Disoluciones

- Características generales
- Mezclas de gases ideales
- Disoluciones ideales
- Actividad y coeficiente de actividad (I)
- Disoluciones diluidas
- Actividad y coeficiente de actividad (II)
- Disoluciones de electrolitos

Características generales

Una **disolución** es una mezcla homogénea de dos o más sustancias

Existen disoluciones sólidas, líquidas y gaseosas

Si dos sustancias no se mezclan, se debe a que $\Delta H_{mezcla} > 0$ (interacciones intermoleculares), ya que $\Delta S_{mezcla} > 0$.

La composición de la disolución se mide en varias escalas relacionadas

Fracción molar

$$x_i = \frac{n_i}{n^T} = \frac{n_i}{\sum_j n_j}$$

No varía con *P* y *T*, no requiere elegir disolvente

Molaridad

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

Varía con *P* y *T*, no requiere elegir disolvente

Molalidad

$$m_i = \frac{n_i}{w_A} = \frac{n_i}{n_A M_A}$$

No varía con *P* y *T*, requiere elegir disolvente

Disoluciones

- Características generales
- Mezclas de gases ideales
- Disoluciones ideales
- Actividad y coeficiente de actividad (I)
- Disoluciones diluidas
- Actividad y coeficiente de actividad (II)
- Disoluciones de electrolitos

Mezclas de gases ideales

Potencial químico de un gas ideal puro

$$dG_m = -S_m dT + V_m dP$$

Componente puro: $\mu = G_m \rightarrow d\mu = dG_m$

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

Con los gases generalmente se trabaja a T=cte y P variable

$$d\mu = V_m dP \qquad (T = cte)$$

Gas ideal: $V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$

$$d\mu = \frac{RT}{P} dP$$

Integrar desde: Estado estándar $(P^o = 1\ bar\ ,\ T)$ $\mu^o(T)$ → Estado genérico $(P\ ,\ T)$ $\mu(P,T)$

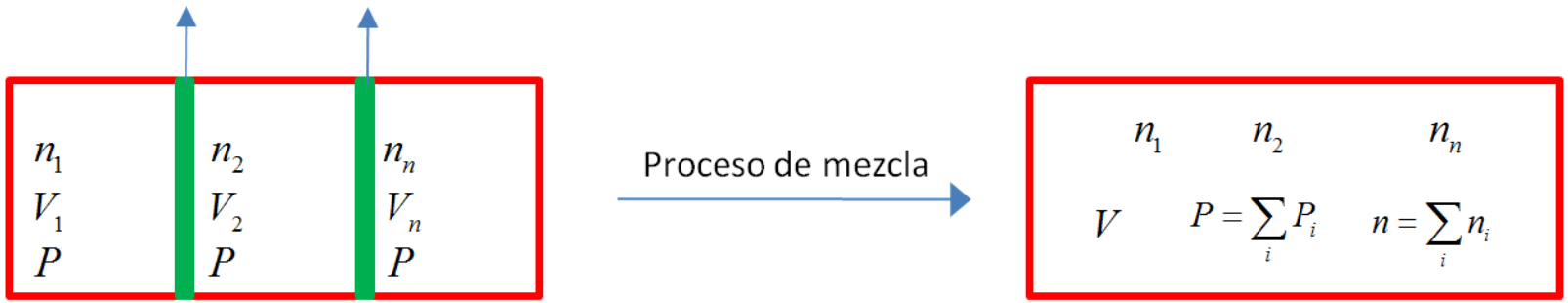
$$\int_{\mu^o}^{\mu} d\mu = RT \int_{P^o}^{P} \frac{dP}{P}$$

$$\frac{dx}{x} = d\ln x \Rightarrow \int d\ln x = \ln x$$

$$\mu(T,P) = \mu^o(T) + RT \ln \frac{P}{P^o}$$

Mezclas de gases ideales

El proceso de mezcla



$$G=\sum_i n_i\mu_i^*$$

$$G_{mez}=\sum_i n_i\mu_i$$

$$\Delta G_{mez}=G_{mez}-G=\sum_i n_i\mu_i-\sum_i n_i\mu_i^*$$

$$\sum_i n_i\mu_i=\Delta G_{mez}+\sum_i n_i\mu_i^*$$

Mezclas de gases ideales

La variación de *G* en el proceso de mezcla de gases ideales

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Para el proceso de mezcla

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

No existen interacciones intermoleculares : $\Delta H_{mez} = 0$

$$\Delta S_{mez} = \sum_i \Delta S_i$$

ΔS de un gas ideal *i* que sufre una variación de V — Tema 1 →

$$\Delta S_i = n_i R \ln\left(\frac{V_{final}}{V_{inicial}}\right)$$

$$V_{final} = V = nRT/P$$
$$V_{inicial} = V_i = n_i RT/P$$

$$\frac{V_{final}}{V_{inicial}} = \frac{n}{n_i} = \frac{1}{x_i}$$

$$\Delta S_i = -R\, n_i \ln x_i$$

$$\Delta S_{mez} = \sum_i \Delta S_i$$

$$\Delta S_{mez} = -R\sum_i n_i \ln x_i$$

$$\Delta G_{mez} = RT\sum_i n_i \ln x_i$$

Mezclas de gases ideales

El potencial químico de un gas ideal en una mezcla de gases ideales

$$\Delta G_{mez} = \sum_i n_i \mu_i - \sum_i n_i \mu_i^* = \sum_i n_i RT \ln x_i$$

$$\sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i \mu_i^* + \sum_i n_i RT \ln x_i = \sum_i n_i \left(\mu_i^* + RT \ln x_i \right)$$

$$\mu_i = \mu_i^* \left(P, T \right) + RT \ln x_i =$$

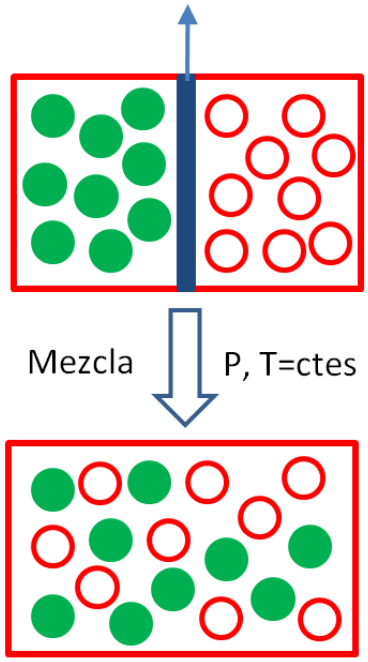
$$= \mu_i^0 \left(T \right) + RT \ln \frac{P}{P^0} + RT \ln x_i = \mu_i^0 \left(T \right) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

