

Sistemas multifásicos y multicomponentes



Propiedades coligativas

Disminución de la presión de vapor

Descenso del punto de congelación

Aumento del punto de ebullición

Presión osmótica

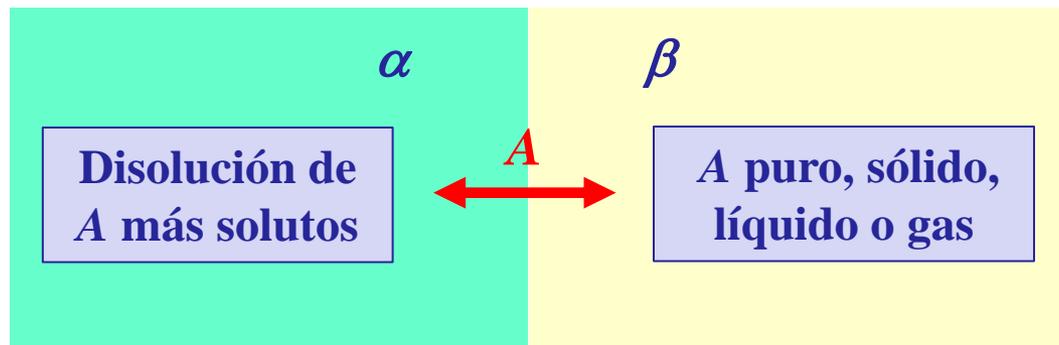
Diagramas binarios líquido-vapor

Propiedades coligativas

Históricamente, reciben este nombre algunas propiedades de las disoluciones líquidas que **dependen de la concentración del soluto y no de su naturaleza**, siempre que las disoluciones sean suficientemente diluidas.

Las propiedades coligativas son una consecuencia del **equilibrio de intercambio del disolvente** entre dos fases, una fase está constituida por la disolución y la otra por el disolvente puro

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$$



Propiedades coligativas

Descenso de la presión de vapor

Disolución



A vapor

T constante

Descenso del punto de congelación

Disolución



A sólido

P constante

Aumento del punto de ebullición

Disolución



A vapor

P constante

Presión osmótica

Disolución



A líquido

T constante

Sistemas multifásicos y multicomponentes

Propiedades coligativas



Disminución de la presión de vapor

Descenso del punto de congelación

Aumento del punto de ebullición

Presión osmótica

Diagramas binarios líquido-vapor

Disminución de la presión de vapor

La presencia de un soluto no volátil da lugar a una disminución de la presión de vapor del disolvente a la misma temperatura.

$$\mu_A^{liq} = \mu_A^{vap}$$

$$\mu_A^{0,liq}(P_A, T) + RT \ln a_A = \mu_A^{0,vap}(T) + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right)$$

Para el disolvente puro:

$$\mu_A^{0,liq}(P_A^*, T) = \mu_A^{0,vap}(T) + RT \ln \left(\frac{P_A^*}{P^0} \right)$$

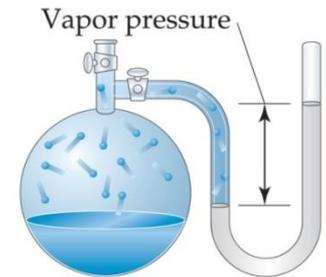
Puesto que:

$$\mu_A^{0,liq}(P_A, T) \approx \mu_A^{0,liq}(P_A^*, T) \Rightarrow P = P_A = a_A \cdot P_A^*$$

$$\Delta P = P_A - P_A^* = (a_A - 1) \cdot P_A^*$$

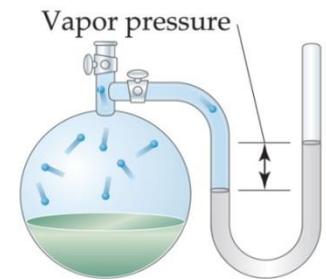
Disolución diluida, $\gamma_A \sim 1$

$$\Delta P = (x_A - 1) \cdot P_A^* = -x_i \cdot P_A^*$$



Solvent alone

(a)



Solvent + solute

(b)

