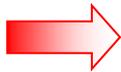


Sistemas multifásicos y multicomponentes



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.

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

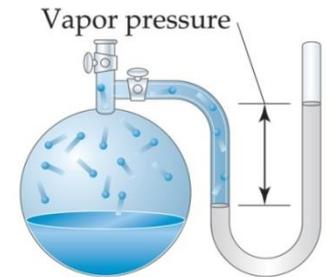
$$\mu_A^{0,liq}(P_A, T) + RT \ln a_A = \mu_A^{0,vap}(T) + RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right)$$

Para el disolvente puro:

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

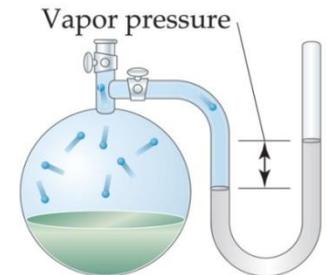
Puesto que:

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



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:

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



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

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

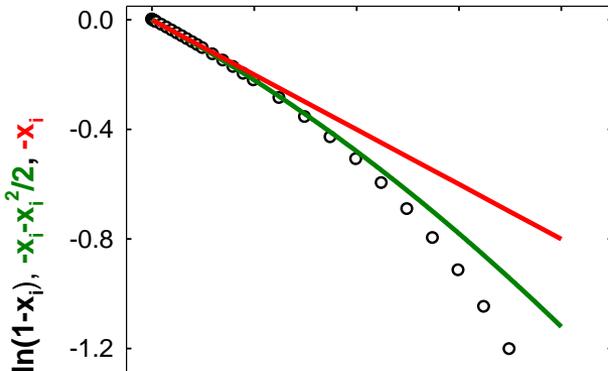
Si la disolución es suficientemente diluida, $\gamma_A \sim 1$ y $\ln a_A \sim \ln x_A = \ln (1-x_i)$

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

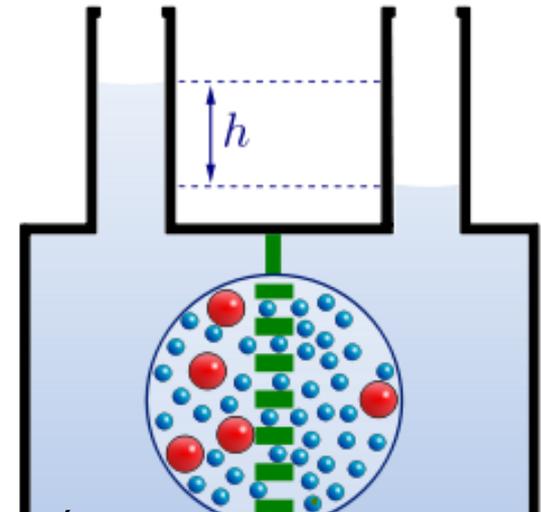
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

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

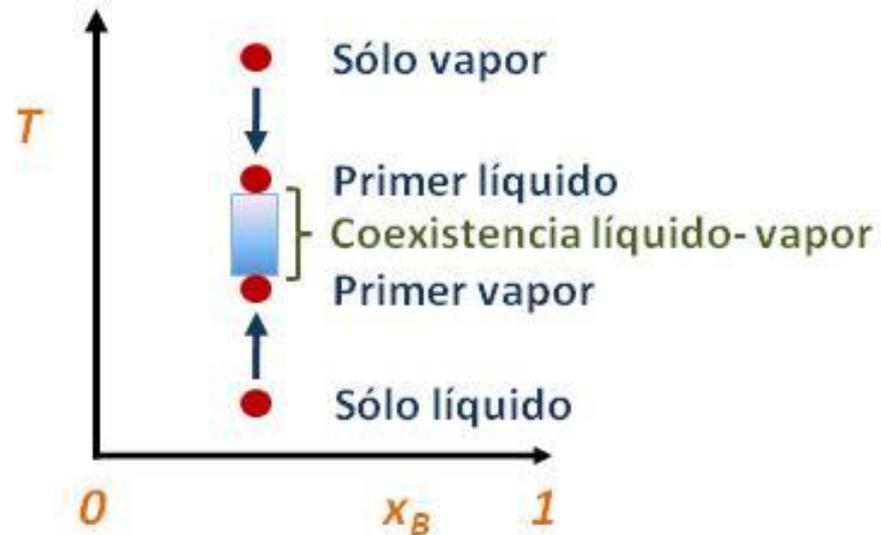
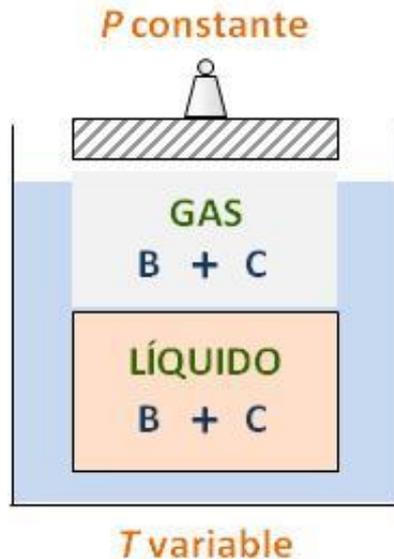
Cartagena99