Disoluciones

- Características generales
- Mezclas de gases ideales
- Disoluciones ideales
- Actividad y coeficiente de actividad (I)
- Disoluciones diluidas
- Actividad y coeficiente de actividad (II)
- Disoluciones de electrolitos

Disoluciones ideales

Desde un punto de vista microscópico, una disolución ideal (sólida, líquida o gaseosa) implica:



Mismo tamaño molecular
Mismas interacciones

$$\Delta V_{mez} = 0 \qquad \Delta U_{mez} = 0$$

$$\Delta H_{mez} = 0$$

Mezcla a P cte: $\Delta H_{mez} = \Delta U_{mez} + P\Delta V_{mez}$

ΔS_{mez} — Ver mezcla de gases ideales → $\Delta S_{mez} = -R\sum_i n_i \ln x_i$

$$\Delta G_{mez} = RT\sum_i n_i \ln x_i$$

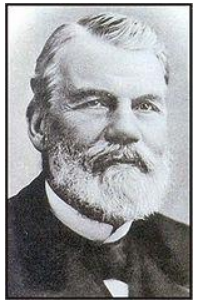
El potencial químico de todos los componentes de una disolución ideal se puede describir mediante: $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$

Disoluciones ideales

En general, el potencial químico se descompone en suma de dos contribuciones, una independiente de la composición y otra que varía con la composición

La descomposición del potencial químico hace uso de la definición del potencial químico estándar, que es independiente de la composición de la disolución

Tipo de disolución ideal:	**Mezcla gaseosa**	**Mezcla líquida ó sólida**
Estado estándar:	**Gas ideal puro a P = 1 bar y T de interés**	**Líquido o sólido puro a P y T de interés**
	$\mu_i^0 = f(T)$	$\mu_i^0 = f(P,T)$
	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$	$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$



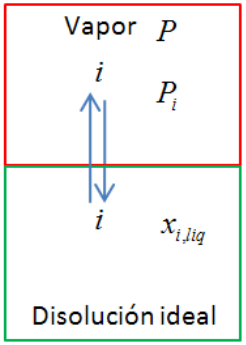
Francois M. Raoult
(1830-1901)

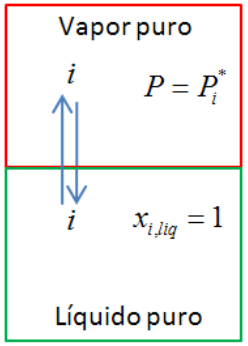
Disoluciones ideales

El equilibrio de una disolución ideal con su vapor (ley de Raoult)

$$\mu_i^{vap} = \mu_i^{o,vap}(T) + RT\ln(P_i / P^o)$$

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^{o,liq}(P,T) + RT\ln(x_{i,liq})$$





$$\mu_i^{*,vap} = \mu_i^{o,vap}(T) + RT\ln(P_i^* / P^o)$$

$$\mu_i^{*,liq} = \mu_i^{o,liq}(P_i^*, T)$$

Equilibrio $\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap}$

Equilibrio $\mu_i^{*,liq} = \mu_i^{*,vap}$

1 $\mu_i^{o,liq}(P,T) + RT\ln(x_{i,liq}) = \mu_i^{o,vap}(T) + RT\ln(P_i / P^o)$

2 $\mu_i^{o,liq}(P_i^*, T) = \mu_i^{o,vap}(T) + RT\ln(P_i^* / P^o)$

1 − 2

$$\mu_i^{o,liq}(P,T) - \mu_i^{o,liq}(P_i^*,T) + RT\ln(x_{i,liq}) = RT\ln(P_i / P_i^*)$$

$\mu^{*,liq} \not\equiv f(P)$ ya que $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$ y $V_{m,liq}$ es pequeño $\Rightarrow \mu_i^{o,liq}(P,T) \approx \mu_i^{o,liq}(P_i^*,T)$

