

Sistemas multifásicos y multicomponentes



Propiedades coligativas

Disminución de la presión de vapor

Descenso del punto de congelación

Aumento del punto de ebullición

Presión osmótica

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

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

α

β

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

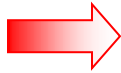
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sistemas multifásicos y multicomponentes

Propiedades coligativas



Disminución de la presión de vapor

Descenso del punto de congelación

Aumento del punto de ebullición

Presión osmótica

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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.

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

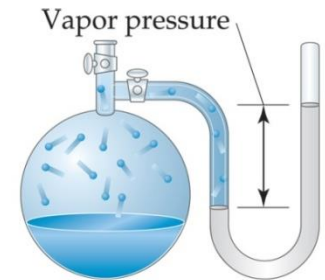
$$\mu_A^{0,liq}(P_A, T) + RT \ln a_A = \mu_A^{0,vap}(T) + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right)$$

Para el disolvente puro:

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

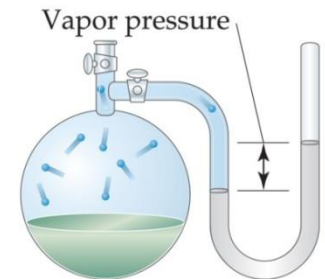
Puesto que:

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



Solvent alone

(a)



Solvent + solute

Cartagena99

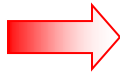
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Sistemas multifásicos y multicomponentes

Propiedades coligativas

Disminución de la presión de vapor



Descenso del punto de congelación

Aumento del punto de ebullición

Presión osmótica

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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:

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

www.cartagena99.com no se hace responsable de la información contenida en el presente documento en virtud al Artículo 17.1 de la Ley de Servicios de la Sociedad de la Información y de Comercio Electrónico, de 11 de julio de 2002, Si la información contenida en el documento es ilícita o lesiona bienes o derechos de un tercero háganoslo saber y será retirada.

Descenso del punto de congelación

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

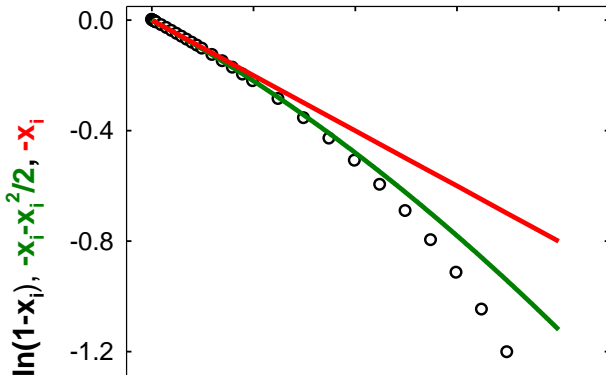
Si la disolución es suficientemente diluida, $\gamma_A \sim 1$ y $\ln a_A \sim \ln x_A = \ln (1-x_i)$

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

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

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

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



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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 $x_i \sim m_i M_A$,

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

Normal
Boiling

K_b

Normal
Freezing

K_f

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

Carbon tetrachloride, CCl₄ 76.8 5.02 -22.5 29.8

Chloroform, CHCl₃ 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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Aumento del punto de ebullición

Descenso crioscópico

Aumento ebulloscópico

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



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



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



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



$$-x_1 = \frac{\Delta H_{m,fus.A}}{RT_f^2} \Delta T_f \approx -\frac{\Delta H_{m,fus.A}}{R T_f^2} \Delta T_f$$

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



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



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



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



$$-x_1 = -\frac{\Delta H_{m,vap.A}}{RT_b^2} \Delta T_b \approx -\frac{\Delta H_{m,vap.A}}{R T_b^2} \Delta T_b$$

Integración para una disolución diluida

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

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

Sistemas multifásicos y multicomponentes

Propiedades coligativas

Disminución de la presión de vapor

Descenso del punto de congelación

Aumento del punto de ebullición



Presión osmótica

Cartagena99

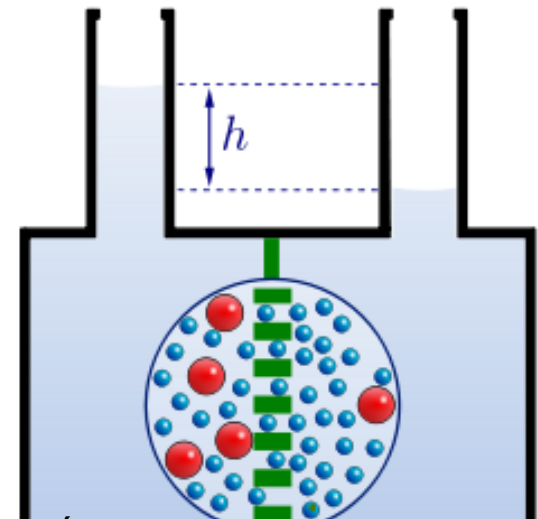
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

