

Disoluciones Ideales

1. Introducción

Una **disolución** es una mezcla homogénea, o sea un sistema constituido por una sola fase que contiene más de un componente.

La fase puede ser: sólida (aleaciones, ..), líquida (agua de mar, disoluciones en el laboratorio, ...) o gaseosa (aire).

Constituyentes:

Disolvente. Medio dispersante.

Soluto. Sustancia dispersa.

Sistema binario. Disoluciones de dos componentes.

2. Ley de Raoult

Disolución ideal. Es aquella en la que las moléculas de las distintas especies son tan semejantes unas a otras que las moléculas de uno de los componentes pueden sustituir a las del otro sin variación de la estructura espacial de la disolución o de la energía de las interacciones intermoleculares.

Al considerar un sistema binario ideal en equilibrio, para cada componente podemos establecer: $\mu_i(l) = \mu_i(g)$

$$\text{Así, } \mu_i(l) = \mu_i^0(g) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

Si la sustancia i estuviera en equilibrio con su vapor y en estado puro:

$$\mu_i^*(l) = \mu_i^0(g) + RT \ln \frac{P_i^*}{P^0}$$

Despejando el potencial estándar y reordenando:

$$\mu_i(\ell) = \mu_i^*(\ell) + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*}$$

Experimentalmente se puede comprobar que en disoluciones con comportamiento ideal:

Fracción molar de i en el líquido

$$x_i = \frac{P_i}{P_i^*}$$

La ley de Raoult indica que en una mezcla binaria ideal líquido-líquido, la presión parcial de vapor de cada componente es directamente proporcional a su fracción molar en el líquido:

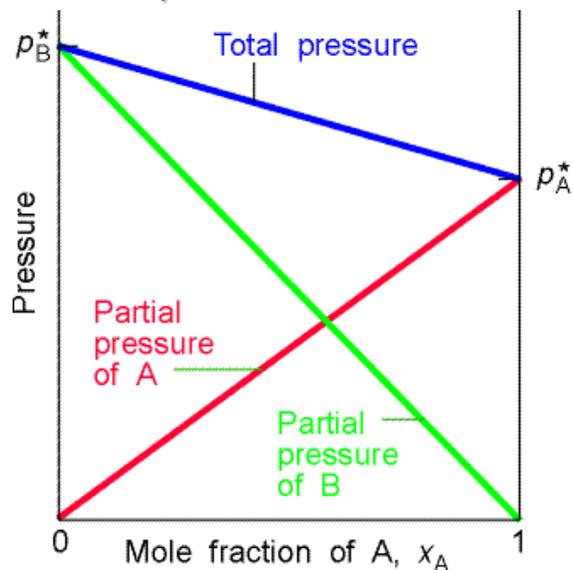
$$P_i = x_i P_i^*$$

P_i . Presión parcial del componente i en la disolución

P_i^* . Presión de vapor del componente i puro

x_i . Fracción molar del componente i en fase líquida

Presión total y presiones parciales de una mezcla binaria ideal



A partir de la ley de Raoult se puede conocer, por tanto, el potencial químico:

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

3. Magnitudes termodinámicas de mezcla

3.1 Energía libre de Gibbs de mezcla

Consideremos dos gases ideales (A y B) a una presión P y temperatura T.

$$G_{\text{inicio}} = \sum_{i=1}^2 \mu_i n_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B$$

$$G_{\text{inicio}} = n_A \left(\mu_A^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \right) + n_B \left(\mu_B^0 + RT \ln \frac{P}{P^0} \right)$$

Después de la mezcla (suponiendo que no hay reacción química):

$$G_{\text{final}} = n_A \left(\mu_A^0 + RT \ln \frac{P_A}{P^0} \right) + n_B \left(\mu_B^0 + RT \ln \frac{P_B}{P^0} \right)$$

$$\Delta G_M = G_{\text{final}} - G_{\text{inicio}} = n_A RT \ln \frac{P_A}{P} + n_B RT \ln \frac{P_B}{P}$$

Donde $P = P_A + P_B$

Recordando,

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{P_A}{P}; \quad x_B = \frac{n_B}{n} = \frac{P_B}{P}; \quad n = n_A + n_B$$

$$\Delta G_M = nRT \left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right)$$

En general,

$$\Delta G_M = \left(\sum_i^{\text{components}} n_i \right) RT \left(\sum_i^{\text{components}} x_i \ln x_i \right)$$

!! La mezcla de dos gases ideales o de dos líquidos ideales siempre es espontánea !!

