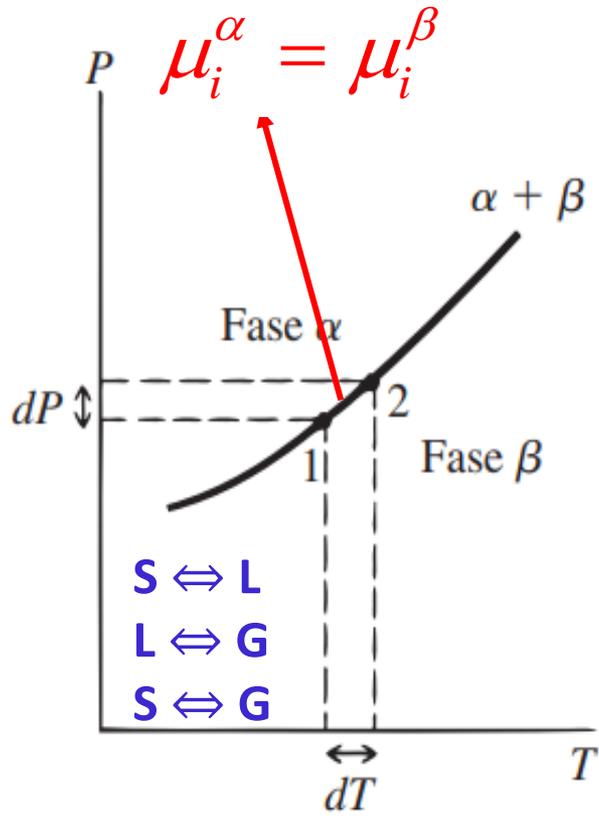
$$\overline{dG}^\alpha = \overline{dG}^\beta$$

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dP$$

$$(V_m^\alpha - V_m^\beta) dP = (S_m^\alpha - S_m^\beta) dT$$

Efecto de P y T en las Transiciones de fase

$$(V_m^\alpha - V_m^\beta) dP = (S_m^\alpha - S_m^\beta) dT$$



$$\frac{dP}{dT} = \frac{(S_m^\alpha - S_m^\beta)}{(V_m^\alpha - V_m^\beta)} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

cambios de entropía y volumen de la transición de fase α - β

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T}$$

El proceso de cambio de fase se realiza a $P, T = cte$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

Ecuación de Clapeyron

La pendiente de la curva de transición de fase está relacionada con las variaciones de entalpía y de volumen que experimenta una sustancia pura durante el cambio de fase

Efecto de P y T en las Transiciones de fase

Ecuación de Clapeyron

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}\Delta V_{fus}}$$

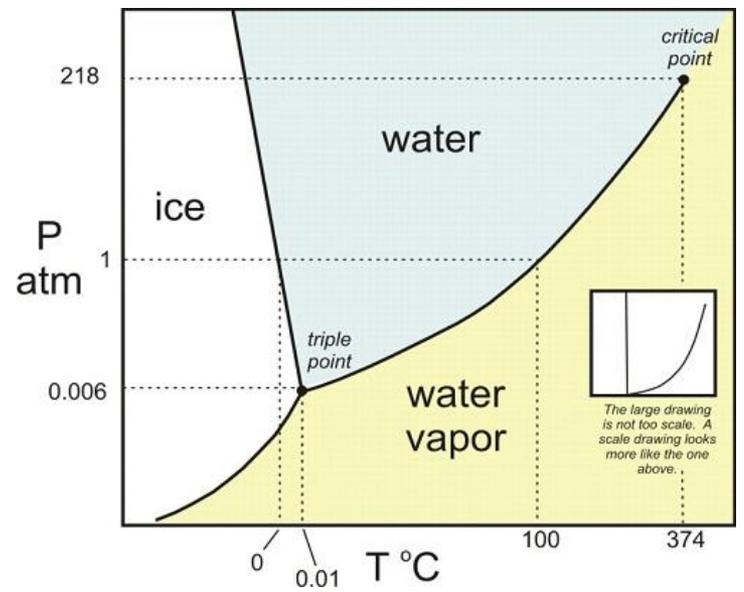
solido ⇌ liquido

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{vap} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{vap}\Delta V_{vap}}$$

liquido ⇌ vapor

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sub} = \frac{\Delta H_{sub}}{T_{sub}\Delta V_{sub}}$$

solido ⇌ gas

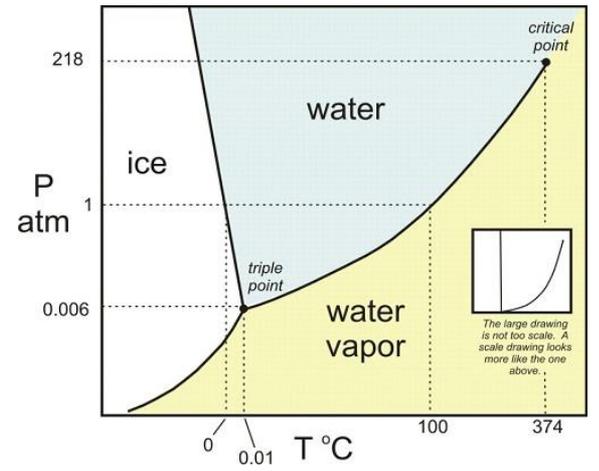
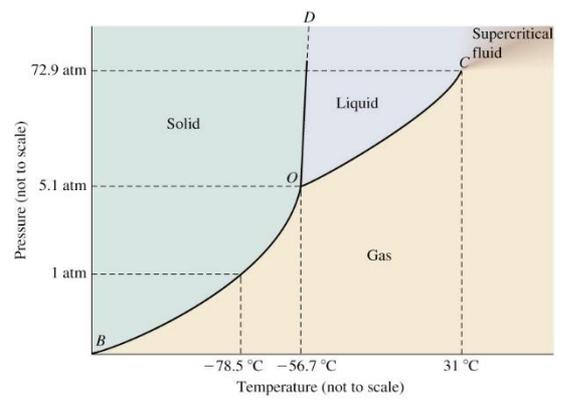


Efecto de P y T en las Transiciones de fase

Ecuación de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Líquido → Gas	$\Delta H > 0$ $\Delta V > 0$	$\frac{dP}{dT} > 0$	Pendiente +
Sólido → Líquido	$\Delta H > 0$ $\Delta V < 0$ H ₂ O, Ga, Bi	$\frac{dP}{dT} \ll 0$	Pendiente - $\Delta V \downarrow$
Sólido → Gas	$\Delta H > 0$ $\Delta V > 0$	$\frac{dP}{dT} > 0$	Pendiente +



Ecuación de Clapeyron-Clausius

Aplicación de la ecuación de **Clapeyron**: al equilibrio **LÍQUIDO → VAPOR** y **SÓLIDO → VAPOR**

- En las transiciones líq-gas y sól-gas: $\Delta\bar{V} = \begin{cases} \bar{V}_{gas} - \bar{V}_{líq} \\ \bar{V}_{gas} - \bar{V}_{sól} \end{cases} \approx \bar{V}_{gas}$
- Si el gas se comporta como ideal $PV = nRT \Rightarrow P\bar{V} = RT$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{T \cdot \Delta\bar{V}} = \frac{\Delta\bar{H}}{T \cdot \bar{V}_g} = \frac{P \cdot \Delta\bar{H}}{RT^2} \longrightarrow \boxed{\frac{dP}{P} = \frac{dT \Delta\bar{H}}{RT^2}}$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\boxed{\ln \frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta\bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Para $\Delta T \downarrow$
 $\Delta H \approx cte$

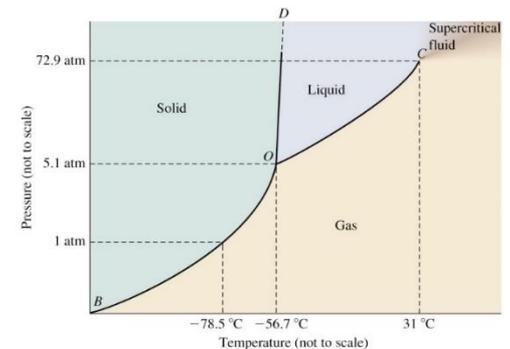
$$\int_{P_1}^{P_2} d(\ln P) \approx \Delta\bar{H} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{RT^2}$$

16. Cambios de Fase - Disoluciones

Ecuación de Clapeyron (SOLIDO → LÍQUIDO)

La elevada pendiente de esta línea, implica que si P no cambia de forma considerable, la variación de T será muy pequeña.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}}{T \cdot \Delta\bar{V}} \longrightarrow \int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta\bar{H}}{T \cdot \Delta\bar{V}} dT$$