● 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:

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

$$V \approx n_A \cdot V_{m,A}$$

Sistemas multifásicos y multicomponentes

Propiedades coligativas

Disminución de la presión de vapor

Descenso del punto de congelación

Aumento del punto de ebullición

Presión osmótica

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

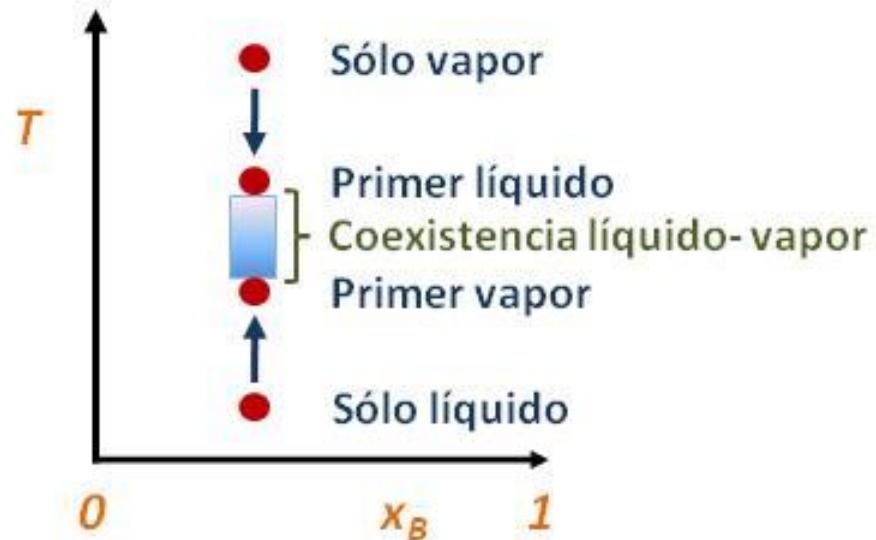
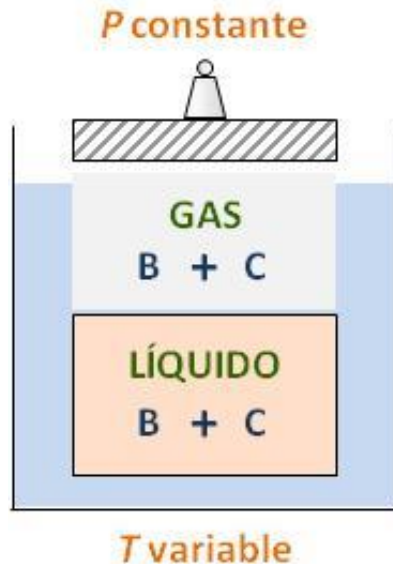
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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