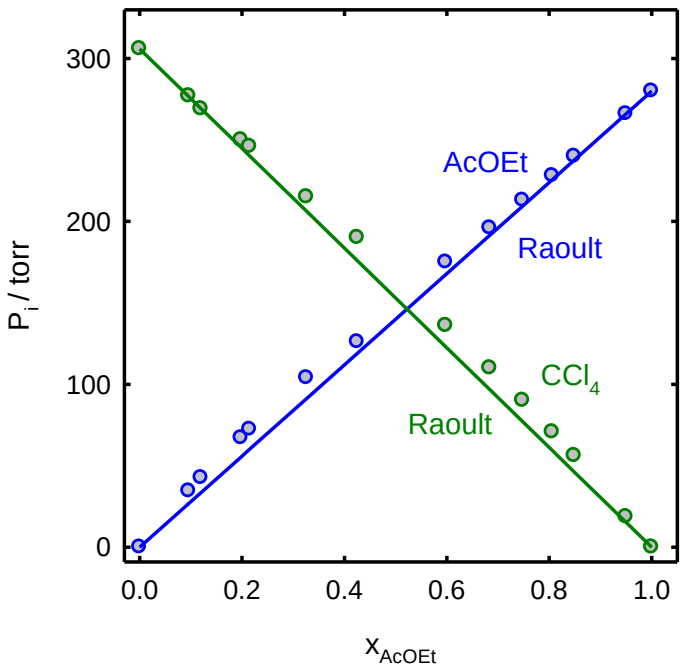
$$P_i = P_i^* x_{i,liq}$$ Ley de Raoult

Disoluciones

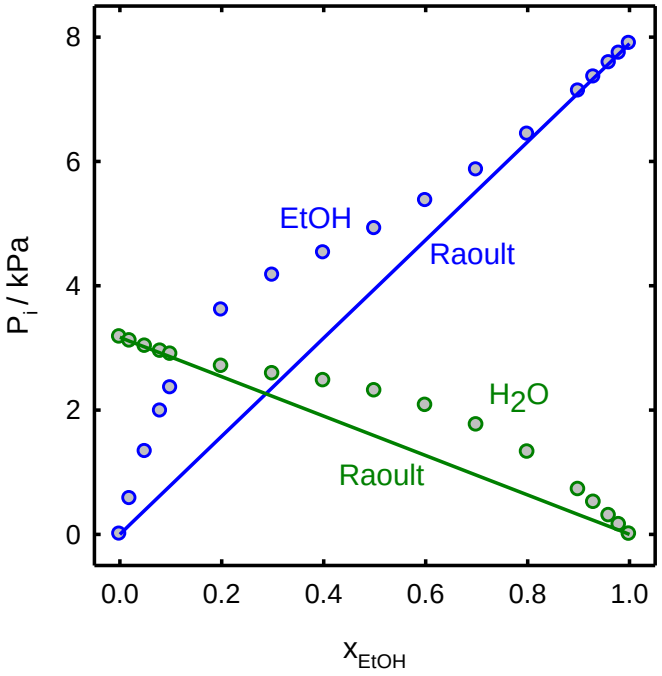
- Características generales
- Mezclas de gases ideales
- Disoluciones ideales
- Actividad y coeficiente de actividad (I)
- Disoluciones diluidas
- Actividad y coeficiente de actividad (II)
- Disoluciones de electrolitos

Actividad y coeficiente de actividad (I)

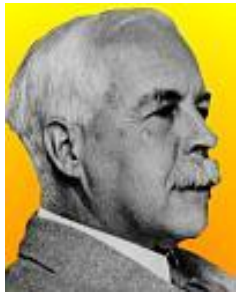
Las disoluciones de acetato de metilo y tetracloruro de metano son casi ideales



Las disoluciones de etanol y agua no son ideales



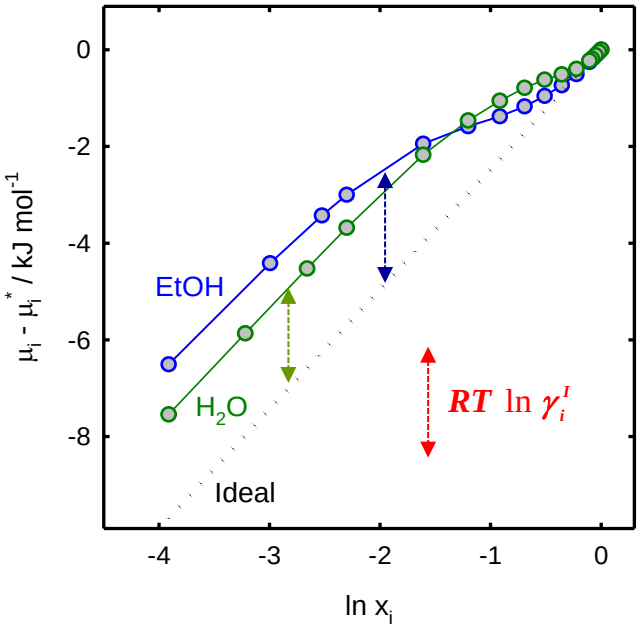
Actividad y coeficiente de actividad (I)



Gilbert N. Lewis
(1875-1946)

Con frecuencia, los potenciales químicos de los componentes de la disolución no obedecen al modelo de disolución ideal, la desviación respecto al modelo define el coeficiente de actividad γ_i^I .

Mezclas agua / etanol



$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i^I$$

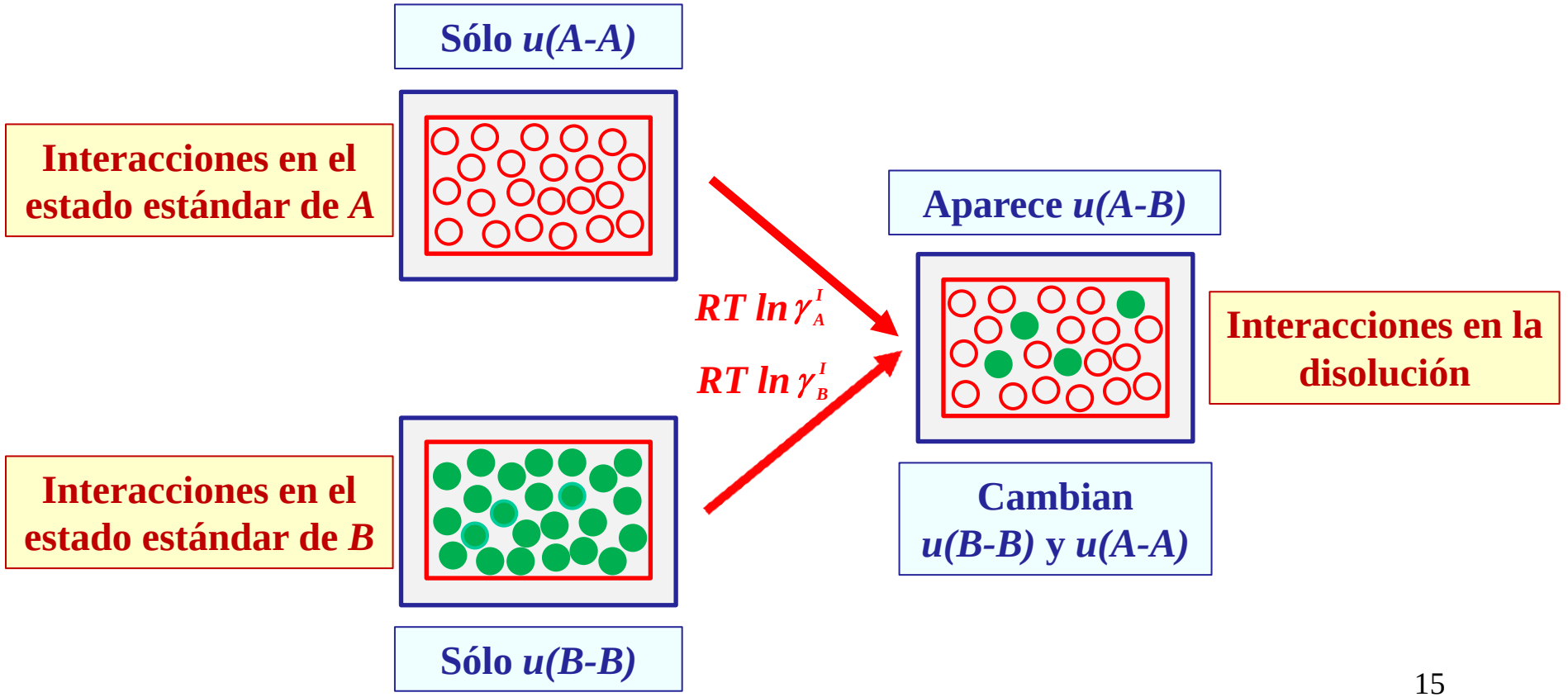
Valor medible experimental

Valor teórico predicho por el modelo ideal

Coeficiente de actividad

Actividad y coeficiente de actividad (I)