Sistemas multifásicos y multicomponentes

Propiedades coligativas

Disminución de la presión de vapor



Descenso del punto de congelación

Aumento del punto de ebullición

Presión osmótica

Diagramas binarios líquido-vapor

Descenso del punto de congelación

La presencia de un soluto da lugar a una disminución de la temperatura de congelación del disolvente

$$\mu_A^{sol} = \mu_A^{liq}$$

$$\begin{aligned} \mu_A^{sol} &= \mu_A^{0,sol} = \mu_A^{*,sol} \\ \mu_A^{liq} &= \mu_A^{0,liq} + RT \ln a_A = \mu_A^{*,liq} + RT \ln a_A \end{aligned}$$

$$\mu_A^{*,sol} = \mu_A^{*,liq} + RT \ln a_A$$

$$\ln a_A = \frac{\mu_A^{*,sol} - \mu_A^{*,liq}}{RT_f} = -\frac{\Delta G_{m,fus.A}}{RT_f}$$

Relación entre composición de la disolución y temperatura de fusión:

$$d \ln a_A = \frac{-1}{R} \frac{d}{dT_f} \left(\frac{\Delta G_{m,fus.A}}{T_f} \right) dT_f = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta S_{m,fus.A}}{T_f} + \frac{\Delta G_{m,fus.A}}{T_f^2} \right) dT_f = \frac{\Delta H_{m,fus.A}}{RT_f^2} dT_f$$

$$\ln a_A = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta H_{m,fus.A}}{RT_f^2} dT_f$$



Descenso del punto de congelación

En general, $\ln a_A = \ln x_A \cdot \gamma_A = \ln (1-x_i) \cdot \gamma_A$

Si la disolución es suficientemente diluida, $\gamma_A \sim 1$ y $\ln a_A \sim \ln x_A = \ln (1-x_i)$

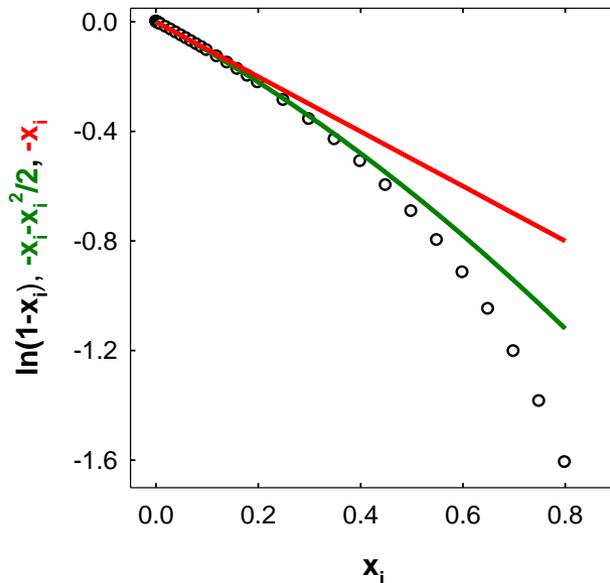
Desarrollo en serie de $\ln (1-x_i)$ en torno a $x_i = 0$,
una manera más fácil de expresar esta función cuando x_i es pequeño

$$f(x) = f(a) + \frac{f'(a)(x-a)}{1!} + \frac{f''(a)(x-a)^2}{2!} + \dots$$

$$f(x) = \ln(1-x_i); f'(x) = \frac{-1}{1-x_i}; f''(x) = \frac{-1}{(1-x_i)^2}$$

$$f(0) = 0; f'(0) = -1; f''(0) = -1$$

$$\ln(1-x_i) = 0 - x_i - \frac{x_i^2}{2} + \dots$$



Descenso del punto de congelación

Si la disolución es suficientemente diluida, $\ln a_A \sim -x_i$ y $T_f \sim T_f^*$

En estas condiciones, la integración conduce a:

$$-x_i = \frac{\Delta H_{m, fus.A}}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f \cdot T_f^*} \approx \frac{\Delta H_{m, fus.A}}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f^{*2}}$$

Teniendo en cuenta que $x_i \sim m_i M_A$,

$$\Delta T_f = -\frac{M_A \cdot R \cdot T_f^{*2}}{\Delta H_{m, fus.A}} m_i = -k_f \cdot m_i$$