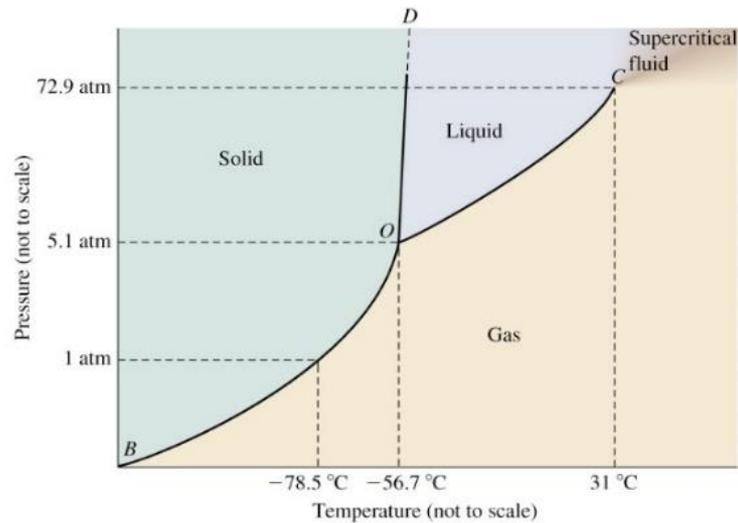
si ΔH y ΔV cte
en el rango de T y P

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta\bar{H}_{fus}}{\Delta\bar{V}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Ecuación de Clapeyron (SÓLIDO → LÍQUIDO)

SÓLIDO → LÍQUIDO

¡OJO! **No** puede aplicarse la ec. de Clausius-Clapeyron
Si la ecuación de Clapeyron ($\Delta V \neq V_g$)



16. Cambios de Fase - Disoluciones – Ecuación de Clapeyron y de Clausius - Clapeyron

(11) El punto de ebullición normal de la acetona es $56.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y su entalpia de vaporización es $\Delta H_{vap} = 25.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. ¿A que temperatura tiene una presión de vapor de 375 torr?

liquido \rightleftharpoons *vapor*

760 torr = 1 atm



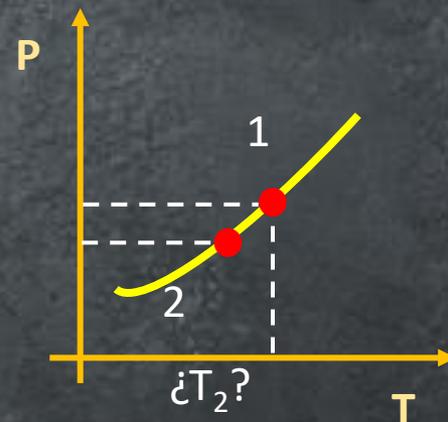
Punto de ebullición normal ($P_{\text{vapor}} = P$ (1 bar))

$$T_1 = 273\text{ K} + 56.2\text{ }^{\circ}\text{C} = 329.2\text{ K}$$

$$T_2 = ?$$

$$P_1 = 760\text{ Torr}$$

$$P_2 = 375\text{ Torr}$$



Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\ln \frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \ln \frac{375}{760} \approx -\frac{25.5 \cdot 10^3 \text{ J}}{8.31 \text{ J/Kmol}} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{329.2} \right)$$

$$T_2 = 306\text{ K}$$

16. Cambios de Fase - Disoluciones – Presión de Vapor

(15) En una olla a presión se alcanza una presión de 2 atm. ¿A que temperatura hierve el agua en estas condiciones?

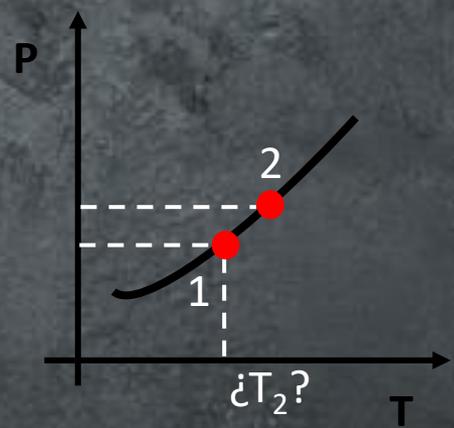
liquido ⇌ vapor

$T_{eb}^0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P \approx 1 \text{ atm}$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\ln \frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{2}{1} \approx -\frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{373} \right)$$



Como se conocen los calores de formación del agua líquida y gas se puede calcular la entalpia de vaporización.



ΔH_f^0 (kJ/mol)	-285.83	-241.8
-------------------------	---------	--------

$$\ln \frac{2}{1} \approx -\frac{44.03 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}{8.31 \text{ J/Kmol}} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{373} \right)$$

$$\Delta H_{vap}^0 \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = 44.03$$

$$T_2 = 392 \text{ K} = 119 \text{ }^\circ\text{C}$$

16. CAMBIOS DE FASE. DISOLUCIONES

- DISOLUCIONES
- CAMBIOS DE FASE EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE
- PROPIEDADES COLIGATIVAS
- CAMBIOS DE FASE EN SISTEMAS BINARIOS (Líquido-gas)

Propiedades Coligativas

Propiedades de los líquidos que se ven alteradas por la presencia de un soluto no volátil y dependen de la cantidad de especie en disolución, no de su naturaleza.

Son consecuencia de la disminución del $\mu_{\text{disolvente (líquido)}}$ al disminuir $\chi_{\text{disolvente}}$ por la adición del soluto. La disminución del potencial químico afecta al equilibrio de fases de dicho líquido

- Soluto no volátil (aquel cuya presión de vapor sobre la disolución es despreciable).
 - Pueden ser **disoluciones no electrolíticas** (**Dependen únicamente de la cantidad de soluto** añadida (concentración), pero no de que soluto sea – Ejemplo (EG, Sacarosa, Urea....)
 - Pueden ser **disoluciones electrolíticas** (**Dependen de la cantidad de soluto** añadida (concentración), y **del número de iones** en que se disocie y sus interacciones, no de cuales. (electrolito; sustancia que forma iones en disolución) – Ejemplo (NaCl, CaCl₂...)

Propiedades Coligativas

Propiedades Coligativas

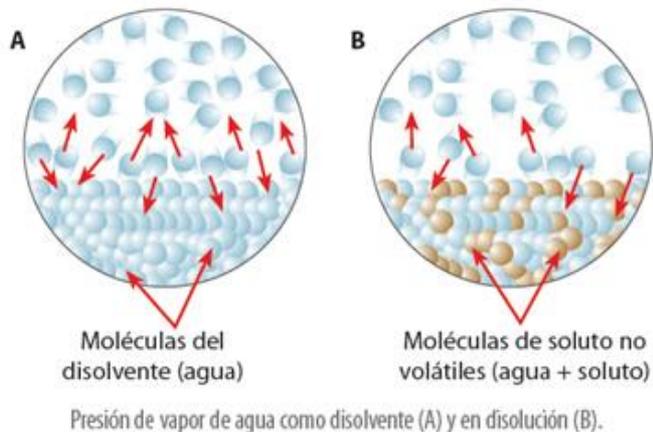
1. Disminución de la **presión de vapor del disolvente**.
2. Aumento de la temperatura de ebullición (**aumento ebulloscópico**).
3. Disminución de la temperatura de fusión/congelación (**descenso crioscópico**).
4. **Presión osmótica**.



Propiedades Coligativas

1) Disminucion de la Presion de Vapor

Disoluciones de disolvente volátil y soluto no volátil.



La presión de vapor se establece en el equilibrio dinámico

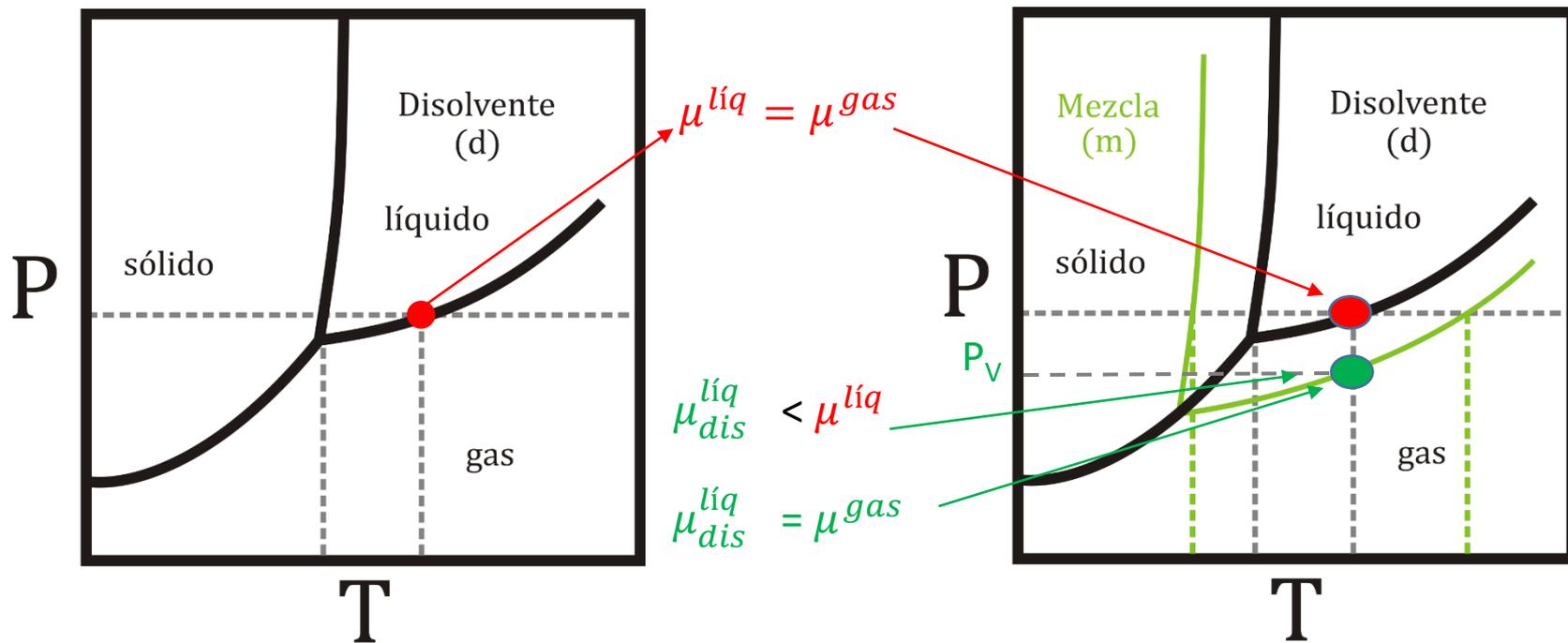
$$V_{evaporacion} = V_{condensación}$$

Las moléculas de soluto se entremezclan libremente con las de disolvente, impidiendo que estas escapen con la misma facilidad que con el disolvente puro.