3.2. Entropía de mezcla

Recordando,

$$S = - \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P, n_A, n_B}$$

$$\Delta S_M = -nR \left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right)$$

!! La entropía de mezcla de dos gases ideales o dos disoluciones ideales siempre es positiva!!

3.3. Entalpía de mezcla (calor de mezcla)

Recordando,

$$\Delta H_M = \Delta G_M + T\Delta S_M$$

$$\Delta H_M = nRT \left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right) - T \left(-nR \left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B \right) \right)$$

$$\Delta H_M = 0$$

!! La entalpía de mezcla de dos gases ideales o dos disoluciones ideales es nula!!

3.4. Volumen de mezcla

Recordando,

$$V = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T, n_A, n_B}$$

$$\Delta V_M = \left[\frac{\partial \Delta G_M}{\partial P} \right]_{T, n_A, n_B} = 0$$

!! Al mezclar dos o más componentes puros que dan una disolución ideal, no se produce cambio de volumen!!

3.5. Energía interna de mezcla

$$\Delta U_M = \Delta H_M - P\Delta V_M = 0$$

4. Equilibrios líquido-vapor

Consideraremos mezclas binarias

4.1 Diagramas P-x

Hemos visto que:

$$P_1 = x_1 P_1^*; \quad P_2 = x_2 P_2^*$$

$$P = P_1 + P_2 = (1 - x_2)P_1^* + P_2^* x_2 = P_1^* + (P_2^* - P_1^*)x_2 \quad (T = \text{cte})$$

Esta ecuación es la curva del líquido

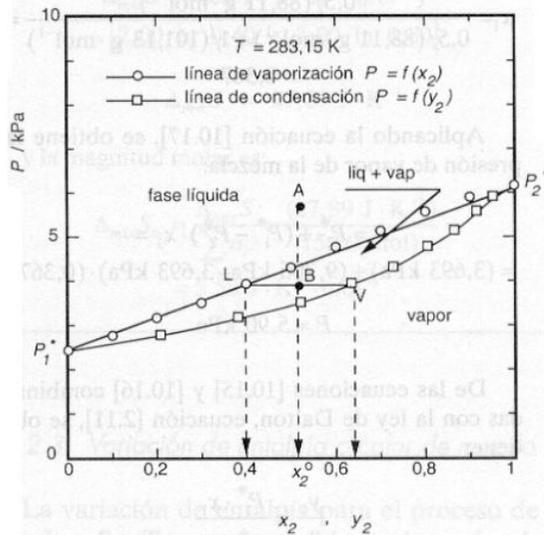
La composición de la fase vapor (y) será:

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{x_2 P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*)x_2} \quad (T = \text{cte})$$

Despejando x_2 y
sustituyendo en
la ecuación de la
curva de líquido:

$$P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_2^* - (P_2^* - P_1^*)y_2}$$

(T = cte)



Regla de la palanca

Cuando una mezcla de dos componentes en estado líquido, con una composición x_i^0 , se vaporiza parcialmente, existe una relación definida entre la cantidad de sustancia en cada una de las fases en equilibrio y la composición de las mismas.

En estas condiciones se verifica:

$$\frac{n(l)}{n(g)} = \frac{y_i - x_i^0}{x_i^0 - x_i}$$

Moles en fase líquida \leftarrow $n(l)$ \leftarrow Fracción molar en fase vapor y_i
 \leftarrow $n(g)$ \leftarrow Fracción molar en fase líquida x_i

Demostración.