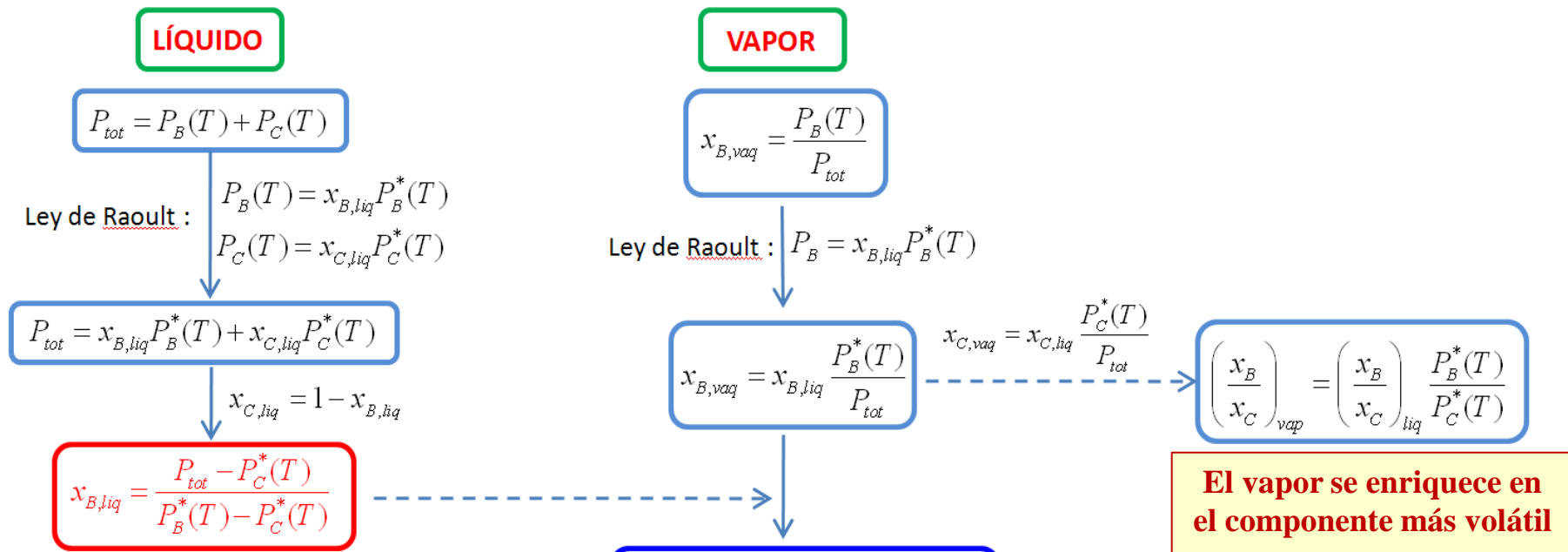
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Diagramas binarios líquido-vapor

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



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

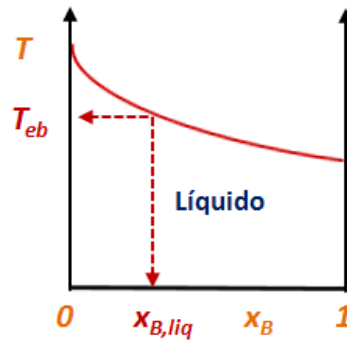
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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 $P_B^*(T_{eb})$, $P_C^*(T_{eb}) \rightarrow x_{B,liq} \rightarrow x_B$



Composición del líquido y del vapor en equilibrio

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

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

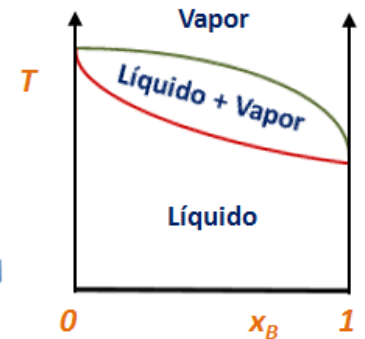
Curva de equilibrio del vapor

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

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



Diagrama binario líquido-vapor



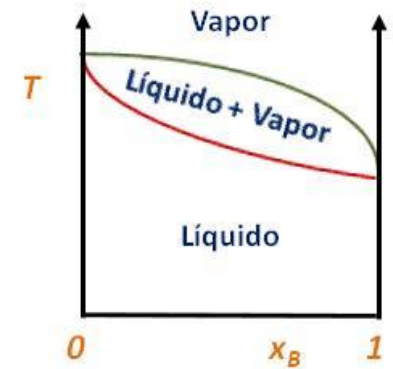
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