$$(V_{evaporacion})_{disolucion} < (V_{evaporación})_{disolvente}$$

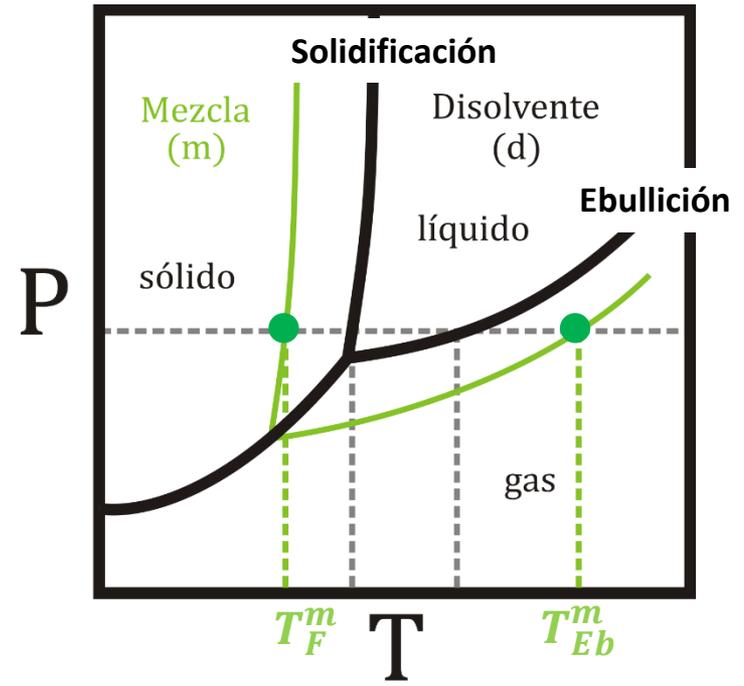
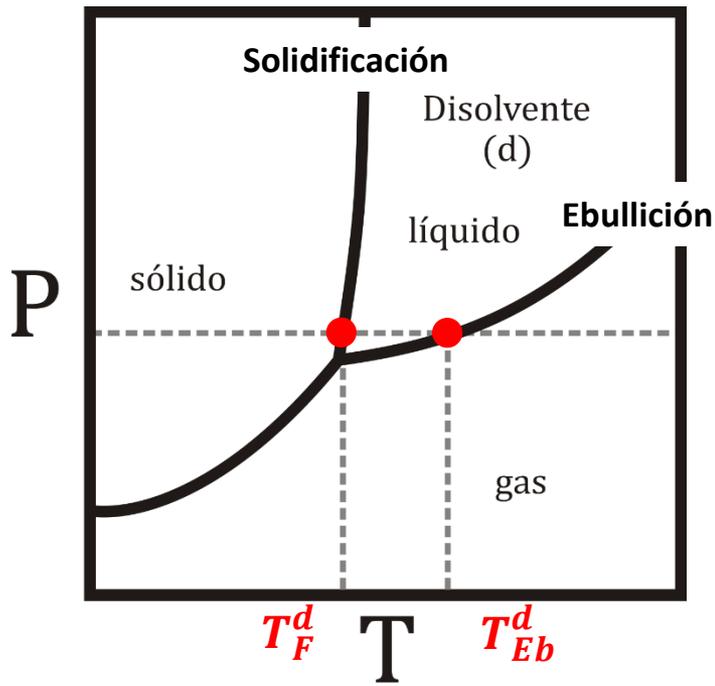
Propiedades Coligativas

1) Disminucion de la Presion de Vapor



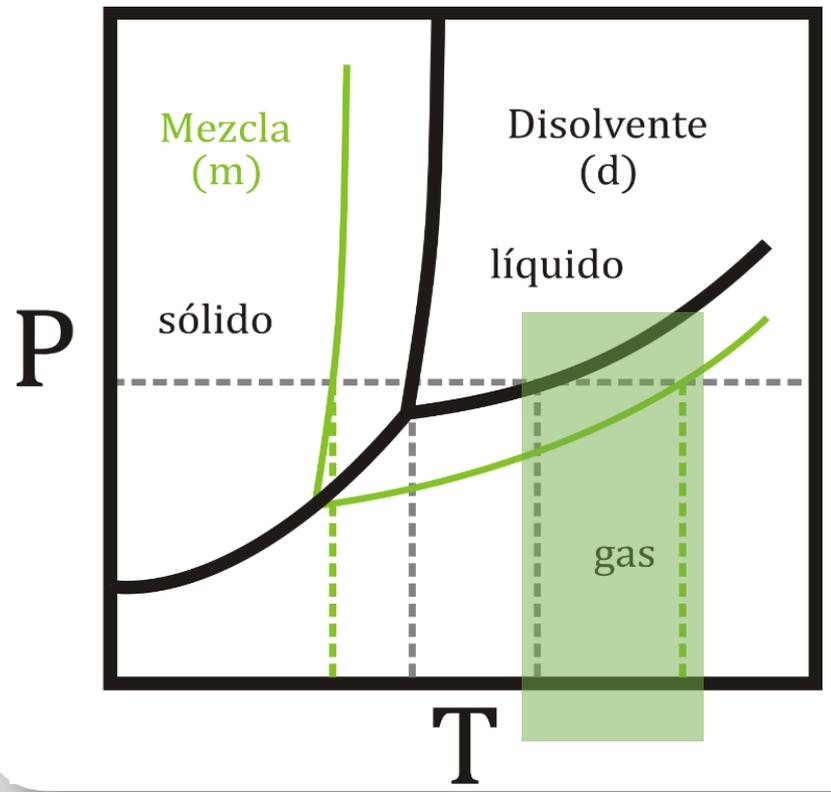
Propiedades Coligativas

Modificación en el Punto de Ebullición y de Fusión

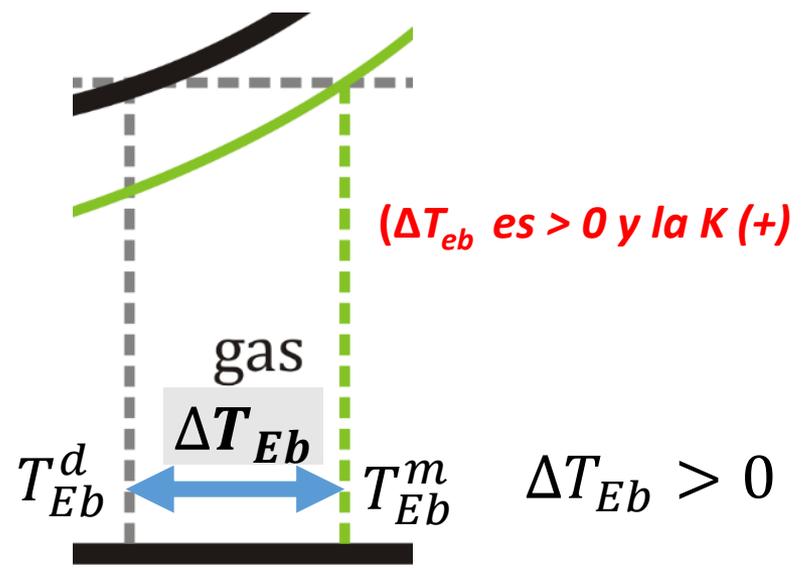


Propiedades Coligativas

2) Elevación del Punto de Ebullición (ascenso ebulloscópico)



$$\Delta T_{Eb} = T_{Eb}^m - T_{Eb}^d = k_{Eb} \cdot m$$



Propiedades Coligativas

2) Elevación del Punto de Ebullición (ascenso ebulloscópico)

- Donde T_{Eb}^d y T_{Eb}^m son las temperaturas de ebullición del disolvente puro y de la disolución (mezcla), respectivamente ($T_{Eb}^d < T_{Eb}^m$)
- k_{Eb} es la constante ebulloscópica del disolvente (en $K/molalidad$)
- m es la molalidad de la disolución (en $mol/kg_{disolvente}$)

Se emplea molalidad en vez de molaridad ya que la primera es independiente de la temperatura, mientras que la molaridad no ($V = f(T) \Rightarrow M = f(T)$)

$$\Delta T_{Eb} = T_{Eb}^m - T_{Eb}^d = k_{Eb} \cdot m$$

La medida en que el punto de ebullición aumenta es proporcional a la fracción molar del soluto.

