

“FÍSICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”

Tema 6

Termodinámica de las disoluciones

6.1 Propiedades generales de las disoluciones

6.2 Disolución líquida ideal: Ley de Raoult

6.3 Propiedades de mezcla en disoluciones ideales

6.4 Disolución diluida ideal: Ley de Henry

6.5 Potencial químico en disoluciones reales

Disolución: sistema monofásico constituido por más de un componente

Puede ser {
 Sólida (aleación metálica)
 Líquida (NaCl en agua)
 Gaseosa (aire)

Generalmente {
 Componente en mucha mayor proporción: **disolvente**
 Resto de componentes: **solutos**

Nombre (símbolo)	características
Molaridad (M)	moles de soluto por litro de disolución
Molalidad (m)	moles de soluto por kg de disolvente
Fracción molar (x)	moles de soluto por número total de moles
Concentración másica	masa de soluto por litro de disolución
Tanto por ciento (%)	partes en 100 partes
% peso/volumen (% p/v ó % w/v)	masa de soluto(g) en 100 mL
Partes por millón (ppm)	partes en un millón de partes
Partes por mil millones (ppmm)	partes en mil millones de partes
Partes por billón (ppb)	partes en un billón de partes

Estudios en Química Física: MODELO SENCILLO → CORRECCIONES

MODELO DE DISOLUCIÓN IDEAL: Todos sus componentes cumplen la Ley de Raoult para cualquier valor de las concentraciones

Ley de Raoult (basada en observaciones experimentales): $P_i = P_i^0 x_i$

P_i ≡ presión de vapor del componente "i" en la disolución

P_i^0 ≡ presión de vapor del componente puro

x_i ≡ fracción molar

Experimentalmente, la Ley de Raoult es sólo aproximada y se cumple tanto mejor

a) $X_i \rightarrow 1$

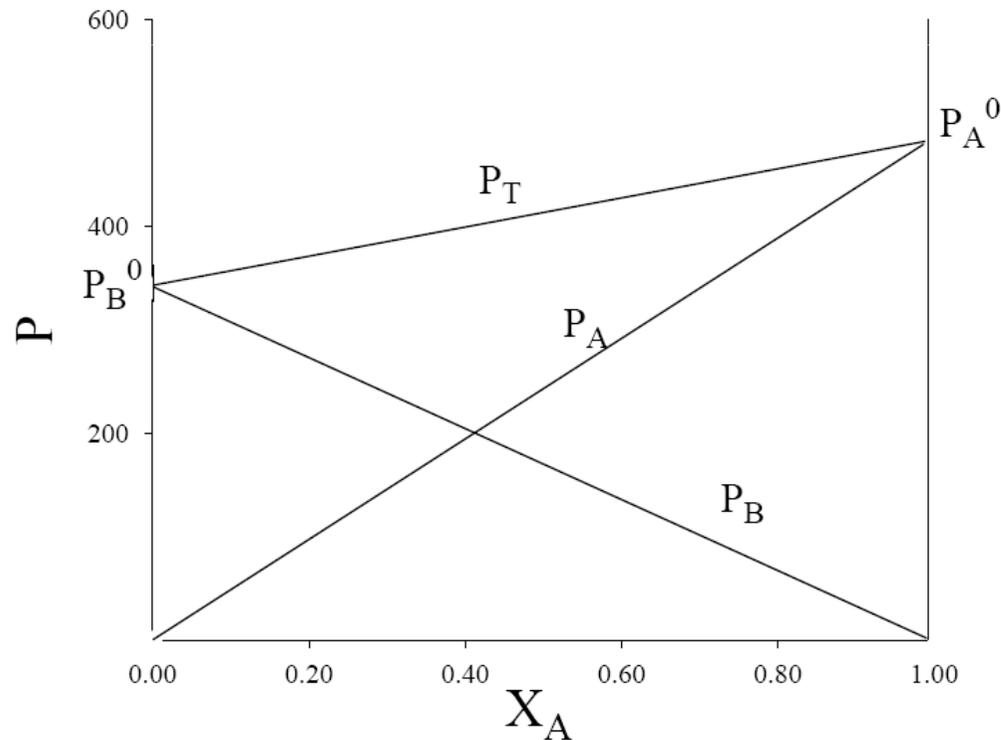
b) Disolución constituida por sustancias de características fisicoquímicas semejantes