n_T . Moles de mezcla inicial (líquida o vapor)

x_2^0 . Fracción molar del componente 2 en la mezcla inicial

B. Presión P (x_2, y_2)

Balace de materia del componente 2

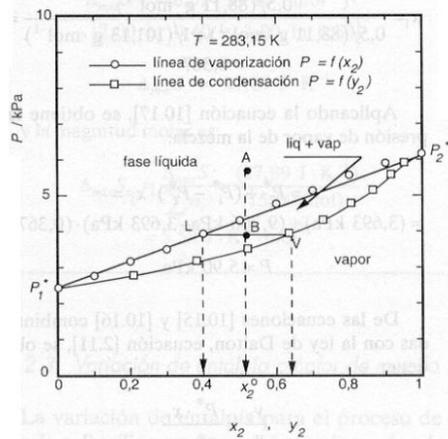
$$n_T x_2^0 = n(l) x_2 + n(g) y_2$$

$$n(l) + n(g) x_2^0 = n(l) x_2 + n(g) y_2$$

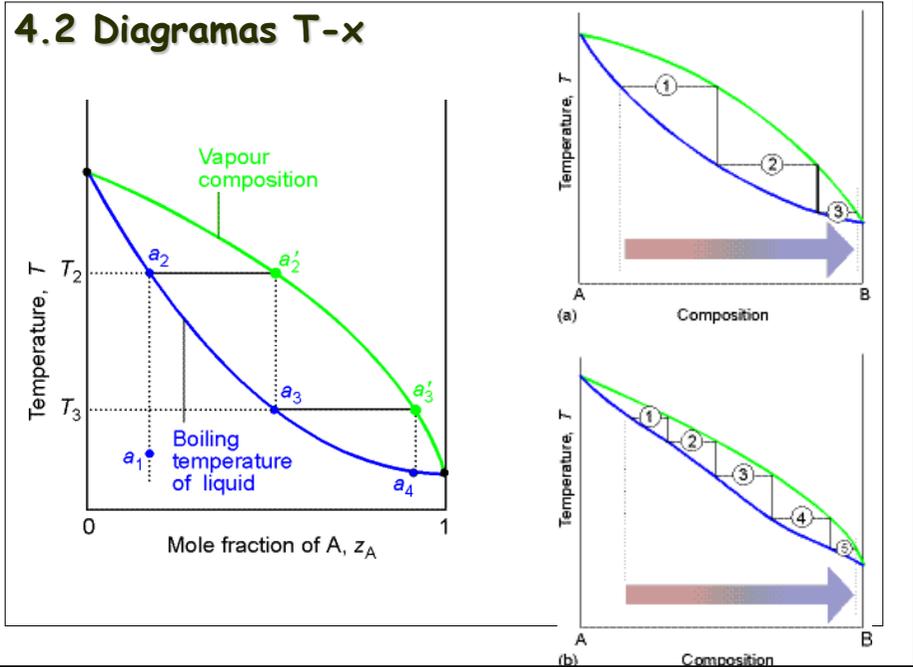
Reordenando,

$$n(l) [x_2^0 - x_2] = n(g) [y_2 - x_2^0]$$

$$\frac{n(l)}{n(g)} = \frac{y_2 - x_2^0}{x_2^0 - x_2} = \frac{BV}{BL}$$



4.2 Diagramas T-x



4.3 Diagramas y-x

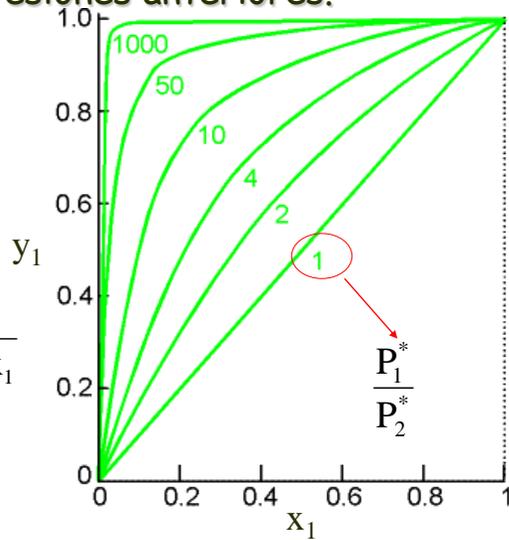
A partir de las expresiones anteriores.

$$\text{Si } P_1^* > P_2^*$$

⇓

$$y_1 > x_1 \rightarrow y_2 < x_2$$

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1 P_1^*}{P_2^* + (P_1^* - P_2^*) x_1}$$



5. Ley de Henry. Disolución diluida ideal

Disolución diluida ideal (o idealmente diluida).

En ella las moléculas de soluto prácticamente sólo interaccionan con moléculas de disolvente, ya que la dilución del soluto es elevadísima.