Solvent	Normal Boiling Point (°C)	K_b (°C/m)	Normal Freezing Point (°C)	K_f (°C/m)
Water, H ₂ O	100.0	0.51	0.0	1.86
Benzene, C ₆ H ₆	80.1	2.53	5.5	5.12
Ethanol, C ₂ H ₅ OH	78.4	1.2	-114.6	.99
Carbon tetrachloride, CCl ₄	76.8	5.02	-22.3	29.8
Chloroform, CHCl ₃	61.2	3.6	-63.5	.68

Sistemas multifásicos y multicomponentes

Propiedades coligativas

Disminución de la presión de vapor

Descenso del punto de congelación



Aumento del punto de ebullición

Presión osmótica

Diagramas binarios líquido-vapor

Aumento del punto de ebullición

Descenso crioscópico

$$\mu_A^{sol} = \mu_A^{liq}$$



$$\mu_A^{*,sol} = \mu_A^{*,liq} + RT \ln a_A$$



$$\ln a_A = \frac{\mu_A^{*,sol} - \mu_A^{*,liq}}{RT_f} = -\frac{\Delta G_{m,fus.A}}{RT_f}$$



$$d \ln a_A = \frac{\Delta H_{m,fus.A}}{RT_f^2} dT_f$$



$$-x_i = \frac{\Delta H_{m,fus.A}}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f \cdot T_f^*} \approx \frac{\Delta H_{m,fus.A}}{R} \frac{\Delta T_f}{T_f^{*2}}$$



$$\Delta T_f = -\frac{M_A \cdot R \cdot T_f^{*2}}{\Delta H_{m,fus.A}} m_i = -k_f \cdot m_i$$

Aumento ebulloscópico

$$\mu_A^{vap} = \mu_A^{liq}$$



$$\mu_A^{0,vap} + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right) = \mu_A^{*,liq} + RT \ln a_A$$



$$\ln a_A = \frac{\mu_A^{vap} - \mu_A^{*,liq}}{RT_b} = \frac{\Delta G_{m,vap.A}}{RT_b}$$



$$d \ln a_A = -\frac{\Delta H_{m,vap.A}}{RT_b^2} dT_b$$



$$-x_i = -\frac{\Delta H_{m,vap.A}}{R} \frac{\Delta T_b}{T_b \cdot T_b^*} \approx -\frac{\Delta H_{m,vap.A}}{R} \frac{\Delta T_b}{T_b^{*2}}$$



$$\Delta T_b = \frac{M_A \cdot R \cdot T_b^{*2}}{\Delta H_{m,vap.A}} m_i = k_b \cdot m_i$$

Integración para una disolución diluida



Sistemas multifásicos y multicomponentes

Propiedades coligativas

Disminución de la presión de vapor

Descenso del punto de congelación

Aumento del punto de ebullición



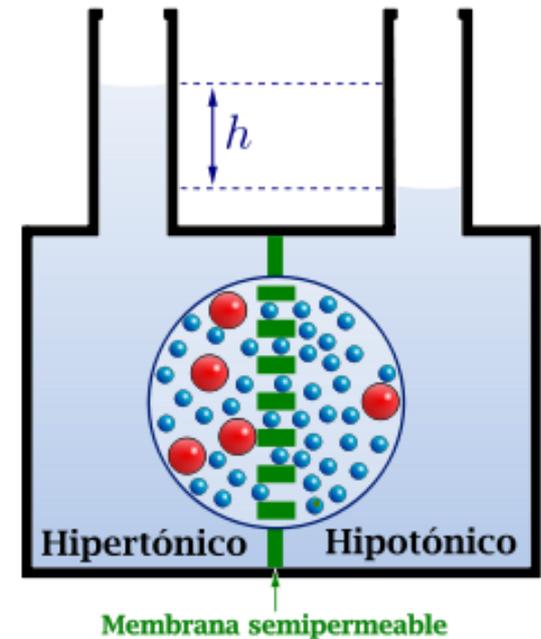
Presión osmótica

Diagramas binarios líquido-vapor

Presión osmótica

Se denomina **presión osmótica π** a la sobrepresión que hay que ejercer sobre una disolución para conseguir que su disolvente esté en equilibrio con el **disolvente puro** a la misma temperatura