El coeficiente de actividad mide la desviación de las interacciones entre la especie de interés y la disolución, respecto al valor de esas mismas interacciones en el estado estándar



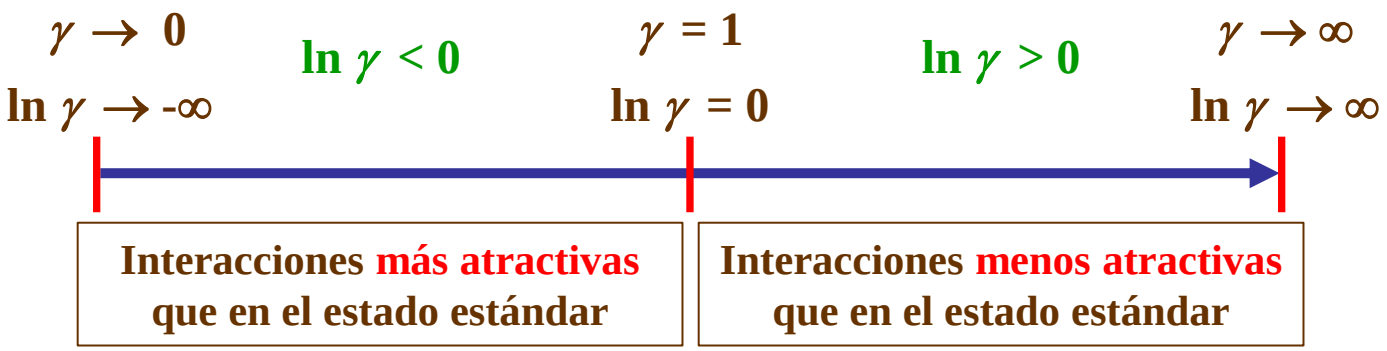
Actividad y coeficiente de actividad (I)

El coeficiente de actividad γ

Es una magnitud adimensional

En el estado estándar $\gamma = 1$ ($\ln \gamma = 0$)

Siempre $\gamma > 0$



Actividad y coeficiente de actividad (I)

Se define la actividad a_i como el producto de la concentración, dividida por la concentración en el estado estándar, por el coeficiente de actividad

$$a_i^I = x_i \cdot \gamma_i^I = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^*}{RT}\right)$$

Tanto a_i como γ_i son medibles experimentalmente

Ni μ_i ni μ_i^* son medibles experimentalmente

Para mezclas de gases, se define la fugacidad f_i y el coeficiente de fugacidad χ_i, de forma que:

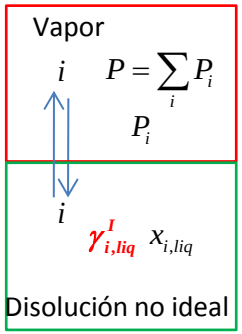
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{P^0} = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\chi_i P_i}{P^0}$$

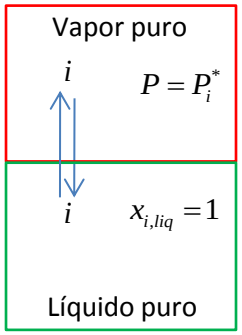
Actividad y coeficiente de actividad (I)

El equilibrio de una disolución no ideal con su vapor

$$\mu_i^{vap}(P,T) = \mu_i^{o,vap}(T) + RT\ln(P_i / P^o)$$

$$\mu_i^{liq}(P,T) = \mu_i^{*,liq}(P,T) + RT\ln(a_{i,liq}^I)$$





$$\mu_i^{*,vap}(P_i^*,T) = \mu_i^{o,vap}(T) + RT\ln(P_i^* / P^o)$$

$$\mu_i^{*,liq}(P_i^*,T)$$

Equilibrio $\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap}$

Equilibrio $\mu_i^{*,liq} = \mu_i^{*,vap}$

1 $\mu_i^{*,liq}(P,T) + RT\ln(a_{i,liq}^I) = \mu_i^{o,vap}(T) + RT\ln(P_i / P^o)$

2 $\mu_i^{*,liq}(P_i^*,T) = \mu_i^{o,vap}(T) + RT\ln(P_i^* / P^o)$

1 − 2

$$\mu_i^{*,liq}(P,T) - \mu_i^{*,liq}(P_i^*,T) + RT\ln(a_{i,liq}^I) = RT\ln(P_i / P_i^*)$$