Independiente de cual sea el soluto

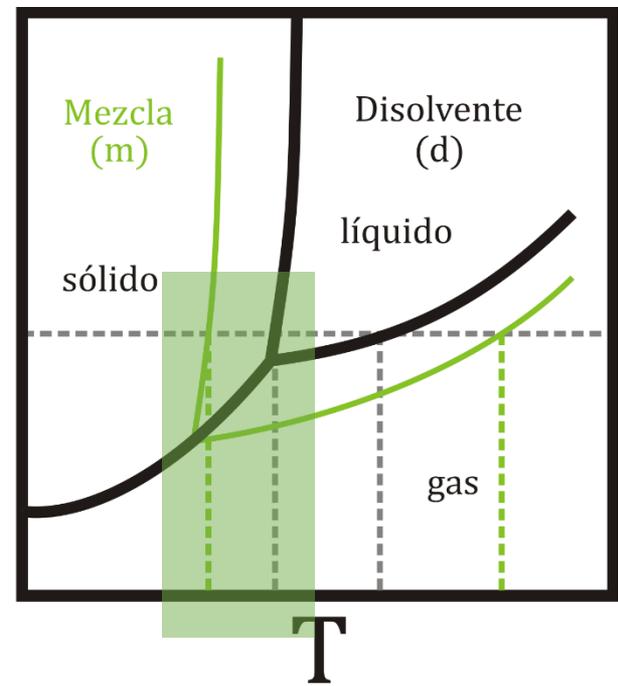
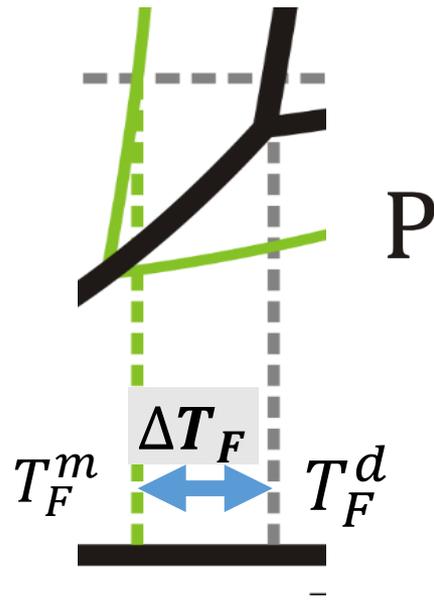
Propiedades Coligativas

3) Disminución del Punto de Fusión (descenso crioscópico)

$$\Delta T_F = T_F^m - T_F^d = -K_F \cdot m$$

(ΔT_f) es (-) y la K (-)

$$\Delta T_F < 0$$



Propiedades Coligativas

3) Disminución del Punto de Fusión (descenso crioscópico)

- Donde T_F^d y T_F^m son las temperaturas de fusión del disolvente puro y de la disolución (mezcla), respectivamente ($T_F^d > T_F^m$)
- K_F es la constante crioscópica del disolvente (en $K/molal$)
- m es la molalidad de la disolución (en $mol/kg_{disolvente}$)

Se emplea **molalidad** en vez de molaridad ya que la primera es independiente de la temperatura, mientras que la molaridad no ($V = f(T) \Rightarrow M = f(T)$)

$$\Delta T_F = T_F^m - T_F^d = -K_F \cdot m$$

Independiente de cual sea el soluto

La medida en que el punto de fusión disminuye es proporcional a la fracción molar del soluto.

16. Cambios de Fase - Disoluciones

Calcula la temperatura a la que congela una disolución de 2 moles de etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) en 1000 g de H_2O a la presión de 1 bar, considerando un comportamiento ideal y sabiendo que la constante crioscópica de H_2O es $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1.86 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{Kg}/\text{mol}$

$$\Delta T_F = T_F^m - T_F^d = -K_F \cdot m$$

$$T_F^m - 0^\circ\text{C} = -1.86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \frac{\text{Kg}}{\text{mol}} \cdot \frac{2 \text{ mol}}{1 \text{ kg}} = -3.72 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_F^m = -3.72^\circ\text{C}$$

Propiedades Coligativas

4) Osmosis y Presión Osmótica

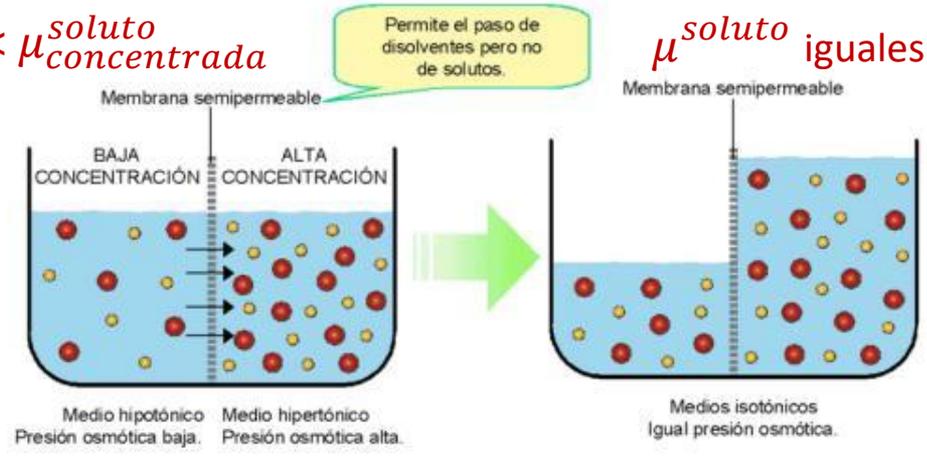
- El fenómeno de la ósmosis es la difusión de disolvente desde una disolución diluida a otra más concentrada, separadas por una membrana semipermeable (deja pasar el disolvente pero no el soluto), hasta que las concentraciones de ambas disoluciones se igualan.

- La presión necesaria para detener el flujo de disolvente se denomina **presión osmótica (II)**.

Si, $\pi V = nRT$

$$\pi = \frac{n}{V} RT = MRT$$

$\mu^{\text{solute}}_{\text{diluida}} < \mu^{\text{solute}}_{\text{concentrada}}$ $\mu^{\text{solute}}_{\text{iguales}}$



El disolvente atraviesa la membrana hasta igualar las concentraciones en ambos lados.

Propiedades Coligativas

4) Osmosis y Presión Osmótica

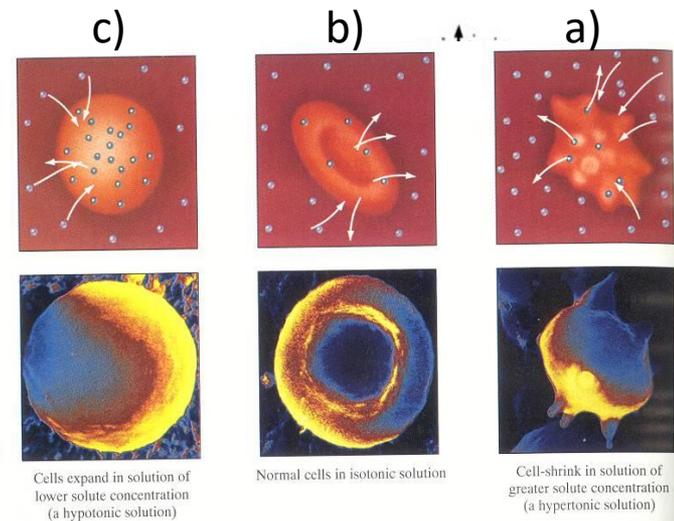
$$\pi = \frac{n}{V}RT = MRT$$

Es proporcional a la concentración de soluto

En las células vivas es imprescindible mantener constante la presión osmótica del medio intersticial (medio isotónico), para que funcionen correctamente.

Las disoluciones pueden ser:

- a) Hipertónicas (mayor π que la otra disolución)
- b) Isotónicas (disoluciones con la = π)
- c) Hipotónicas (menor π que la otra disolución)

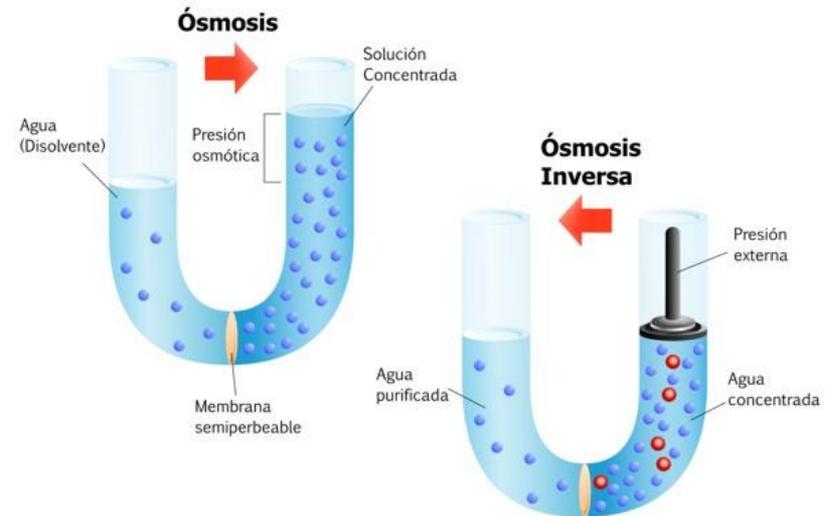


Propiedades Coligativas

4) Presión Osmótica



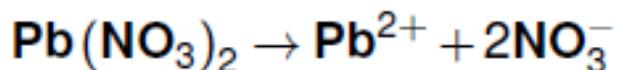
Osmosis inversa



Osmosis inversa: Aplicando una presión a la disolución superior a la presión osmótica se puede invertir el proceso. Paso de disolvente desde la disolución al disolvente puro.