Se puede medir fácilmente a partir de la altura que alcanza la disolución en un capilar, cuando se pone en contacto mediante una membrana semipermeable con el **disolvente puro**



- Moléculas de soluto
- Moléculas de agua

Presión osmótica



Jacob H. van't Hoff
(1852-1911)

Una vez que se ha alcanzado el equilibrio osmótico:

$$\mu_A^{*,liq}(P,T) = \mu_A^{*,liq}(P + \pi, T) + RT \ln a_A$$

Teniendo en cuenta que:

$$\mu_A^{*,liq}(P + \pi, T) - \mu_A^{*,liq}(P, T) = \int_P^{P+\pi} V_{m,A} dP' = -RT \ln a_A$$

y suponiendo que $V_{m,A}$ permanece constante, obtenemos:

$$\pi = -\frac{RT}{V_{m,A}} \ln a_A \xrightarrow[\substack{\text{Disolución diluida, } \gamma_A \sim 1 \\ \ln a_A \approx -x_i \approx -n_i / n_A \\ V \approx n_A \cdot V_{m,A}}]{\text{}} \pi = c_i RT$$

Sistemas multifásicos y multicomponentes

Propiedades coligativas

Disminución de la presión de vapor

Descenso del punto de congelación

Aumento del punto de ebullición

Presión osmótica



Diagramas binarios líquido-vapor

Diagramas binarios líquido-vapor

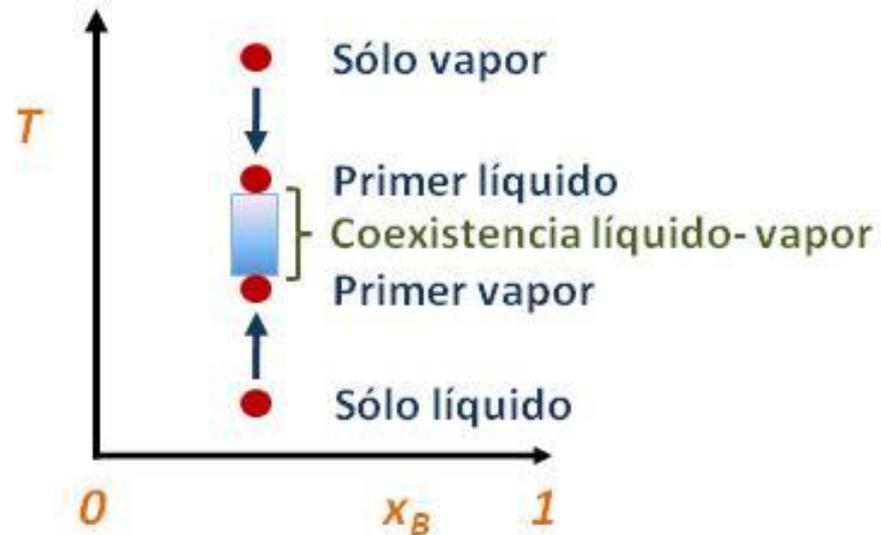
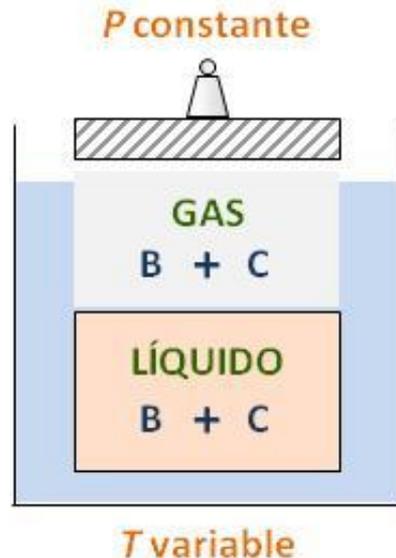
Los **diagramas de fases** nos muestran la fase más estable en función de las L variables intensivas que definen el estado intensivo del sistema

En el caso de sustancias puras $L = 3 - F \leq 2$, y el diagrama de fases se puede representar en un plano. En el caso de **una mezcla binaria** $L = 4 - F \leq 3$, y el diagrama de fases adquiere una estructura tridimensional, difícil de visualizar

La gran mayoría de las aplicaciones de los diagramas de fases se realizan a presión constante, e igual a 1 atm (~ 1 bar). Por lo que se suele mostrar el corte de la estructura tridimensional con el plano $P = 1$ atm, en forma de **representación T vs. x_i**