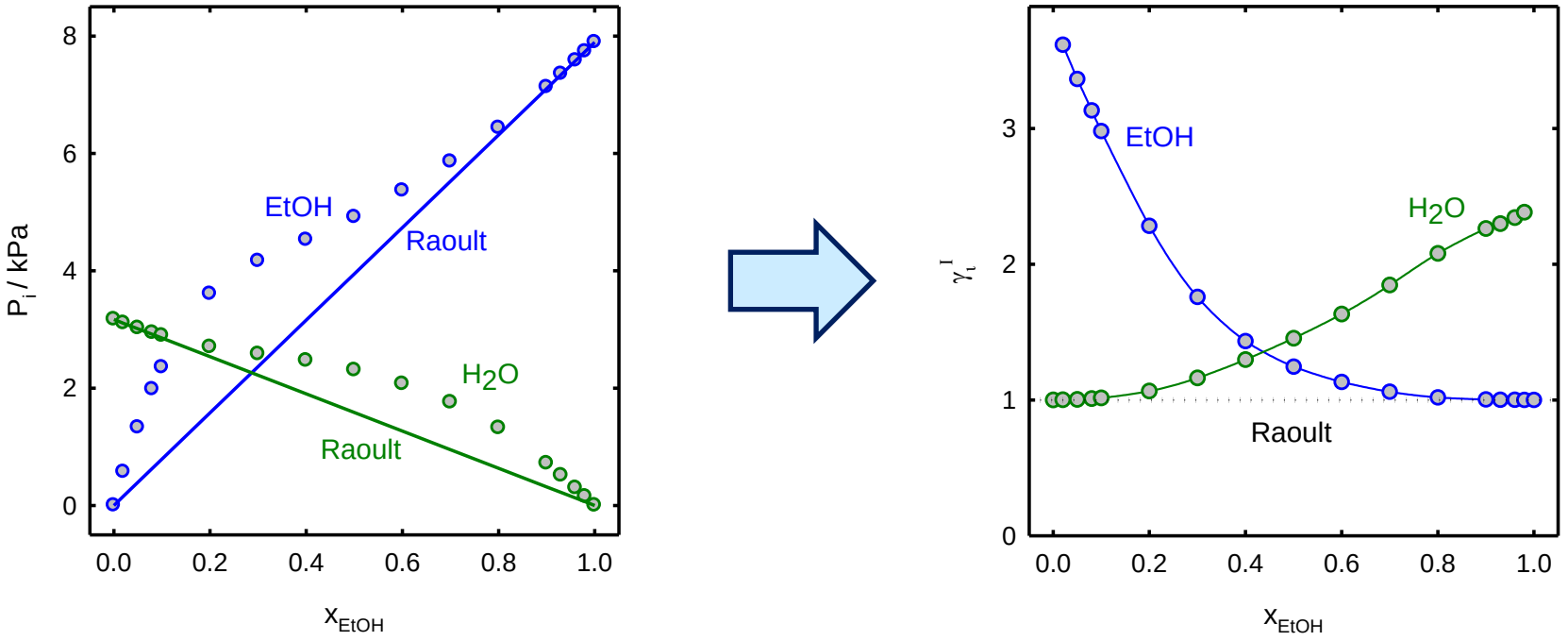
$$\left(\frac{\partial \mu^*}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G_m}{\partial P}\right)_T = V_m \xrightarrow{V_{m,liq} \approx cte} \mu_i^{*,liq}(P,T) - \mu_i^{*,liq}(P_i^*,T) = V_{m,liq}(P - P_i^*) \xrightarrow[(P-P_i^*)\ \text{pequeño}]{V_{m,liq}\ \text{pequeño}} \mu_i^{*,liq}(P,T) \approx \mu_i^{*,liq}(P_i^*,T)$$

$$P_i = P_i^*\, a_{i,liq}^I$$

Actividad y coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad a partir de la presión de vapor

$$\gamma_{i,liq}^{I} = \frac{P_i}{P_i^{*}\, x_{i,liq}}$$



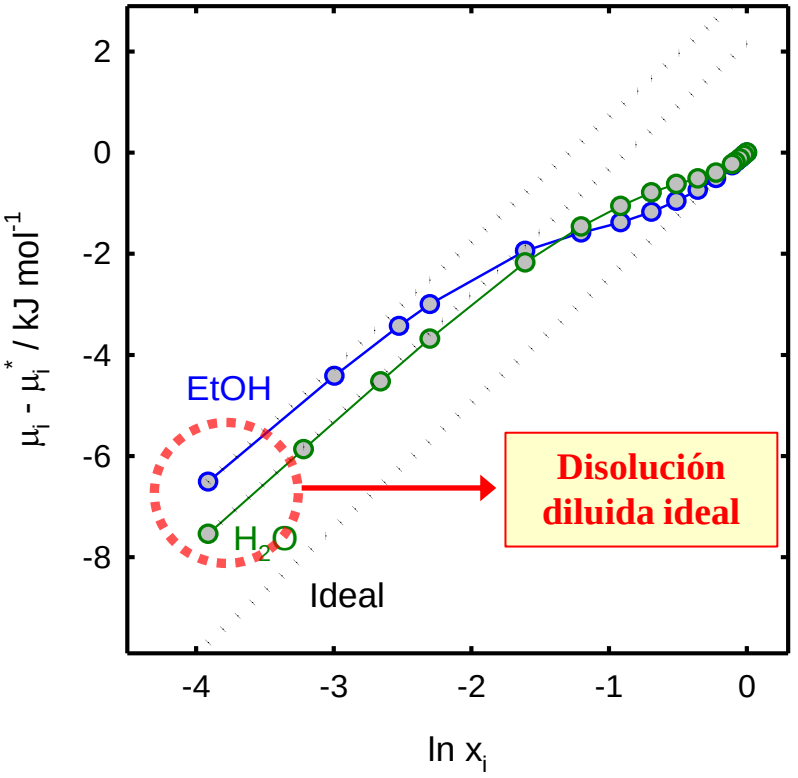
Disoluciones

- Características generales
- Mezclas de gases ideales
- Disoluciones ideales
- Actividad y coeficiente de actividad (I)
- Disoluciones diluidas
- Actividad y coeficiente de actividad (II)
- Disoluciones de electrolitos

Disoluciones diluidas

En cualquier disolución suficientemente diluida, el potencial químico de cada soluto varía linealmente con el logaritmo de su concentración. A estas disoluciones se les denomina "disolución diluida ideal".

Mezclas agua / etanol



$$\mu_i = \text{cte.} + RT \ln x_i$$

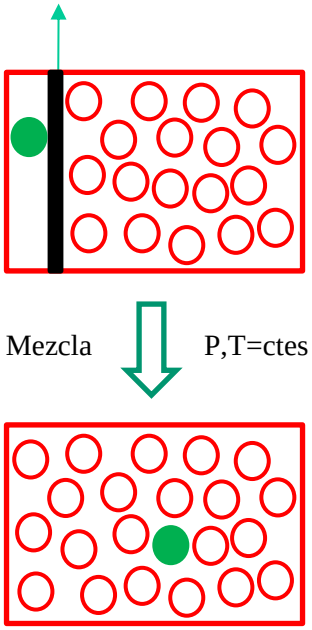
$$\text{cte.} \neq \mu_i^*$$

Este comportamiento refleja que las interacciones de *i*, aunque distintas de las de *i* puro, no varían con su concentración. Son interacciones de *i* con el disolvente.

Disoluciones diluidas

Al hablar de una disolución diluida ideal hay que distinguir entre un componente mayoritario, o disolvente A, y el resto de componentes o solutos. Se usa sólo en relación con mezclas líquidas o sólidas.

Desde un punto de vista microscópico, una disolución diluida ideal implica:



Mezcla P,T=ctes

Sólo interacciones soluto-disolvente y disolvente-disolvente

Distinto tamaño molecular e interacciones asimétricas

$$\Delta H_{mez} = \sum_{i \neq A} n_i \cdot cte(i)$$

$$\Delta S_{mez} = -\sum_{i} n_i R \ln x_i$$

$$\Delta G_{mez} = \sum_{i \neq A} n_i \cdot cte(i) + \sum_{i} n_i RT \ln x_i$$

En una disolución diluida ideal se describe el potencial químico del disolvente mediante: $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$ **, y el de cualquier otro componente mediante:** $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$

Disoluciones diluidas

El estado estándar del disolvente es un estado real y corresponde al disolvente puro a las *P* y *T* de interés.