Propiedades Coligativas – Disoluciones electrolíticas

Un electrolito es una sustancia que produce iones en disolución



Urea (no electrolito)

$$\Delta T_f = -K_f \cdot m = -1,86^\circ \frac{\text{C}}{m} \cdot 0,01m = -0,0186^\circ \text{C}$$

NaCl (electrolito)

$$\Delta T_f = -K_f \cdot m = -1,86^\circ \frac{\text{C}}{m} \cdot 0,01m = -0,0361^\circ \text{C}$$

Van't Hoff definió el factor ϕ como la razón entre el valor medido de una propiedad coligativa y el valor esperado si el soluto es un no electrolito. Para NaCl 0,0100 m.

$$\phi = \frac{\text{medido } \Delta T_f}{\text{esperado } \Delta T_f} = \frac{-0,0361^\circ \text{C}}{-0,0186^\circ \text{C}} = 1,94$$

Factor de corrección a integrar en:

- Descenso crioscópico
- Ascenso ebulloscópico
- Presión osmótica

Propiedades Coligativas – Disoluciones electrolíticas

Las expresiones generales vistas previamente sirven también para disoluciones electrolíticas si la concentración (m) se corrige con un factor (determinado experimentalmente), llamado **factor de Van't Hoff, Φ_{VH}** , que depende del número de partículas totales presentes en la disolución por cada mol de soluto disuelto y de la interacción entre ellos.

Presión Osmótica

$$\pi = \frac{n}{V}RT = MRT = \Phi_{VH}MRT$$

**Descenso
Crioscópico**

$$\Delta T_F = T_F^m - T_F^d = -\Phi_{VH} \cdot K_F \cdot m$$

**Aumento
ebulloscópico**

$$\Delta T_{Eb} = T_{Eb}^m - T_{Eb}^d = \Phi_{VH} \cdot K_{Eb} \cdot m$$

Propiedades Coligativas – Disoluciones electrolíticas

Factor de Van't Hoff de electrolitos fuertes (valido a $\downarrow []$ donde $a = []$)

TABLE 13.3 Variation of the van't Hoff Factor, i , with Solution Molality

Solute	Molality, m					
	1.0	0.10	0.010	0.0010	...	Inf. dil. ^a
NaCl	1.81	1.87	1.94	1.97	...	2
MgSO ₄	1.09	1.21	1.53	1.82	...	2
Pb(NO ₃) ₂	1.31	2.13	2.63	2.89	...	3

^aThe limiting values: $i = 2, 2,$ and 3 are reached when the solution is infinitely dilute. Note that a solute whose ions are singly charged (for example, NaCl) approaches its limiting value more quickly than does a solute whose ions carry higher charges. Interionic attractions are greater in solutes with more highly charged ions.

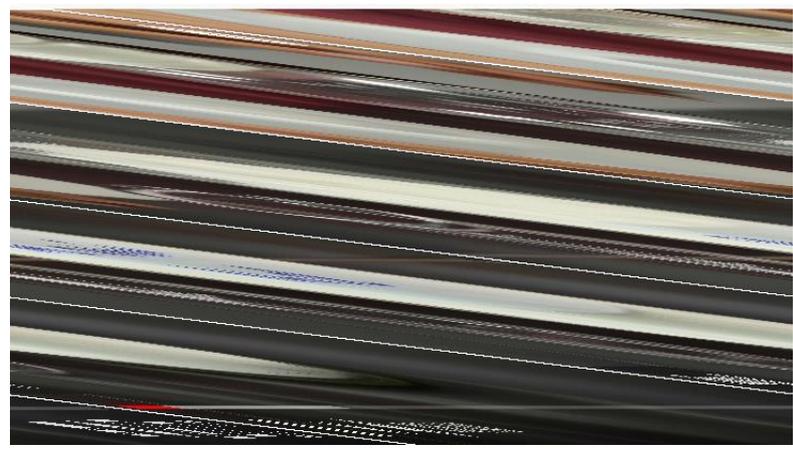
Φ_{VH}

Solo fiables en disoluciones diluidas

En electrolitos fuertes, el factor de Van't Hoff es igual al número de partículas en que se disocia cada unidad de electrolito en disoluciones muy diluidas.

Propiedades Coligativas

Descenso Crioscópico



Anticongelante (etilenglicol)

Derretir
Hielo



Ascenso Ebulloscópico



Control de calidad alimentos
adulterados

$$\downarrow T_e^D \quad \uparrow T_f^D$$



16. Cambios de Fase - Disoluciones

(28) Se prepara una disolución disolviendo 3.75 g de un soluto no volátil en 108.7 g de acetona. La disolución hierve a 56.58 °C. El punto de ebullición de la acetona pura es 55.95°C y K_{eb} de disolvente 1.71 °C Kg/mol. Calcule la masa molar del soluto.

$$\Delta T_{Eb} = T_{Eb}^m - T_{Eb}^d = K_{Eb} \cdot m$$

$$\Delta T_{Eb} = 56.58^{\circ}C - 55.95^{\circ}C = 1.71^{\circ}C \text{ Kg/mol} \cdot m$$

$$m = 0.3684 \text{ mol/Kg}$$

$$\text{molalidad} = \frac{\text{moles}}{\text{Kg disolvente}} = \frac{\frac{3.75 \text{ g}}{P.M}}{0.1087} = 0.3684$$

$$P.M = 93.64 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

16. Cambios de Fase - Disoluciones

(30) La presión osmótica de la sangre humana es 7 atm a 37°C. Supón que el NaCl forma disoluciones diluidas en agua y estima la molaridad de una disolución salina de NaCl que sea isotónica con la sangre a 37°C.

El NaCl estará en estas condiciones, disolución diluida de un electrolito fuerte, completamente dissociado, por lo tanto cada mol de NaCl originará 2 moles de iones que al tratarse de una propiedad coligativa son los que influirán en el número de partículas presentes.

$$\pi = \frac{n}{V}RT = MRT = \phi_{VH}MRT$$

$$\pi = \phi_{VH}MRT \quad 7 \text{ atm} = 2 \cdot M \cdot 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 310\text{K}$$

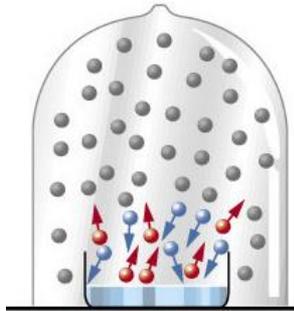
$$M = 0.14 \text{ M}$$

16. CAMBIOS DE FASE. DISOLUCIONES

- DISOLUCIONES
- CAMBIOS DE FASE EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE
- PROPIEDADES COLIGATIVAS
- CAMBIOS DE FASE EN SISTEMAS BINARIOS (Líquido-gas)

Mezclas Binarias - Ley de Raoult

Equilibrio líquido-gas de mezclas binarias



$$\mu_i^{liquido} = \mu_i^{gas}$$

En una disolución ideal ambos componentes siguen la ley de Raoult

Consideraciones sobre la mezcla:

Fase gas: Gases ideales

$$P = \sum P_i$$

Fase líquida: Disolución ideal.

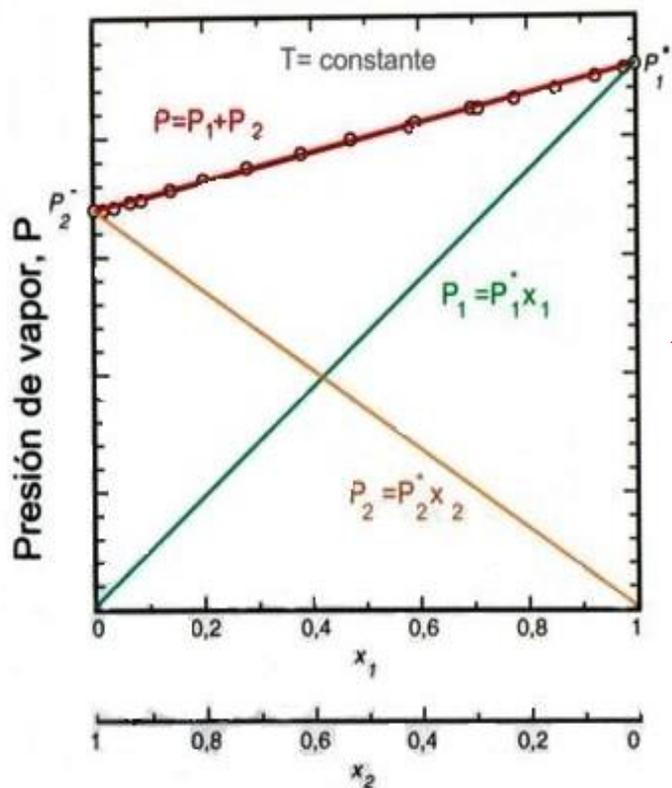
Características de las disoluciones ideales:

- Estructuralmente soluto y disolvente son muy similares
- La presión de vapor de cada componente de la disolución P_i es proporcional a su fracción molar en el líquido χ_i multiplicada por la presión de vapor del componente puro P_i^* (a T) → **Ley de Raoult.**

$$P_i = \chi_i (liquido) P_i^*$$

Mezclas Binarias Líquidas y la Ley de Raoult

Relaciones presión-composición del líquido de una disolución ideal binaria



$$P_1 = X_1 \cdot P_1^*$$

$$P_2 = X_2 \cdot P_2^*$$

$$X_1 + X_2 = 1$$

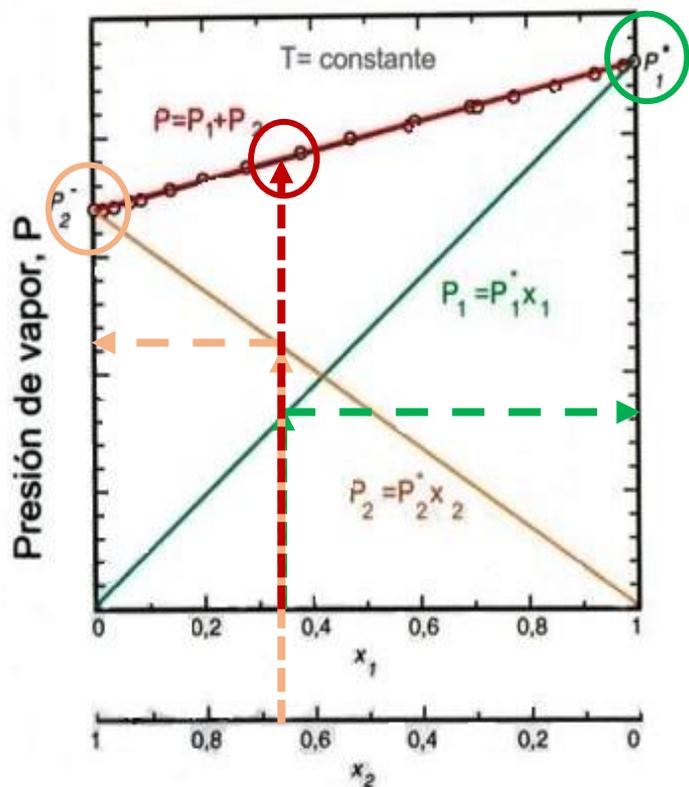
$$P = P_1 + P_2 = X_1 \cdot P_1^* + (1 - X_1)P_2^* = X_1(P_1^* - P_2^*) + P_2^*$$

La relación entre la presión de vapor total y la fracción molar de la fase líquida es:

$$P = X_1(P_1^* - P_2^*) + P_2^*$$

Mezclas Binarias Liquidas y la Ley de Raoult

Relaciones presión-composición del líquido de una disolución ideal binaria



Ejemplo: Sabiendo que la $P_{Benceno}^* = 94.6 \text{ torr}$ y $P_{tolueno}^* = 29.1 \text{ torr}$, para una mezcla de ambos en la que la fracción molar del benceno sea $\chi_{benceno} = 0.333$. ¿Cuáles son las presiones parciales en la mezcla de ambos componentes y la presión total?

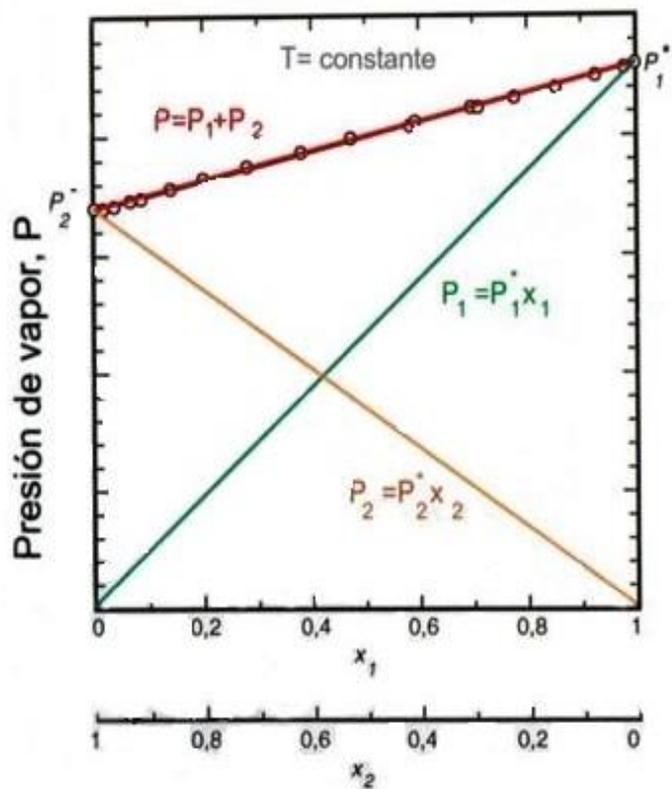
$$P_{benceno} = X_1 \cdot P_1^* = 0.333 \cdot 94.6 = 31.5 \text{ torr}$$

$$P_{tolueno} = (1 - X_1) \cdot P_2^* = (1 - 0.333) \cdot 29.1 = 19.41 \text{ torr}$$

$$P = P_{benceno} + P_{tolueno} = 50.91 \text{ torr}$$

Mezclas Binarias Liquidas y la Ley de Raoult

¿Cual es la composición del vapor en equilibrio con la fase liquida?



Suponiendo un comportamiento de G.I y de disolución ideal se cumple:

$$P_1 = Y_1 \cdot P = X_1 \cdot P_1^* \longrightarrow \frac{Y_1 \cdot P}{P_1^*} = X_1$$

$$P_2 = Y_2 \cdot P = X_2 \cdot P_2^*$$

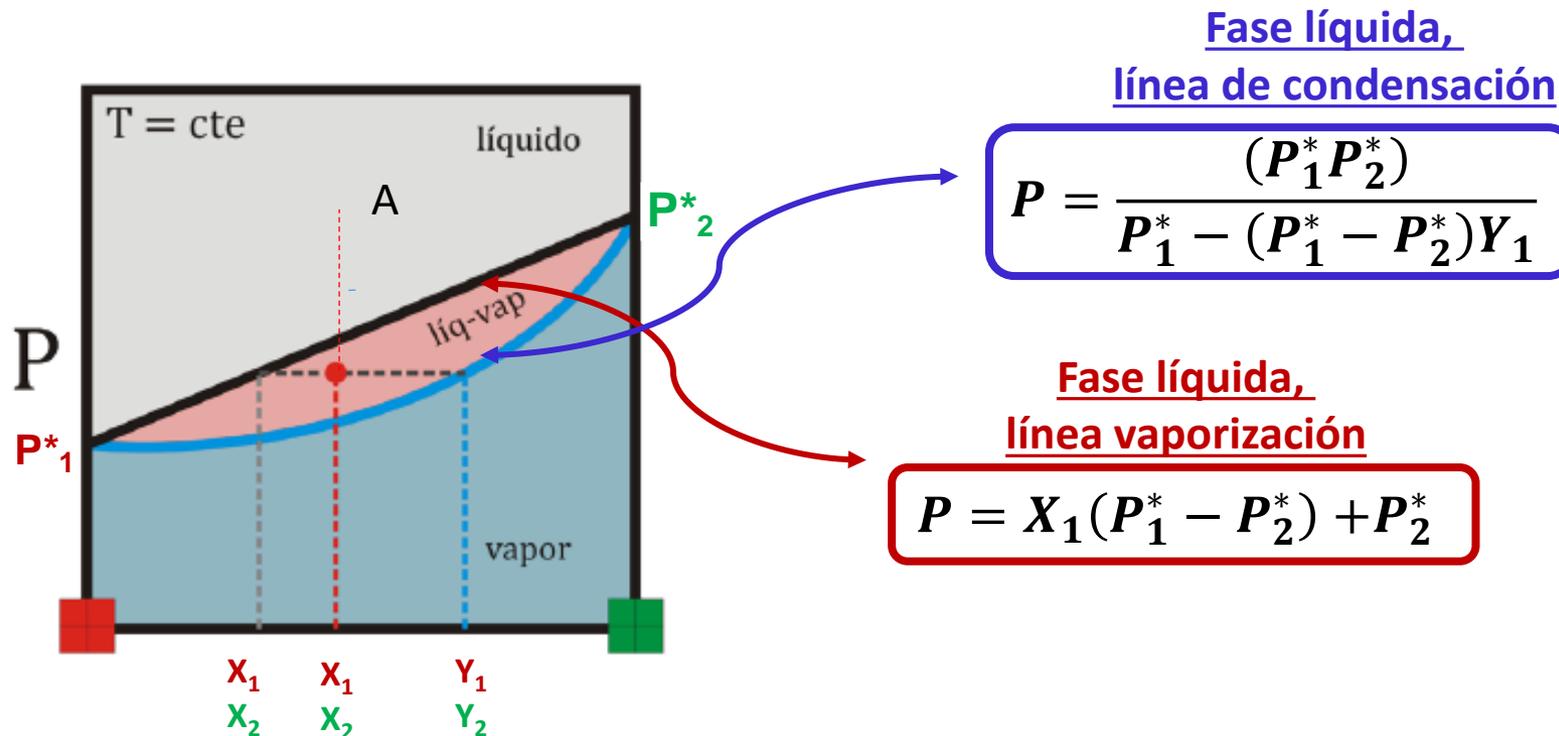
$$P = X_1(P_1^* - P_2^*) + P_2^*$$

$$P = \frac{Y_1 \cdot P}{P_1^*} (P_1^* - P_2^*) + P_2^*$$

$$P = \frac{(P_1^* P_2^*)}{P_1^* - (P_1^* - P_2^*) Y_1}$$

Mezclas Binarias Líquidas y la Ley de Raoult

Relaciones presión-composición de una disolución ideal binaria



El vapor se enriquece en el componente más volátil:

$$P_2^* > P_1^* \quad Y_2 > X_2$$

16. Cambios de Fase - Disoluciones — Ley de Raoult

Equilibrio liquido-vapor para mezclas benceno-tolueno a 25 °C.