Una disolución ideal de dos componentes, A y B, deben cumplir las ecuaciones:

$$P_A = P_A^0 x_A \quad P_B = P_B^0 x_B$$

La presión de vapor total será: $P_T = P_A + P_B$:

$$P_T = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B = P_A^0 x_A + P_B^0 (1 - x_A) = P_B^0 + (P_A^0 - P_B^0) x_A$$



Potencial químico de un componente de una disolución ideal

Para una disolución en equilibrio con su vapor: $\mu_i^{(v)} = \mu_i^{(l)}$

Considerando la expresión del potencial químico para una mezcla de gases ideales:

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

Si la disolución es ideal, podemos sustituir P_i por su valor según la Ley de Raoult:

$$\mu_i^{(l)} = \underbrace{\mu_i^0 + RT \ln P_i^0}_{f(P, T)} + RT \ln x_i$$

$$\boxed{\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i} \quad \text{donde} \quad \mu_i^* = \mu_i^0 + RT \ln P_i^0$$

μ_i^* es el potencial químico cuando $x_i = 1$; energía de Gibbs molar de la sustancia

pura a las T y P de trabajo \longrightarrow **Potencial químico en el estado de referencia, normal o estándar**

6.3 Propiedades de mezcla en disoluciones ideales 6. Termodinámica de las disoluciones

A partir de μ_i \longrightarrow Expresiones para las Propiedades Termodinámicas y compararlas con los hechos experimentales

Propiedades de mezcla: $\Delta V_M, \Delta G_M, \Delta S_M, \Delta H_M$

Mezclamos:

$$\begin{array}{l} n_A, \bar{G}_A \\ n_B, \bar{G}_B \end{array}$$



Disolución:

$$\begin{array}{l} n_A, \mu_A \\ n_B, \mu_B \end{array}$$

$$\begin{array}{l} G_i = n_A \bar{G}_A + n_B \bar{G}_B \\ G_f = n_A \mu_A + n_B \mu_B \end{array}$$

$$\Delta G^M = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B$$

Generalizando para varios componentes:

$$\Delta G^M = RT \sum_i n_i \ln x_i$$

Las propiedades de mezcla se suelen expresar por mol; dividiendo por el número total de moles:

$$\Delta \bar{G}^M = RT \sum_i x_i \ln x_i < \mathbf{0}$$

6.3 Propiedades de mezcla en disoluciones ideales 6. Termodinámica de las disoluciones

Teniendo en cuenta que: $dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$ y $\Delta \bar{G}^M = RT \sum_i x_i \ln x_i$

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

$$\Delta \bar{V}^M = \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^M}{\partial P} \right)_T = \mathbf{0}$$

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

$$\Delta \bar{S}^M = - \left(\frac{\partial \Delta \bar{G}^M}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta \bar{S}^M = -R \sum_i x_i \ln x_i > \mathbf{0}$$

$$\Delta \bar{G}^M = \Delta \bar{H}^M - T \Delta \bar{S}^M$$

$$\Delta \bar{H}^M = \Delta \bar{G}^M + T \Delta \bar{S}^M = RT \sum_i x_i \ln x_i - RT \sum_i x_i \ln x_i = \mathbf{0}$$

Disolución ideal:

$$\Delta \bar{G}^M < 0$$

$$\Delta \bar{S}^M > 0$$

$$\Delta \bar{H}^M = 0$$

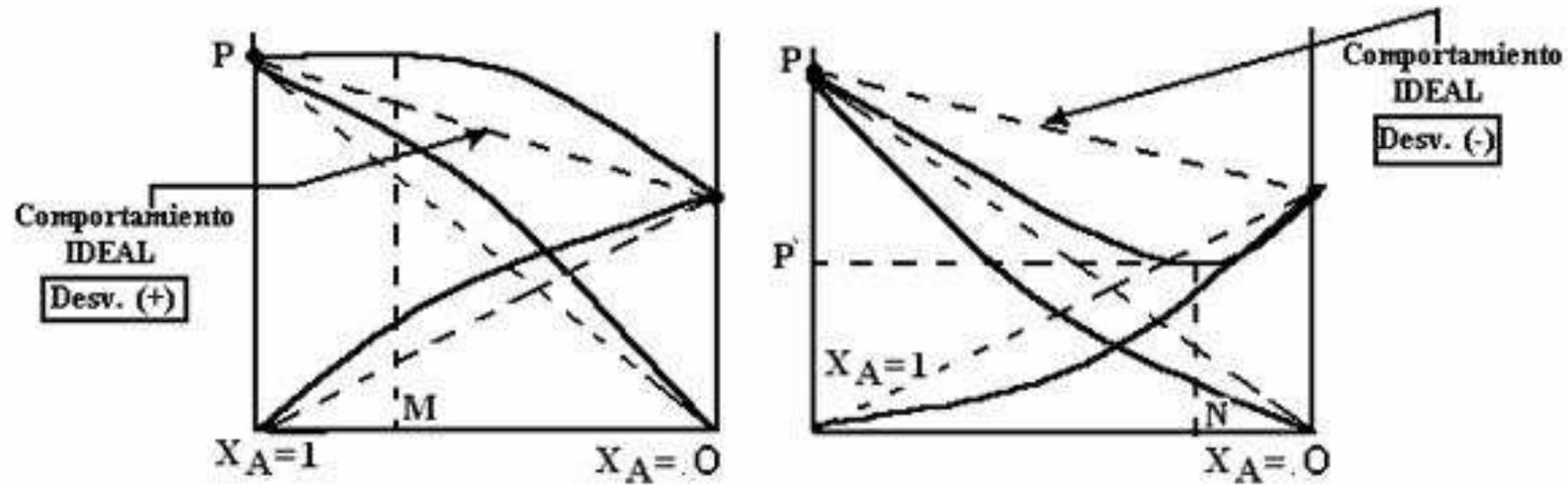
$$\Delta \bar{V}^M = 0$$

Resultados en contradicción con los experimentales:

- No siempre el proceso de mezclar varias sustancias para preparar una disolución es espontáneo
- En general $\Delta \bar{V}^M$ no es cero
- En general $\Delta \bar{H}^M$ no es cero

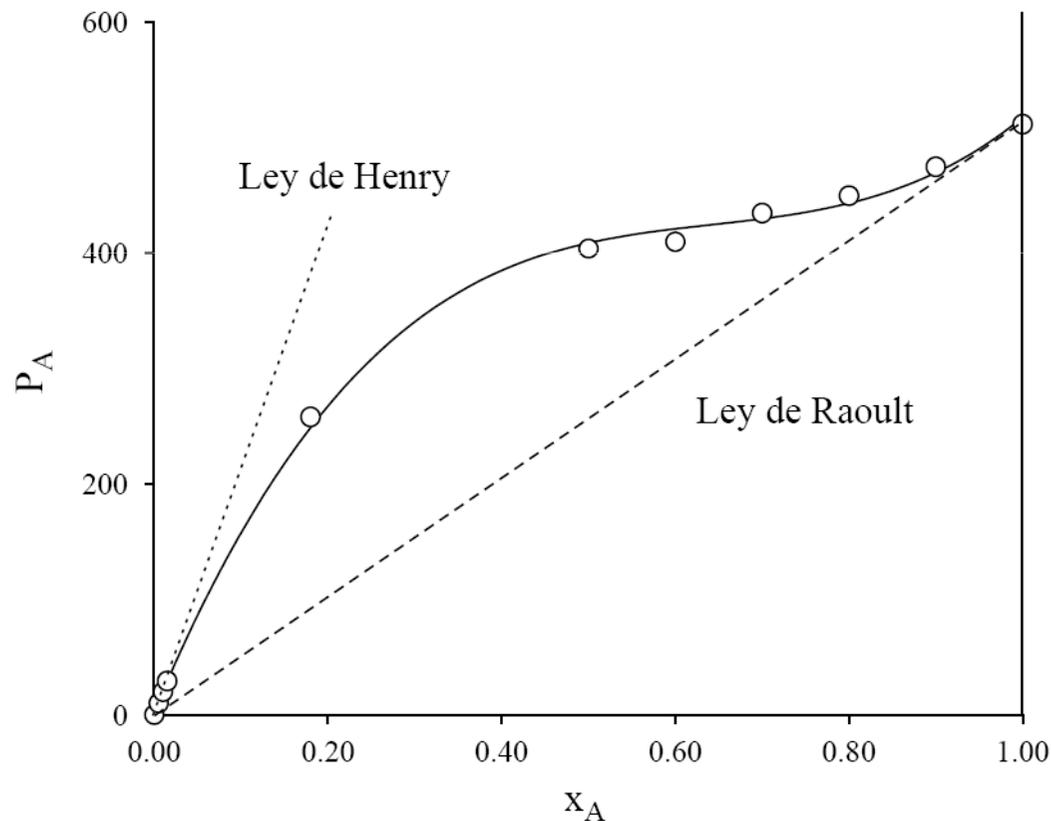
CONCLUSIÓN: deben introducirse algunas correcciones

Desviaciones respecto a la ley de Raoult:



La experiencia indica:

- la **Ley de Raoult** tiende a cumplirse cuando $x_i \rightarrow 1$
- para $x_i \rightarrow 0$ se observa una relación aproximadamente lineal entre P_i y x_i



Para valores de $x_i \rightarrow 0$:

$$P_A = K_{A,B} x_A$$

Ley de Henry

$$K_{A,B} = f(T, \text{naturaleza A y B})$$

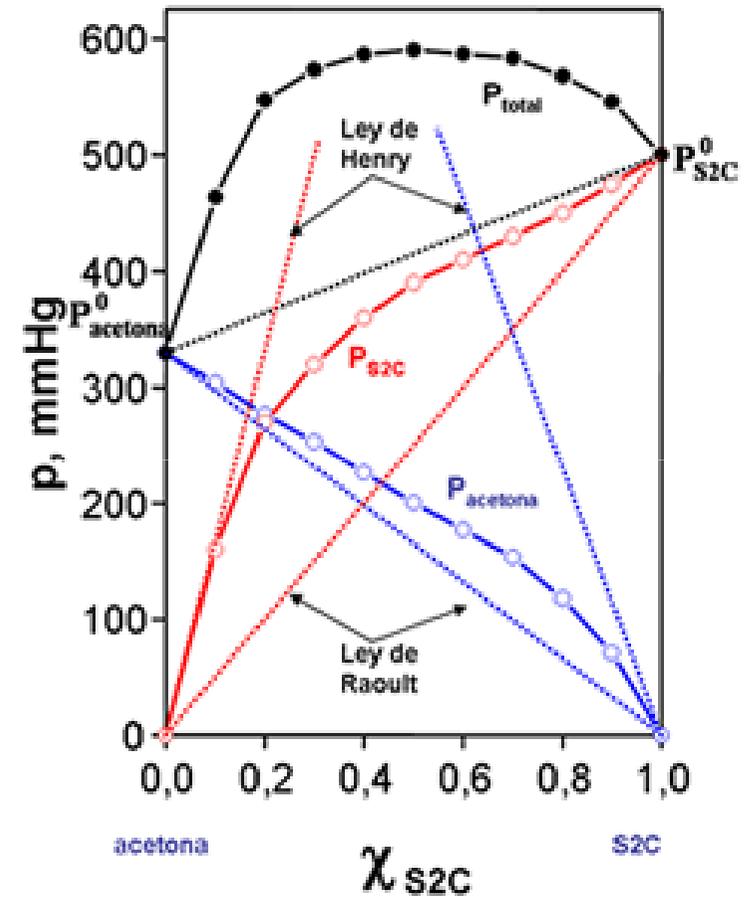
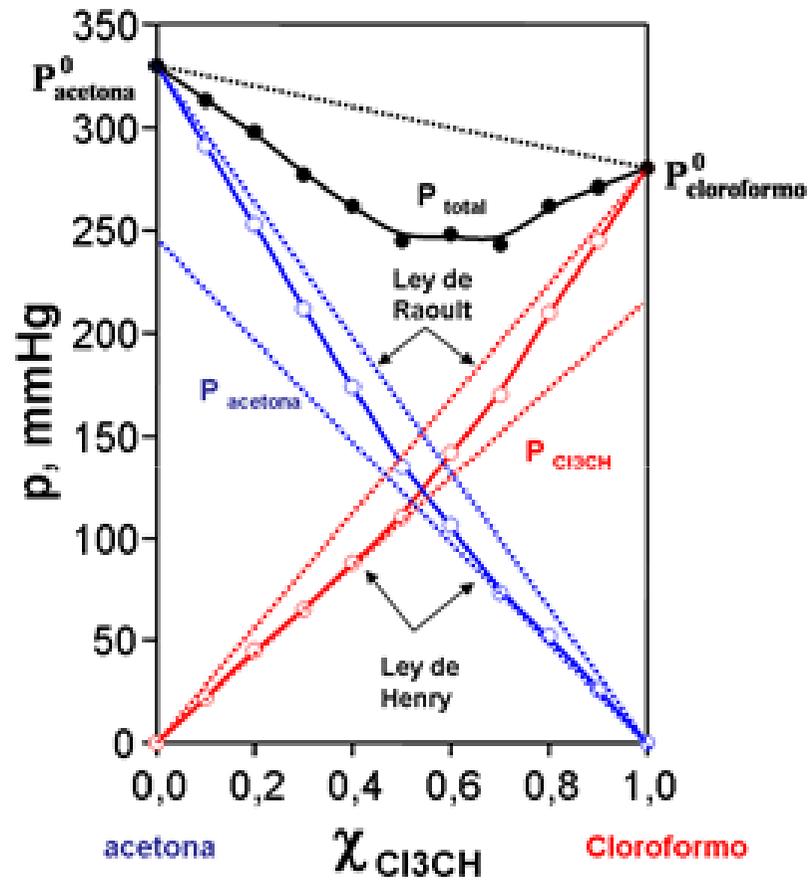
La disolución en la que se cumple:

- el disolvente, la Ley de Raoult
- el soluto, la Ley de Henry

Disolución diluida ideal

6.4 Disolución diluida ideal: Ley de Henry

6. Termodinámica de las disoluciones



CORRECCIÓN DEL MODELO

Una posibilidad: introducir el factor de corrección γ_i "**coeficiente de actividad**" en la expresión del potencial químico:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln(\gamma_i x_i) = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

$a_i \equiv$ **actividad**

$\gamma_i = f(T, P, \text{composición})$; se determina experimentalmente

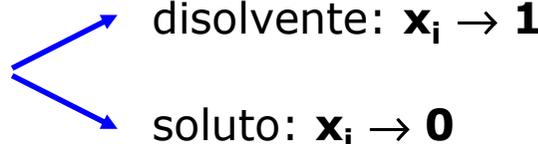
Dos tipos diferentes de **convenios**:

Criterio simétrico: Si queremos que siga siendo la sustancia pura:

$$\gamma_i \rightarrow 1, \text{ si } x_i \rightarrow 1$$

Estado de referencia no muy útil porque se suele trabajar con disoluciones

diluidas en las que :



- disolvente: $x_i \rightarrow 1$
- soluto: $x_i \rightarrow 0$

En general, mejor trabajar con concentraciones que con actividades ($\gamma_i \approx 1$)

Criterio asimétrico: los coeficientes de actividad deben cumplir

- DISOLVENTE: $\gamma_i \rightarrow 1$, si $x_i \rightarrow 1$

- SOLUTO: $\gamma_i \rightarrow 1$, si $x_i \rightarrow 0$

- Si γ_i está definido con el criterio: $\gamma_i \rightarrow 1$ si $x_i \rightarrow 1$

- estado de referencia: sustancia pura
- γ_i = medida de la desviación con respecto a la Ley de Raoult

$$\gamma_i = \frac{P_i}{P_i^0 x_i} = \frac{P_i^{\text{real}}}{P_i^{\text{Raoult}}} \quad (\gamma_i \rightarrow 1 \text{ si } x_i \rightarrow 1)$$

- Si γ_i está definido con el criterio: $\gamma_i \rightarrow 1$ si $x_i \rightarrow 0$

- γ_i = medida de la desviación con respecto a la Ley de Henry

$$\gamma_i = \frac{P_i}{K_{i,d} x_i} = \frac{P_i^{\text{real}}}{P_i^{\text{Henry}}} \quad (\gamma_i \rightarrow 1 \text{ si } x_i \rightarrow 0)$$

- El estado de referencia no es real sino ficticio: disolución hipotética de $x_i = 1$ y que cumpliera la Ley de Henry

Cuando la concentración se expresa como molaridad (M) o como molalidad (m):

$$\mu_i = \mu_i^{*(M)} + RT \ln \left(\gamma_i^{(M)} \frac{M_i}{M^0} \right) = \mu_i^{*(M)} + RT \ln a_i^{(M)}$$

$$\mu_i = \mu_i^{*(m)} + RT \ln \left(\gamma_i^{(m)} \frac{m_i}{m^0} \right) = \mu_i^{*(m)} + RT \ln a_i^{(m)}$$

generalmente $M^0 = 1 \text{ M}$ y $m^0 = 1 \text{ m}$

Propiedades de mezcla en disoluciones reales:

$$\Delta G^M = G_f - G_i = n_A \mu_A^* + n_A RT \ln(\gamma_A x_A) + n_B \mu_B^* + n_B RT \ln(\gamma_B x_B) - (n_A G_A + n_B G_B)$$

$$\Delta \bar{G}^M = RT \sum_i x_i \ln(\gamma_i x_i)$$

$\Delta \bar{G}^M$ no tiene que ser necesariamente < 0 porque γ_i puede ser mayor que uno

$\left. \begin{array}{l} \Delta \bar{H}^M \neq 0 \\ \Delta \bar{V}^M \neq 0 \end{array} \right\}$ de acuerdo con los resultados experimentales

puesto que $\gamma_i = f(T, P, \text{composición})$