Diagramas binarios líquido-vapor

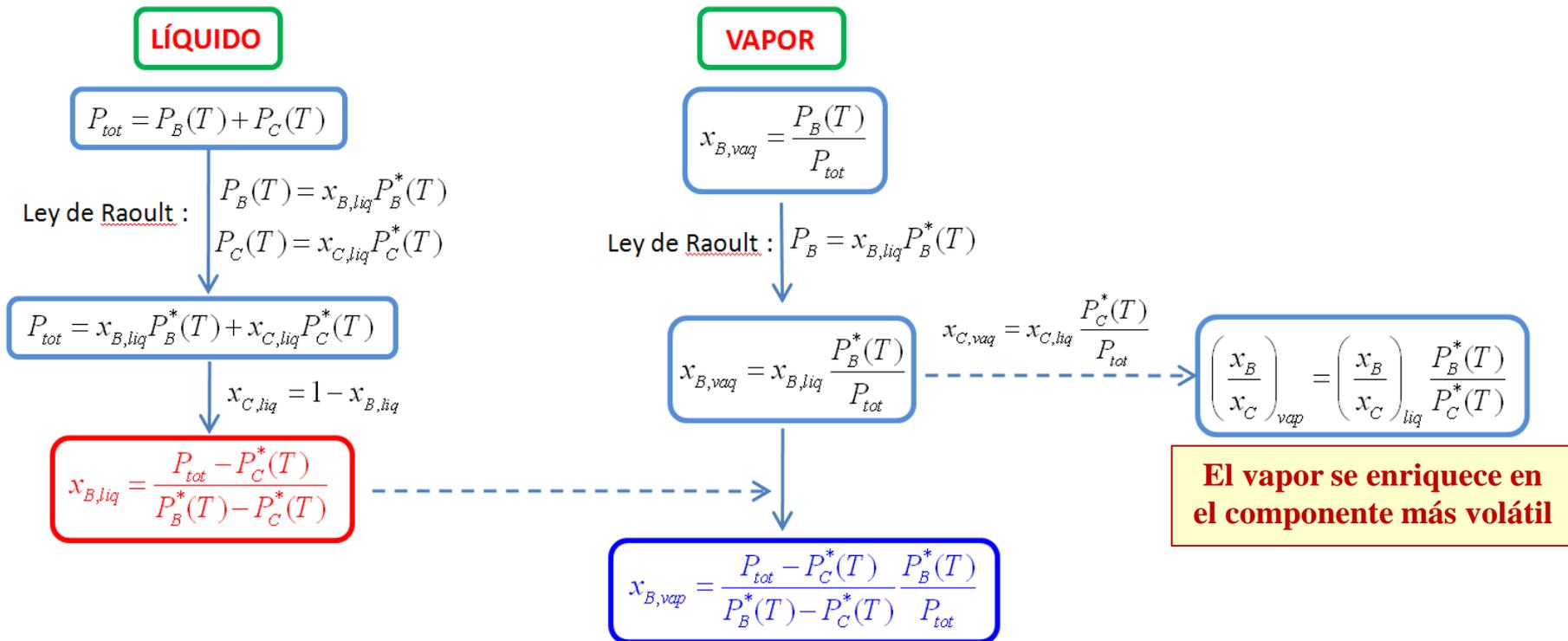
Consideremos una mezcla de dos componentes **B** y **C**, que forman una disolución líquida ideal, en equilibrio con sus vapores, a una temperatura T variable y a una presión P constante



Al variar la temperatura atravesamos estados en los que la fase más estable es el vapor, otros en que es el líquido y otros en los que coexisten el líquido y el vapor

Diagramas binarios líquido-vapor

Las concentraciones en el líquido y en el vapor en equilibrio son distintas

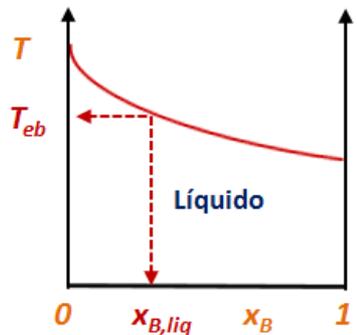


Diagramas binarios líquido-vapor

Curva de equilibrio del líquido

Cuando aparece el primer vapor del componente más volátil B : $T=T_{eb}$, $x_B=x_{B,liq}$