El soluto cumple la ley de Henry: "La presión parcial del soluto es proporcional a su fracción molar".

$$P_i = k_{H,i} x_i \quad (x_i \rightarrow 0; T = \text{cte})$$

Utilizando esta ecuación para obtener el potencial químico:

$$\mu_i(\ell) = \mu_i^{**}(\ell) + RT \ln x_i \quad (x_i \rightarrow 0; T \text{ y } P \text{ ctes})$$

Representa el potencial químico del soluto en el límite $x_i \rightarrow 1$, o sea el potencial químico del soluto líquido puro suponiendo que en esas condiciones tuviera las mismas propiedades que en una disolución infinitamente diluida.

Puede demostrarse que cuando el soluto cumple la ley de Henry, el disolvente cumple la ley de Raoult.

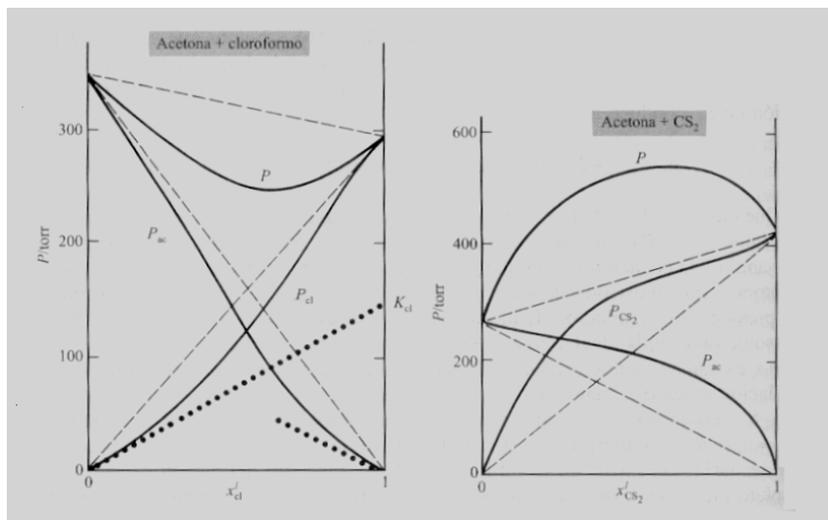
Las disoluciones diluidas ideales cumplen:

Soluto. Ley de Henry

Disolvente. Ley de Raoult

A presiones elevadas, se debe utilizar la fugacidad en lugar de la presión.

Diagramas P-x



6. Propiedades coligativas

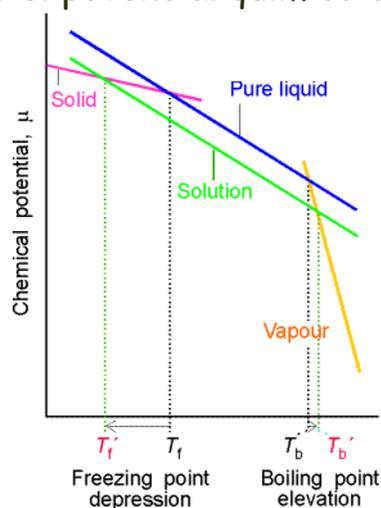
Son propiedades que dependen principalmente del número, más que de la naturaleza, de moléculas de soluto presentes en la disolución.

6.1 Descenso de la presión de vapor del disolvente por adición de un soluto no volátil

Si la disolución es suficientemente diluida, el disolvente obedece la ley de Raoult. Así,

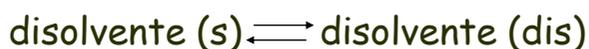
$$\Delta P = P_1^* - P_1 = P_1^*(1 - x_1) = P_1^* x_2 \quad (T = \text{cte})$$

También se puede determinar que el potencial químico del disolvente en la disolución es menor que el potencial químico del disolvente puro.