Ejemplo 1: Predicción de la Presión de Vapor de disoluciones IDEALES

Se prepara una disolución en la que la fracción molar de benceno y tolueno es igual a 0.5
¿Cuál será la presión parcial del benceno y del tolueno en la disolución y la presión de vapor total? $P_{benceno}^* = 95.1 \text{ mmHg}$ y $P_{tolueno}^* = 28.4 \text{ mmHg}$

Suponiendo que las disoluciones de benceno y tolueno son IDEALES, se cumple la Ley de Raoult $\rightarrow P_i = \chi_i P_i^*$

$$P_{benceno} = \chi_{benceno} P_{benceno}^* = 0.50 \cdot 95.1 = 47.6 \text{ mmHg} \quad \text{2}$$

$$P_{tolueno} = \chi_{tolueno} P_{tolueno}^* = 0.50 \cdot 28.4 = 14.2 \text{ mmHg} \quad \text{1}$$

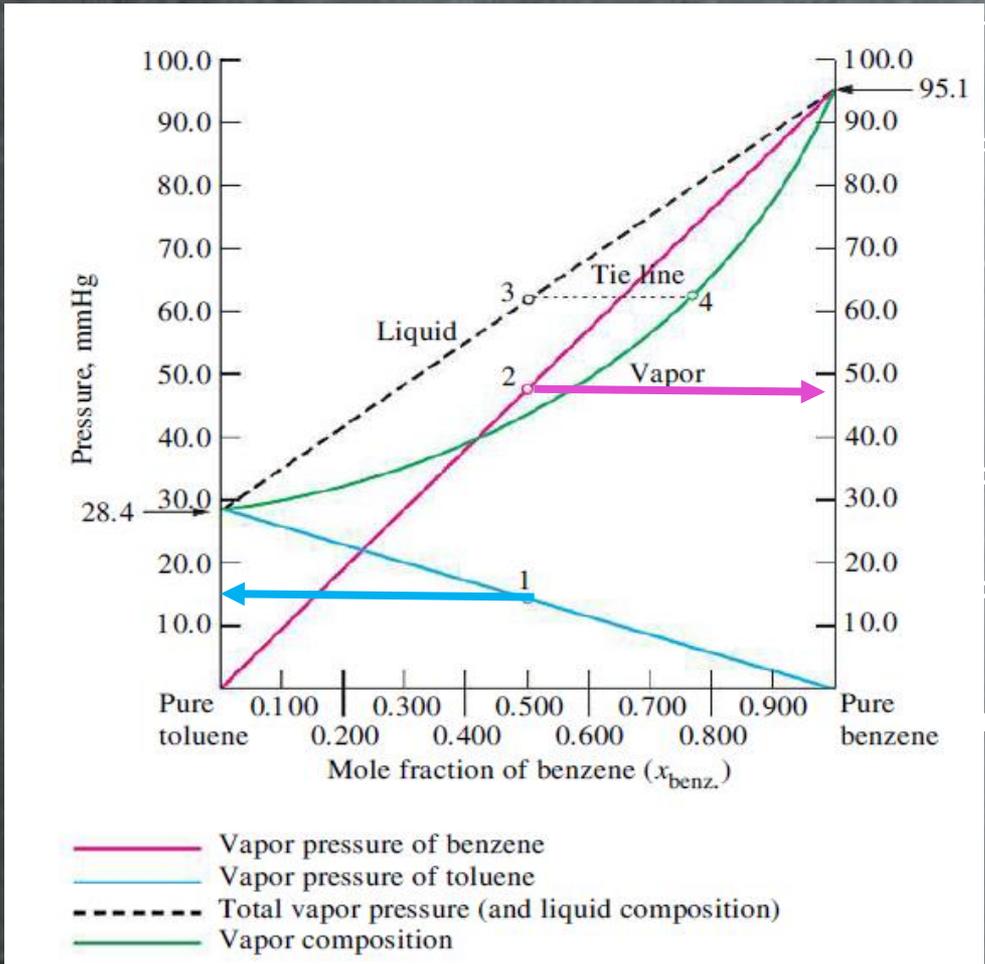
$$P_{total} = P_{tolueno} + P_{benceno} = 61.8 \text{ mmHg} \quad \text{3}$$

“La P de vapor de cada componente disminuye por la presencia del otro”

16. Cambios de Fase - Disoluciones — Ley de Raoult

Equilibrio liquido-vapor para mezclas benceno-tolueno a 25 °C.

Ejemplo 1: Predicción de la Presión de Vapor de disoluciones IDEALES



molar de benceno y tolueno es igual a 0.5
 tolueno en la disolución y la presión de
 $= 28.4 \text{ mmHg}$

tolueno son IDEALES, se cumple la

$$P_{\text{benz}} = 0.50 \cdot 95.1 = 47.6 \text{ mmHg} \quad \textcircled{2}$$

$$P_{\text{tol}} = 0.50 \cdot 28.4 = 14.2 \text{ mmHg} \quad \textcircled{1}$$

$$P_{\text{benz}} = 61.8 \text{ mmHg} \quad \textcircled{3}$$

“... por la presencia del otro”

16. Cambios de Fase - Disoluciones — Ley de Raoult

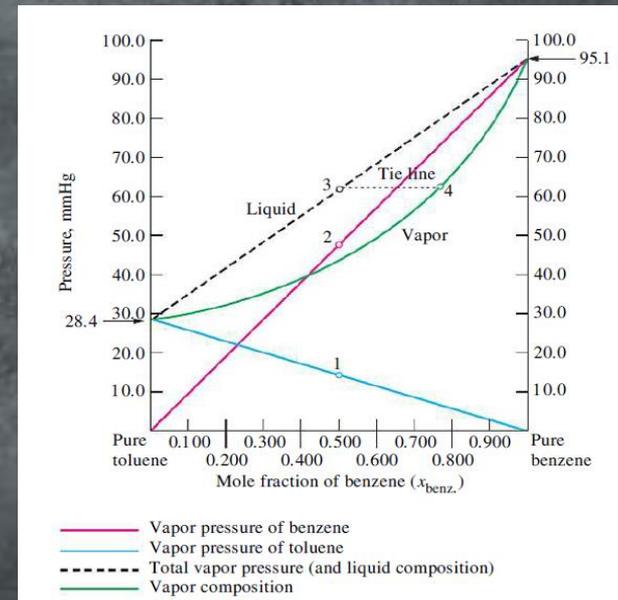
Equilibrio liquido-vapor para mezclas benceno-tolueno a 25 °C.

Ejemplo 2: ¿Cuál es la composición del vapor en el equilibrio con la disolución Benceno-tolueno del ejemplo 1? $P_{benceno}^* = 95.1 \text{ mmHg}$ y $P_{tolueno}^* = 28.4 \text{ mmHg}$