A partir de $P_B^*(T_{eb})$, $P_C^*(T_{eb})$ → $x_{B,liq}$ → x_B



Composición del líquido y del vapor en equilibrio

$$x_{B,liq} = \frac{P_{tot} - P_C^*(T)}{P_B^*(T) - P_C^*(T)}$$

$$x_{B,vap} = \frac{P_{tot} - P_C^*(T)}{P_B^*(T) - P_C^*(T)} \cdot \frac{P_B^*(T)}{P_{tot}}$$

Curva de equilibrio del vapor

Cuando aparece el primer líquido del componente más volátil B : $T=T_{con}$, $x_B=x_{B,vap}$

A partir de $P_B^*(T_{con})$, $P_C^*(T_{con})$ → $x_{B,vap}$ → x_B

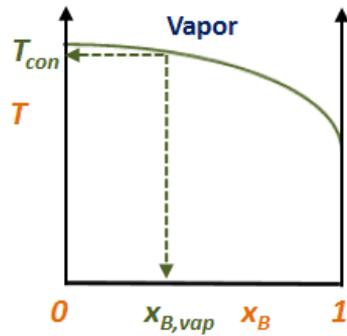
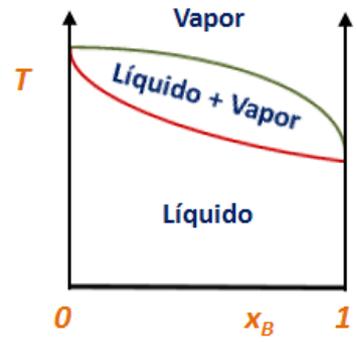
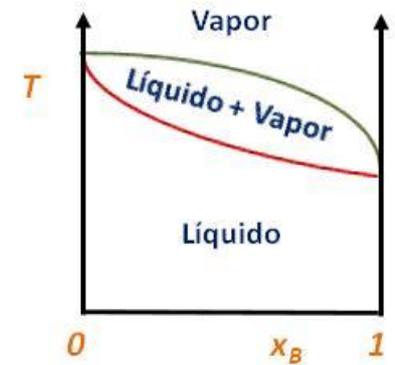