6.2 Descenso crioscópico

Si la disolución es diluida y el soluto no forma disoluciones sólidas con el disolvente:



$$\mu_1^*(s) = \mu_1(\text{dis}) = \mu_1^*(l) + RT \ln x_1 \quad (T \text{ y } P \text{ ctes})$$

Reordenando,

$$\ln x_1 = \frac{\mu_1^*(s) - \mu_1^*(l)}{RT} = \frac{-\Delta G_{m,1,\text{fusión}}}{RT} \quad (T \text{ y } P \text{ ctes})$$

Derivando los dos miembros de la ecuación anterior con respecto a la temperatura y considerando la relación de Gibbs-Helmholtz:

$$\left[\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta H_{m,1,\text{fusión}}}{RT^2} \quad (\text{P cte})$$

Integrando, $\int_1^{x_1} d \ln x_1 = \int_{T_{\text{fus}}^*}^{T_{\text{fus}}} \frac{\Delta H_{m,1,\text{fusión}}}{RT^2} dT$

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{m,1,\text{fusión}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}^*} - \frac{1}{T_{\text{fus}}} \right) = \frac{\Delta H_{m,1,\text{fusión}}}{R} \left(\frac{T_{\text{fus}} - T_{\text{fus}}^*}{T_{\text{fus}}^* T_{\text{fus}}} \right) = \frac{-\Delta H_{m,1,\text{fusión}}}{R} \frac{\Delta T_c}{T_{\text{fus}}^* T_{\text{fus}}}$$

$$\Delta T_c = T_{\text{fus}}^* - T_{\text{fus}}$$

Si la disolución es diluida:

$$T_{\text{fus}}^* T_{\text{fus}} \approx (T_{\text{fus}}^*)^2$$

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 = \frac{-n_2}{n_1 + n_2} = \frac{-n_2}{n_1} = -M_1 m$$

Por tanto, $\Delta T_c = k_c m$ $k_c = \frac{R(T_{\text{fus}}^*)^2 M_1}{\Delta H_{m,1,\text{fusión}}}$

Constante Crioscópica

$$k_{c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (273,15 \text{ K})^2 0,018016 \text{ kg mol}^{-1}}{6009,4 \text{ J mol}^{-1}} = 1,860 \text{ kg K mol}^{-1}$$

6.3 Aumento ebulloscópico

Análogamente:



$$\mu_1^*(\text{g}) = \mu_1(\text{dis}) = \mu_1^*(\ell) + RT \ln x_1 \quad (\text{T y P ctes})$$

Procediendo análogamente,

$$\ln x_1 = \frac{\Delta H_{m,1,\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{eb}}} - \frac{1}{T_{\text{eb}}^*} \right)$$

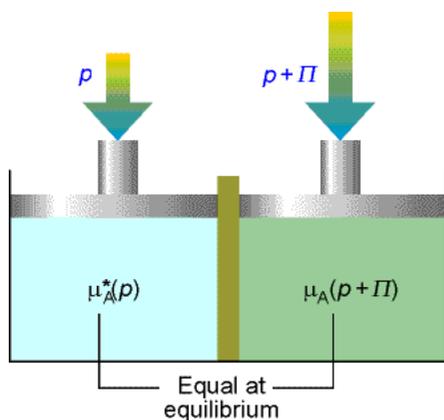
Así,

$$\Delta T_{\text{eb}} = T_{\text{eb}} - T_{\text{eb}}^* = k_{\text{eb}} m \quad k_{\text{eb}} = \frac{R(T_{\text{eb}}^*)^2 M_1}{\Delta H_{m,1,\text{vap}}}$$

Constante Ebulloscópica

$$k_{\text{eb}(\text{H}_2\text{O})} = \frac{8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} (373,15 \text{ K})^2 0,018016 \text{ kg mol}^{-1}}{46,656 \text{ J mol}^{-1}} = 0,512 \text{ kg K mol}^{-1}$$

6.4 Presión osmótica



$$\mu_1(\text{dis}, P + \Pi) = \mu_1^*(\ell, P) \quad (T \text{ cte})$$

Por otra parte,

$$\mu_1(\text{dis}, P + \Pi) = \mu_1^*(\ell, P + \Pi) + RT \ln x_1$$

Así, $RT \ln x_1 = \mu_1^*(\ell, P) - \mu_1^*(\ell, P + \Pi)$

Por otra parte,

$$\mu_1^*(\ell, P + \Pi) - \mu_1^*(\ell, P) = \int_P^{P+\Pi} V_{m,1}^* dP = V_{m,1}^* \Pi$$