$$P_1 = Y_1 \cdot P \quad \text{Ley de Dalton de presiones parciales}$$

$$Y_{benceno} = \frac{P_{benceno}}{P_{total}} = \frac{47.6}{61.8} = 0.77$$

$$Y_{tolueno} = \frac{P_{tolueno}}{P_{total}} = \frac{14.2}{61.8} = 0.23$$

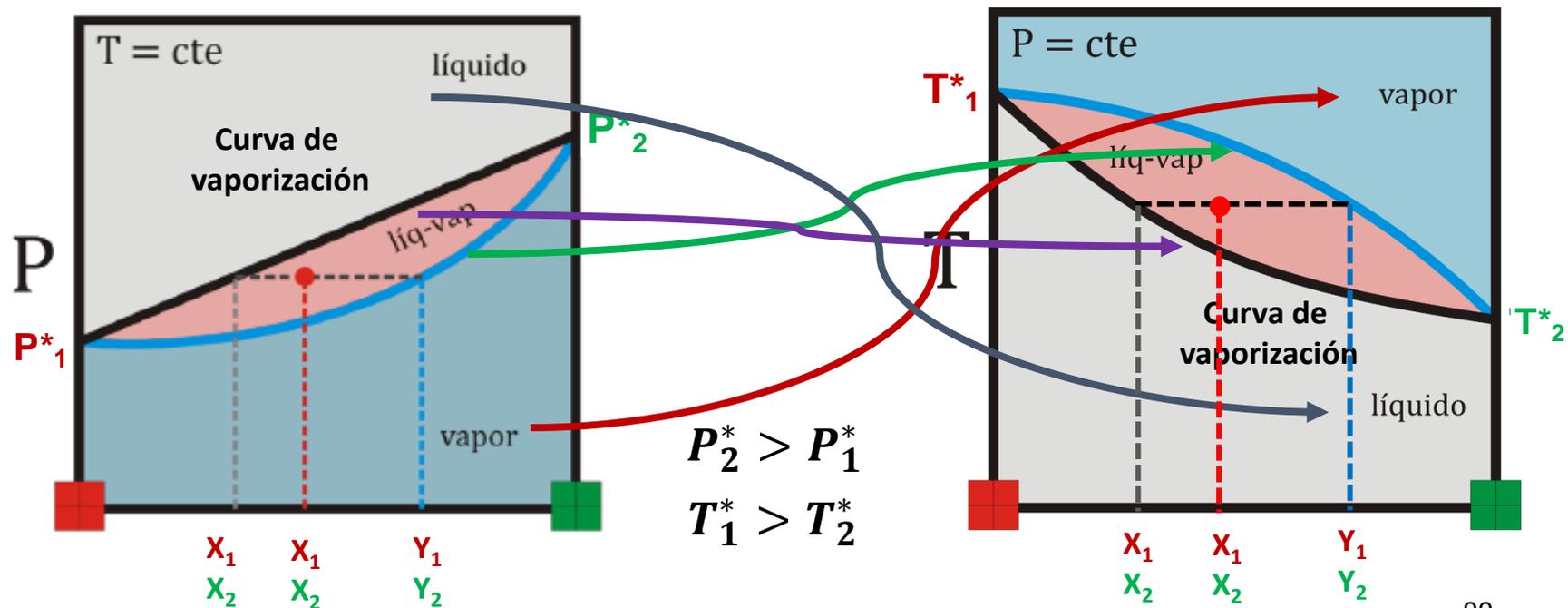


La $Y_{benceno}$ en el vapor es 0.77 mientras que en el liquido es $\chi_{benceno} = 0.5$.
 La $Y_{tolueno}$ en el vapor es 0.23 mientras que en el liquido es $\chi_{tolueno} = 0.5$.

El vapor se enriquece en el componente mas volátil ($P_{benceno}^* > P_{tolueno}^*$).
Concepto clave de destilación.

Mezclas Binarias Liquidas a P = cte

- Es posible representar, a P = cte, el diagrama de fases T vs X_i.
- La curva de la **línea de condensación** está invertida respecto a P vs X_i.
- La **línea de vaporización** no es una recta



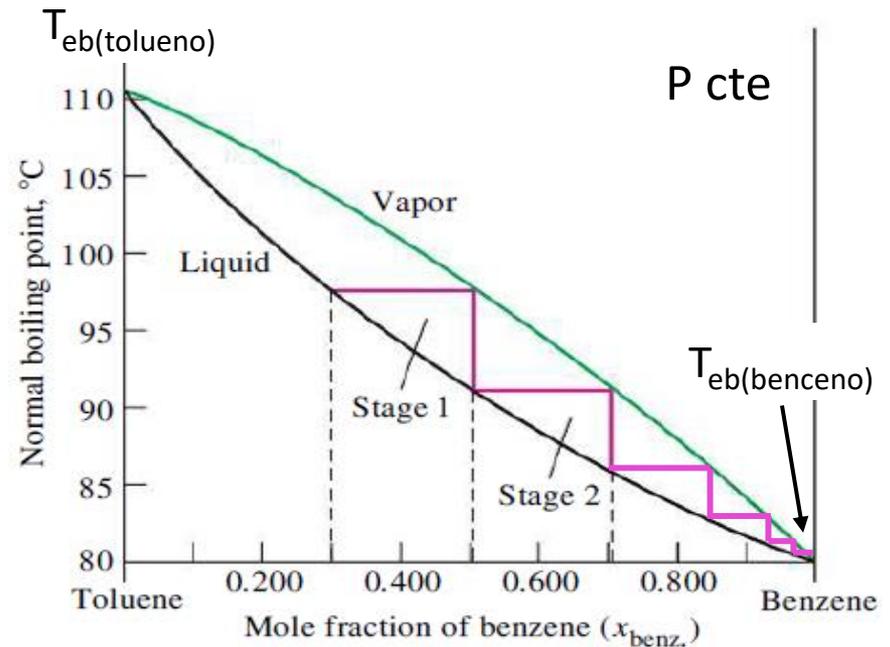
Estos diagramas muy útiles para observar la separación de dos líquidos que formen una disolución ideal → DESTILACIÓN

Destilación

Es posible la separación de líquidos miscibles mediante la destilación:

- ❖ Partimos de una disolución ideal de dos líquidos donde la $x_{\text{Benceno}} = 0.3$.
- ❖ La T_{eb} de la disolución de $x_{\text{Benceno}} = 0.3$ será $98.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ y y está en equilibrio con un vapor en el que $Y_{\text{benceno}} = 0,51$. El gas tiene una composición más rica en el componente más volátil (benceno).
- ❖ Si el gas se separa y se enfría, el condensado será ahora una disolución de composición $x_{\text{Benceno}} = 0.51$, mayor que la original.
- ❖ Este líquido puede volver a calentarse hasta su nuevo T_{eb} , inferior que el anterior – en este caso $Y_{\text{Benceno}} = 0.71$.
- ❖ La repetición del proceso de recogida del vapor, condensación, y reevaporación, se pueden separar los líquidos que formaban la disolución ideal.

Destilación Fraccionada



Destilación

Es posible la separación de líquidos miscibles mediante la destilación:

- ❖ Partim...
donde
- ❖ La T_{eb} de...
está en...
0,51. El...
compon
- ❖ Si el ga...
ahora u...
mayor c
- ❖ Este líq...
 T_{eb} , inf...
0.71.
- ❖ La repe...
condensación, y reevaporación, se pueden separar los
líquidos que formaban la disolución ideal.

PASO 1

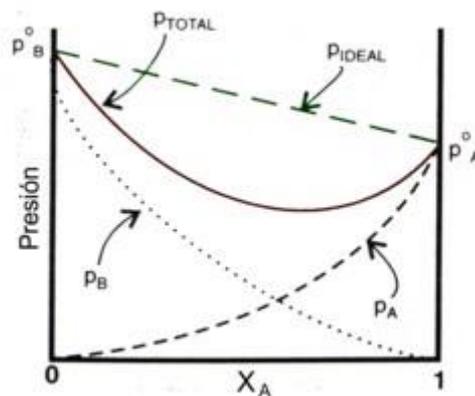


Desviación de la Idealidad : Disoluciones NO Ideales

- En general, las disoluciones no se comportan como disoluciones ideales: solo en el caso en que la **fracción molar del disolvente tienda a uno**, disolución diluida ideal, **su comportamiento se puede asemejar al de una disolución ideal**.

Los componentes de la mezcla difieren de forma significativa en la naturaleza de las fuerzas intermoleculares y la ley de Raoult deja de cumplirse.

Desviación Negativa



Las **interacciones A-B** (adhesivas) son **mayores que las A-A y B-B** (cohesivas).

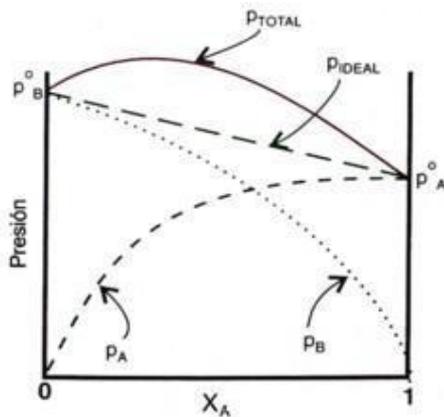
La Presión de Vapor de la mezcla es menor que la predicha por Raoult. **Cada componente queda retenido en la fase líquida por fuerzas atractivas que son más fuertes que en el líquido puro**

Desviación de la Idealidad : Disoluciones NO Ideales

- En general, las disoluciones no se comportan como disoluciones ideales: solo en el caso en que la **fracción molar del disolvente tienda a uno**, disolución diluida ideal, **su comportamiento se puede asemejar al de una disolución ideal**.

Los componentes de la mezcla difieren de forma significativa en la naturaleza de las fuerzas intermoleculares y la ley de Raoult deja de cumplirse.

Desviación Positiva



Las **interacciones A-B** (adhesivas) son **menores** que las **A-A** y **B-B** (cohesivas).

La Presión de Vapor de la mezcla es mayor que la predicha por Raoult. **Ambos componentes escapan de la solución más fácilmente.**

16. Cambios de Fase - Disoluciones

(25) ¿Cuántos gramos de urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) deben añadirse a 450 g de agua para dar una disolución con una presión de vapor de 2.50 torr inferior a la presión de vapor del agua pura a 30 °C? (La presión de vapor de agua pura a 30°C es 31.8 torr).

$$P.M (\text{urea}) = 60 \text{ g/mol} \quad P.M (\text{agua}) = 18 \text{ g/mol}$$

$$P_{\text{agua}}^* = 31.8 \text{ torr} \quad P_i = 31.8 - 2.5 = 29.3 \text{ torr}$$

$$P_i = \chi_i (\text{agua}) P_{\text{agua}}^*$$

$$\chi_i (\text{agua}) = \frac{P_i}{P_i^*} = \frac{29.3}{31.8} = 0.9214$$

$$\chi_i (\text{agua}) = \frac{n_{\text{agua}}}{(n_{\text{urea}} + n_{\text{agua}})} = \frac{450/18}{450/18 + m/60}$$

$$m = 128 \text{ g de UREA}$$