Disolvente: $\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$

El estado estándar de los solutos es un estado imaginario y varía con la escala de concentración elegida.

Solutos:

Fracciones molares	Molar	Molal
$\mu_i = \mu_i^{0,x} + RT \ln x_i$	$\mu_i = \mu_i^{0,c} + RT \ln \frac{c_i}{c^0}$	$\mu_i = \mu_i^{0,m} + RT \ln \frac{m_i}{m^0}$
$x^0 = 1$ e interacciones como en $x_A \to 1$	$c^0 = 1$ mol/L e interacciones como en $x_A \to 1$	$m^0 = 1$ mol/kg e interacciones como en $x_A \to 1$

Estado estándar del soluto

Disoluciones diluidas

El potencial químico no depende de la escala de concentraciones que se elija, pero el potencial químico estándar sí depende de esta elección.

Escala molal

$$¿\,\mu_i = f(m_i)?$$

$$\mu_i = \mu_i^{o,x} + RT \ln x_i$$

Disolución diluida $\quad x_i = M_A\, m_i$

$$\mu_i = \mu_i^{o,x} + RT \ln M_A + RT \ln m_i$$

Si en el estado estándar $\quad m_i = m^o \Rightarrow \mu_i(m^o) = \mu_i^{o,m}$

$$\mu_i^{o,m} = \mu_i^{o,x} + RT \ln M_A + RT \ln m^o$$

$$\Rightarrow \quad \mu_i = \mu_i^{o,m} + RT \ln(m_i / m^o)$$

Disoluciones diluidas

El potencial químico no depende de la escala de concentraciones que se elija, pero el potencial químico estándar sí depende de esta elección.

Escala molar

$$¿\,\mu_i = f(c_i)?$$

$$\mu_i = \mu_i^{o,x} + RT \ln x_i$$

Disolución diluida $\quad x_i = \dfrac{M_A}{\rho_A} c_i$

$$\mu_i = \mu_i^{o,x} + RT \ln(M_A / \rho_A) + RT \ln c_i$$

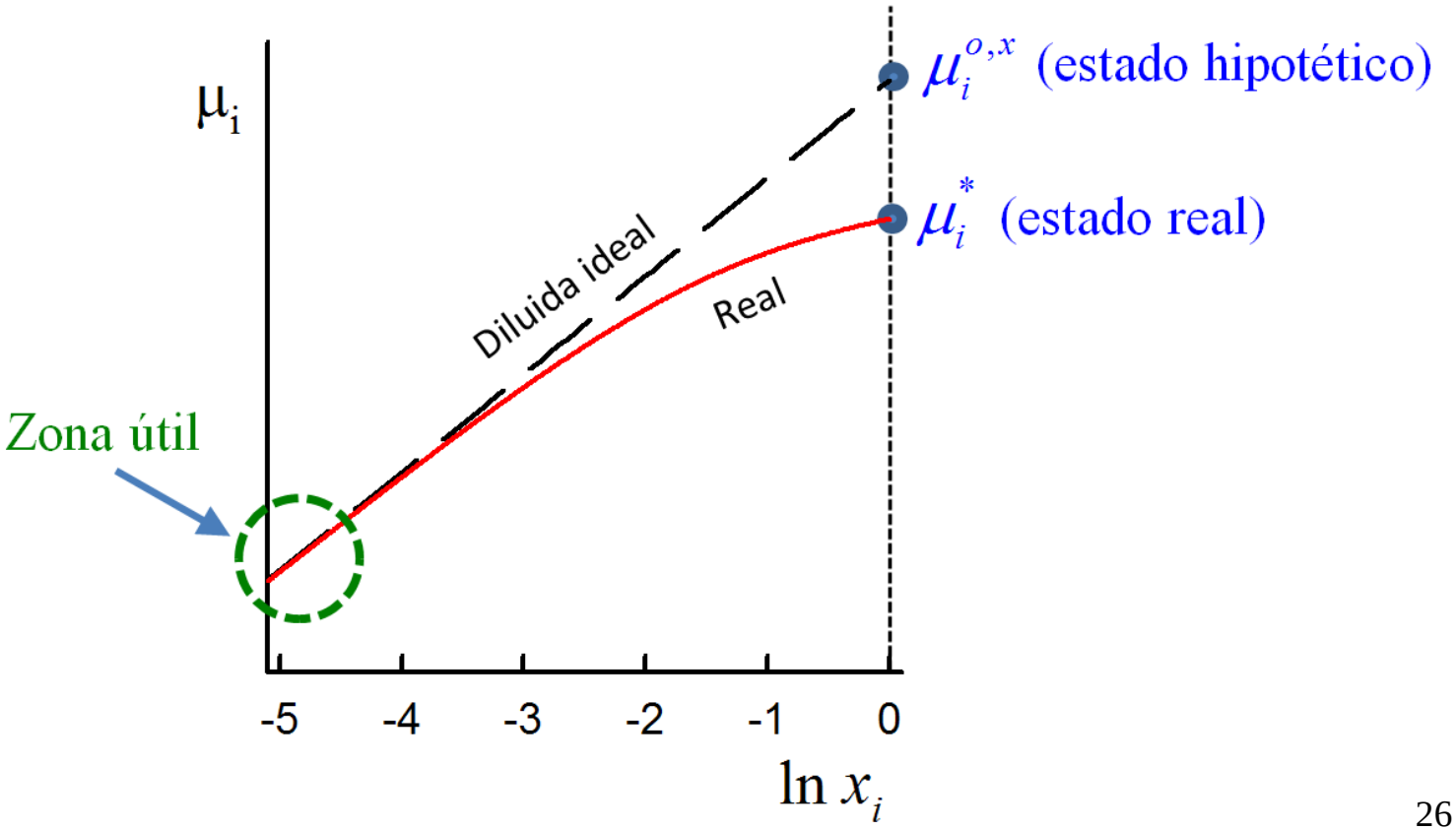
Si en el estado estándar $\quad c_i = c^o \Rightarrow \mu_i(c^o) = \mu_i^{o,c}$

$$\mu_i^{o,c} = \mu_i^{o,x} + RT \ln(M_A / \rho_A) + RT \ln c^o$$

$$\Rightarrow \quad \mu_i = \mu_i^{o,c} + RT \ln(c_i / c^o)$$

Disolución diluida ideal

El modelo de la disolución diluida ideal es aplicable a muchas disoluciones líquidas reales, pero siempre en un rango de concentraciones suficientemente bajo