Comparando ambas ecuaciones,

$$RT \ln x_1 = -V_{m,1}^* \Pi \quad \Pi = \frac{-RT \ln x_1}{V_{m,1}^*}$$

Considerando las aproximaciones de disoluciones diluidas:

$$\Pi = \frac{RT n_2}{V_{m,1}^* n_1} \approx RT \frac{n_2}{V} = c_2 RT$$

7. Solubilidad

7.1 Solubilidad ideal de sólidos

Consideremos una disolución saturada en equilibrio con el soluto sólido puro:



Debido a la condición de equilibrio entre fases:

$$\mu_2(\text{s}) = \mu_2(\text{saturada})$$

Y suponiendo la disolución ideal,

$$\mu_2(\text{sat}) = \mu_2^*(\ell) + RT \ln x_2(\text{sat}) \quad (\text{T y P ctes})$$

Ya que el sólido es el componente puro ($\mu_2(\text{s}) = \mu_2^*(\text{s})$):

$$\mu_2^*(\text{s}) = \mu_2^*(\ell) + RT \ln x_2(\text{sat}) \quad (\text{T y P ctes})$$

O bien,

$$\ln x_2(\text{sat}) = \frac{\mu_2^*(\text{s}) - \mu_2^*(\ell)}{RT} = \frac{-\Delta G_{\text{m}2,\text{fusión}}}{RT} \quad (\text{T y P ctes})$$

Derivando,

$$\left[\frac{\partial \ln x_2(\text{sat})}{\partial T} \right]_{\text{P}} = \frac{\Delta H_{\text{m}2,\text{fusión}}}{RT^2} \quad (\text{P cte})$$

E integrando,

$$\ln x_2(\text{sat}) = \frac{\Delta H_{\text{m}2,\text{fusión}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}} - \frac{1}{T} \right)$$

7.2 Solubilidad ideal de gases

Consideremos, análogamente, una disolución saturada de un gas en equilibrio con dicho gas:



Debido a la condición de equilibrio entre fases:

$$\mu_2^*(\text{g}) = \mu_2(\text{saturada})$$

Y suponiendo la disolución ideal,

$$\mu_2(\text{sat}) = \mu_2^*(\ell) + RT \ln x_2(\text{sat}) \quad (\text{T y P ctes})$$

Procediendo de la misma forma,

$$\ln x_2(\text{sat}) = \frac{\Delta H_{m,2,\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{eb}}} \right)$$

La solubilidad ideal de gases puede obtenerse como:

$$x_2 = \frac{f_2(\text{g})}{f_2^*(\ell)}$$

7.3 Solubilidad de gases y sólidos en disoluciones diluidas

Gases. La solubilidad del gas es proporcional a su presión parcial.

$$x_2 = k' p_2 = \frac{1}{k_{H,2}} p_2$$

Tomando como referencia la presión estándar:

$$x_2(\text{sat}, p_2 = 1 \text{ bar}) = \frac{1}{k_{H,2}}$$

Sólidos.
$$\ln x_2(\text{sat}) \approx \frac{\Delta H_{m,2}^\infty}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}} - \frac{1}{T} \right)$$

8. Coeficiente de reparto entre dos disolventes inmiscibles

En el equilibrio, el soluto está distribuido entre dos líquidos de similar solubilidad y debido a la condición de equilibrio entre fases:

$$\mu_2(\text{dion I}) = \mu_2(\text{dion II}) \quad (T \text{ y } P \text{ ctes})$$

Suponiendo las disoluciones suficientemente diluidas,

$$\mu_2^*(\text{dion I}) + RT \ln x_2(\text{dion I}) = \mu_2^*(\text{dion II}) + RT \ln x_2(\text{dion II}) \quad (T \text{ y } P \text{ ctes})$$

Reordenando,
$$RT \ln \frac{x_2(\text{dion I})}{x_2(\text{dion II})} = \mu_2^*(\text{dion II}) - \mu_2^*(\text{dion I})$$

Despejando,

$$\frac{x_2(\text{dion I})}{x_2(\text{dion II})} = \exp\left[\frac{\mu_2^{**}(\text{dion II}) - \mu_2^{**}(\text{dion I})}{RT}\right] = K_x$$

Coeficiente de reparto

Si las disoluciones son muy diluidas,

$$K_m = \frac{m_2(\text{dion I})}{m_2(\text{dion II})}$$

$$K_c = \frac{c_2(\text{dion I})}{c_2(\text{dion II})}$$