Diagrama binario líquido-vapor

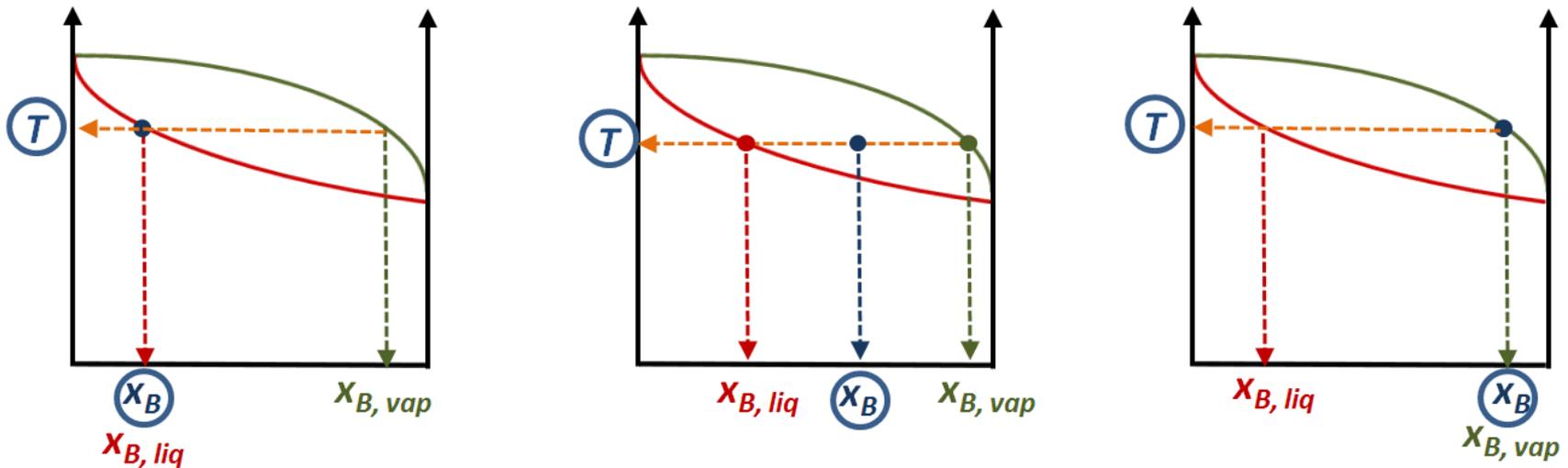


Diagramas binarios líquido-vapor

El diagrama de fases nos proporciona **dos piezas de información** para los puntos (x_B, T) situados dentro de la **región de coexistencia**

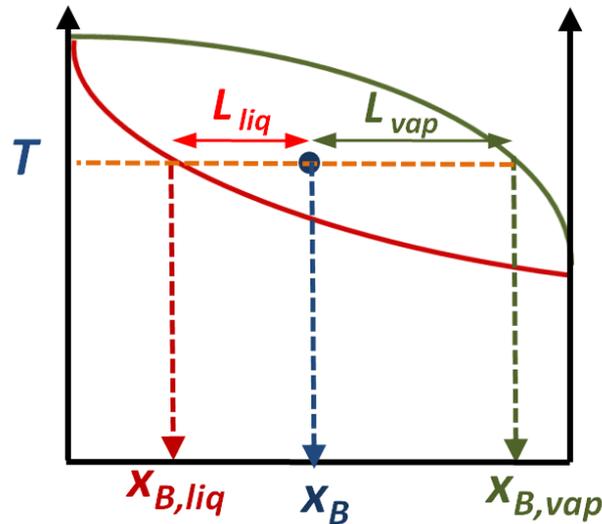


El diagrama de fases proporciona la **composición del vapor y del líquido en equilibrio**, que corresponden a los **extremos de la línea de conjunción**



Diagramas binarios líquido-vapor

El diagrama de fases proporciona la **relación entre las cantidades totales de los dos componentes en cada fase (regla de la palanca)**



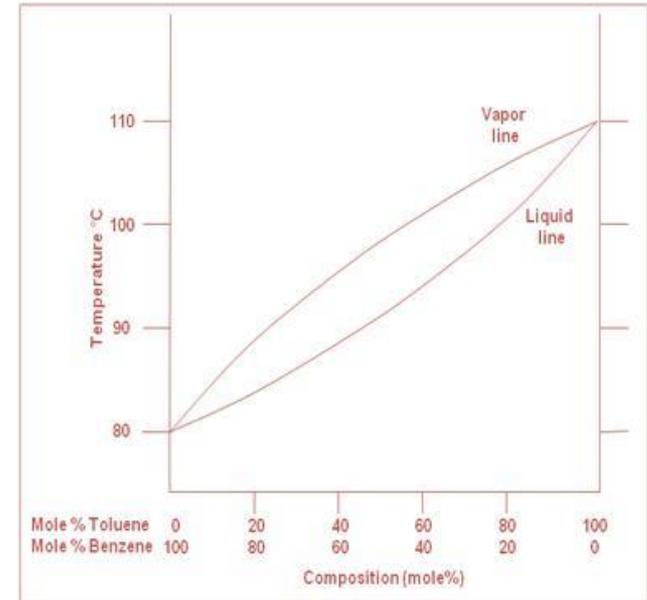
$$n_B = x_B (n_{liq} + n_{vap}) = x_B n_{liq} + x_B n_{vap}$$

$$n_B = n_{B,liq} + n_{B,vap} = x_{B,liq} n_{liq} + x_{B,vap} n_{vap}$$

$$\frac{n_{liq}}{n_{vap}} = \frac{x_{B,vap} - x_B}{x_B - x_{B,liq}} = \frac{L_{vap}}{L_{liq}}$$

Diagramas binarios líquido-vapor

Algunos **sistemas reales**, como las mezclas benceno-tolueno, muestran **comportamiento ideal**



Cuando la mezcla no se comporta idealmente pueden aparecer **azeótropos** (positivos o negativos), con la misma composición en el líquido y en el vapor en equilibrio