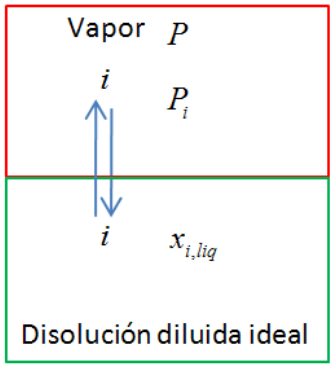


Disolución diluida ideal

El equilibrio de una disolución diluida ideal con su vapor (ley de Henry)

$$\mu_i^{vap} = \mu_i^{o,vap} + RT\ln(P_i / P^o)$$

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^{o,liq} + RT\ln(x_{i,liq})$$



William Henry
(1775-1836)

Equilibrio $\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap}$

$$\mu_i^{o,liq} + RT\ln(x_{i,liq}) = \mu_i^{o,vap} + RT\ln(P_i / P^o)$$

$$\frac{P_i}{P^o x_{i,liq}} = \exp\left(\frac{\mu_i^{o,liq} - \mu_i^{o,vap}}{RT}\right)$$

Definimos: $K^i = P^o \exp\left(\frac{\mu_i^{o,liq} - \mu_i^{o,vap}}{RT}\right)$

$$P_i = K_i\, x_{i,liq}$$ Ley de Henry

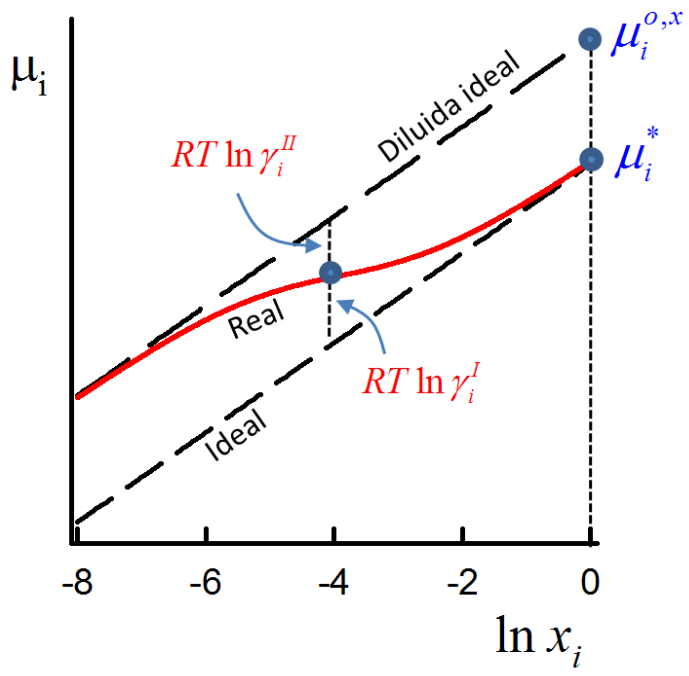
Disoluciones

- Características generales
- Mezclas de gases ideales
- Disoluciones ideales
- Actividad y coeficiente de actividad (I)
- Disoluciones diluidas
- Actividad y coeficiente de actividad (II)
- Disoluciones de electrolitos

Actividad y coeficiente de actividad (II)

Johannes N. Brønsted (1879-1947)

Cuando se utilizan disoluciones con un componente A mucho más concentrado que los demás, es conveniente definir un nuevo coeficiente de actividad γ_i^{II}, que mide la desviación de las interacciones de *i* respecto a las de su estado estándar en la disolución diuida ideal.



$$RT \ln \gamma_i^{I} = \mu_i - \mu_i^* - RT \ln x_i$$

$$RT \ln \gamma_i^{II,x} = \mu_i - \mu_i^{0,x} - RT \ln x_i$$

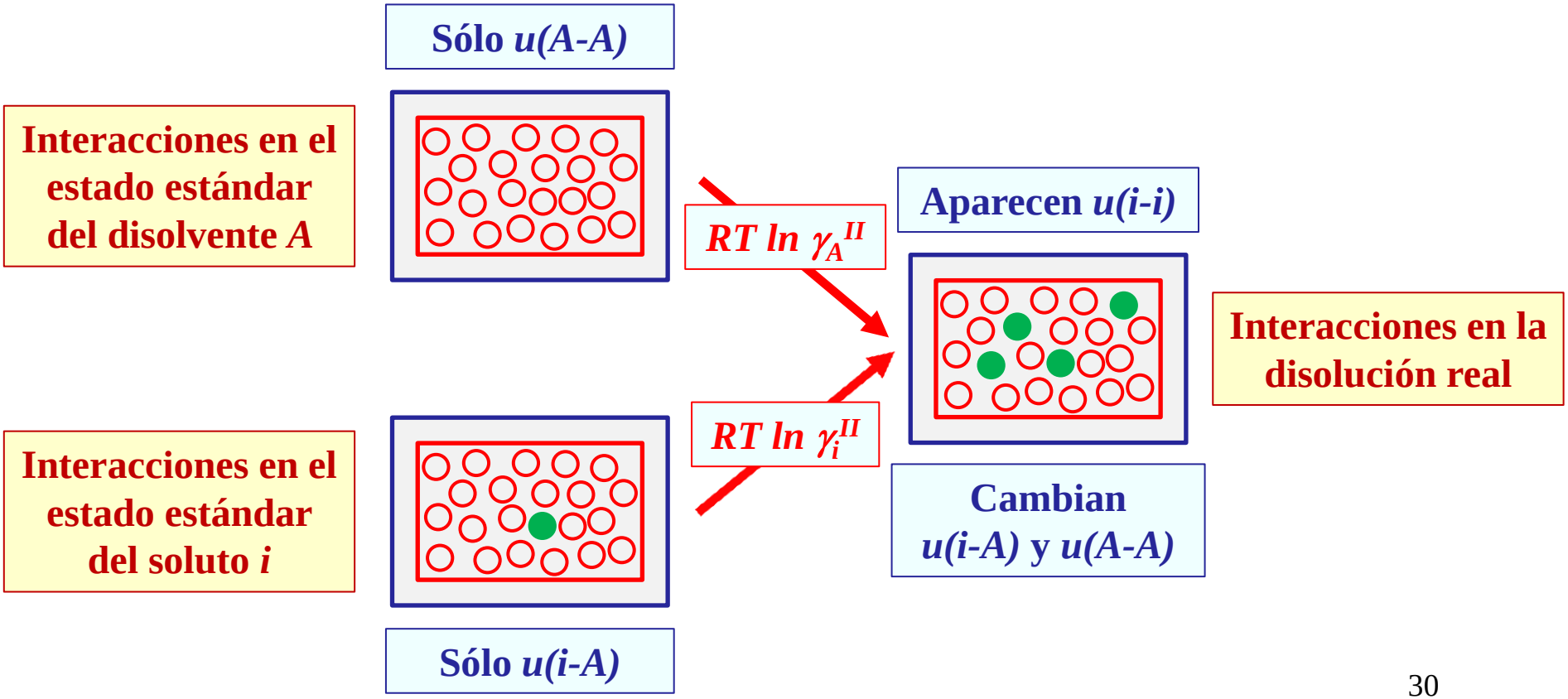
$$RT \ln \gamma_i^{II,m} = \mu_i - \mu_i^{0,m} - RT \ln\left(m_i / m^0\right)$$