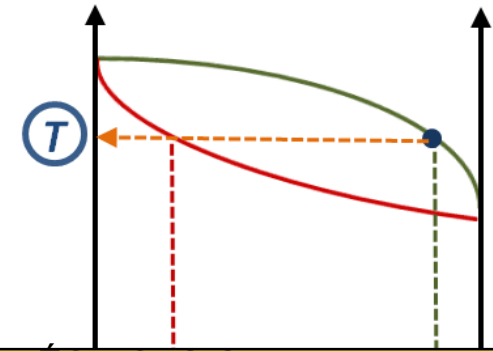
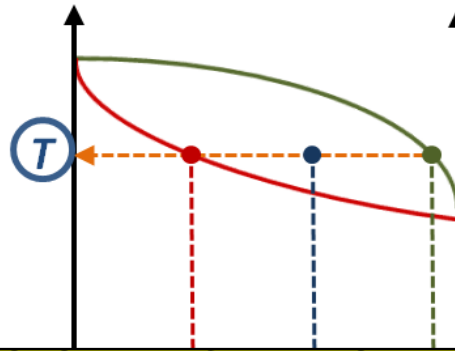
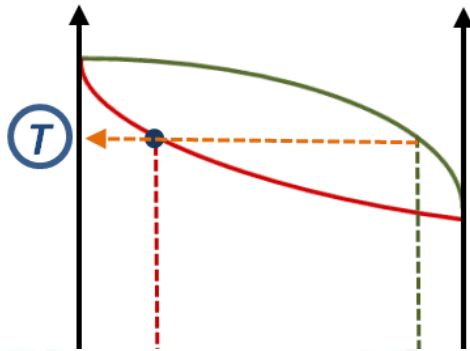
Cartagena99

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**



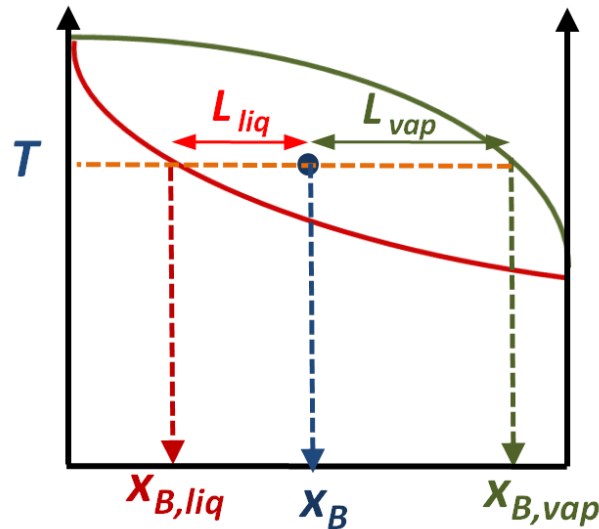
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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)**



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

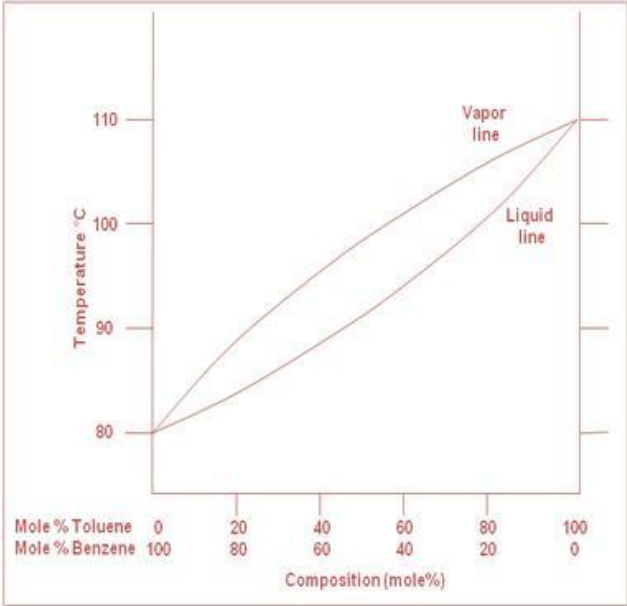
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

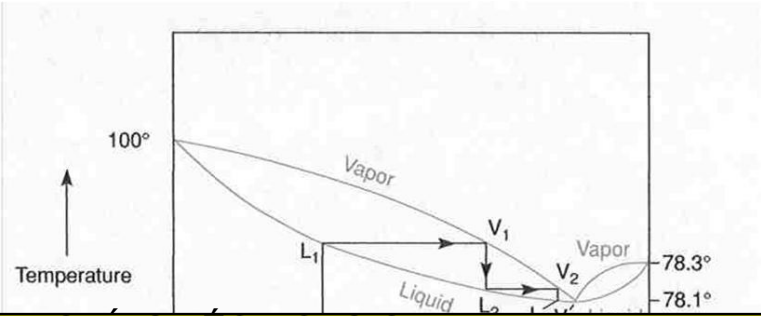
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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**



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

100% H₂O ← X % Ethanol → 95.6% 100% CH₃CH₂OH