$$RT \ln \gamma_i^{II,c} = \mu_i - \mu_i^{0,c} - RT \ln\left(c_i / c^0\right)$$

$$RT \ln \gamma_A^{II} = \mu_A - \mu_A^* - RT \ln x_A$$

Actividad y coeficiente de actividad (II)

El coeficiente de actividad mide la desviación de las interacciones entre la especie de interés y la disolución, respecto al valor de esas mismas interacciones en el estado estándar



Actividad y coeficiente de actividad (II)

Para facilitar su uso, el potencial químico se ha dividido en suma de tres contribuciones, con características distintas.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$

No depende de la composición de la disolución

Dependen de la composición de la disolución

μ_i^0	**Mide las interacciones en el estado estándar**
$RT \ln x_i$	**Mide la contribución de la entropía de mezcla**
$RT \ln \gamma_i$	**Mide los cambios de interacciones respecto a las del estado estándar**

Actividad y coeficiente de actividad (II)

Se define la actividad a_i como el producto de la concentración, dividida por la concentración estándar, por el coeficiente de actividad

$$a_i^I = x_i \cdot \gamma_i^I = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^*}{RT}\right)$$

Tanto a_i como γ_i son medibles experimentalmente

Ni μ_i ni μ_i^0 son medibles experimentalmente

$$a_i^{II,x} = x_i \cdot \gamma_i^{II,x} = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^{0.x}}{RT}\right)$$

$$a_i^{II,m} = \frac{m_i}{m^0} \cdot \gamma_i^{II,m} = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^{0.m}}{RT}\right)$$

$$a_i^{II,c} = \frac{c_i}{c^0} \cdot \gamma_i^{II,c} = \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^{0.c}}{RT}\right)$$

$$a_A^{II} = x_A \cdot \gamma_A^{II} = \exp\left(\frac{\mu_A - \mu_A^*}{RT}\right)$$

Disoluciones

- Características generales
- Mezclas de gases ideales
- Disoluciones ideales
- Actividad y coeficiente de actividad (I)
- Disoluciones diluidas
- Actividad y coeficiente de actividad (II)
- Disoluciones de electrolitos

Disoluciones de electrolitos

Se denominan electrolitos a aquellas sustancias que al disolverse dan lugar a iones de carga opuesta

Las disoluciones de electrolitos requieren un tratamiento diferenciado porque:

- **El número de moles de especies en disolución es distinto del número de moles añadidos de electrolito neutro**
- **Los coeficientes de actividad difieren de la unidad incluso en disoluciones relativamente diluidas**

$$dG = -SdT + VdP + \mu_+ dn_+ + \mu_- dn_- + \mu_A dn_A$$

$$n_+ = \nu_+ n_i \Rightarrow \mathrm{d}n_+ = \nu_+ dn_i$$
$$n_- = \nu_- n_i \Rightarrow \mathrm{d}n_- = \nu_- dn_i$$

$$dG = -SdT + VdP + (\nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-) dn_i + \mu_A dn_A$$

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

$$\mu_i = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

Disoluciones de electrolitos

Para simplificar el análisis, se introducen un coeficiente de actividad $\gamma_\pm$ y un número estequiométrico $\nu_\pm$ iónicos medios

$$\mu_i = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-$$

$m_+ = \nu_+ m_i$

En la escala molal:

$$\mu_+ = \mu_+^o + RT\ln(\gamma_+ m_+ / m^o) = \mu_+^o + RT\ln(\gamma_+\nu_+ m_i / m^o)$$

$$\mu_- = \ldots\ldots\ldots\ldots = \mu_-^o + RT\ln(\gamma_-\nu_- m_i / m^o)$$

$$\mu_i = \underbrace{\nu_+\mu_+^o + \nu_-\mu_-^o}_{\mu_i^o} + RT\left[\nu_+\ln(\gamma_+\nu_+ m_i / m^o) + \nu_-\ln(\gamma_-\nu_- m_i / m^o)\right]$$

$$\ln a + \ln b = \ln ab$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ln[\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}(m_i / m^o)^{\nu_+ + \nu_-}]$$

Definimos:

Nº estequiométrico global: $\nu = \nu_+ + \nu_-$

Nº estequiométrico iónico medio $\nu_\pm$ tal que: $\nu_\pm^\nu = \nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}$

Coeficiente de actividad iónico medio $\gamma_\pm$ tal que: $\gamma_\pm^\nu = \gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ln[\gamma_\pm^\nu \nu_\pm^\nu (m_i / m^o)^\nu]$$

$$\mu_i = \mu_i^o + \nu RT\ln[\gamma_\pm\nu_\pm m_i / m^o]$$

Estado estándar: $\gamma_\pm\nu_\pm m_i / m^o = 1$

Definimos: $a_i = (\gamma_\pm\nu_\pm m_i / m^o)^\nu$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT\ln a_i$$

$$\mu_i^o = \nu_+\mu_+^o + \nu_-\mu_-^o$$

$$a_i = (\gamma_\pm\nu_\pm m_i / m^o)^\nu$$