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



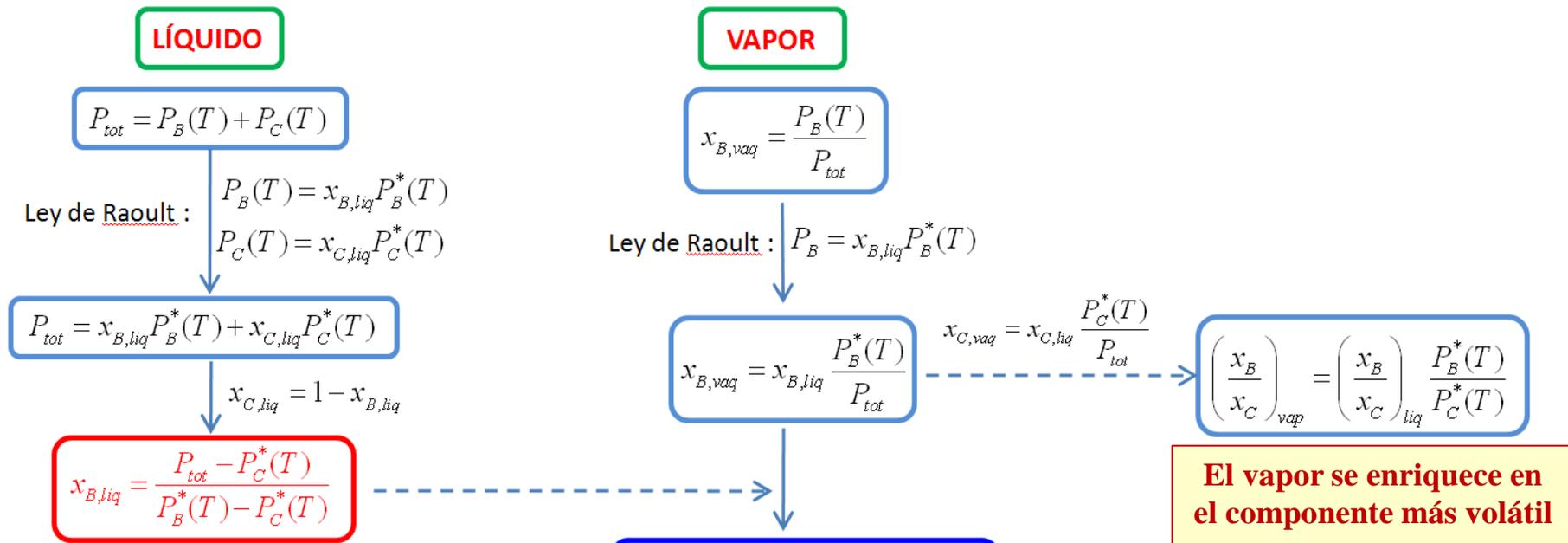
Cartagena99

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

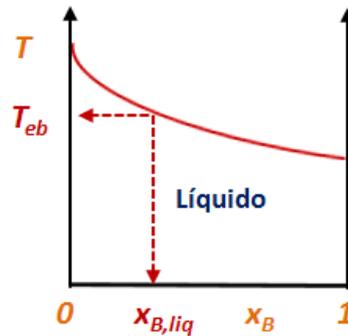
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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

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

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

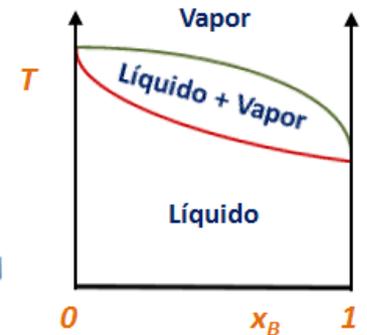
Curva de equilibrio del vapor

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



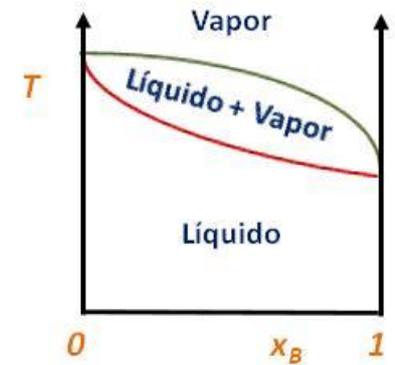
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

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

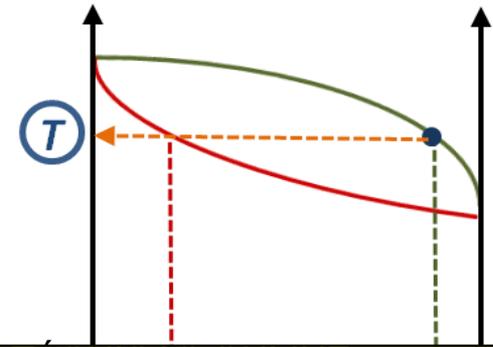
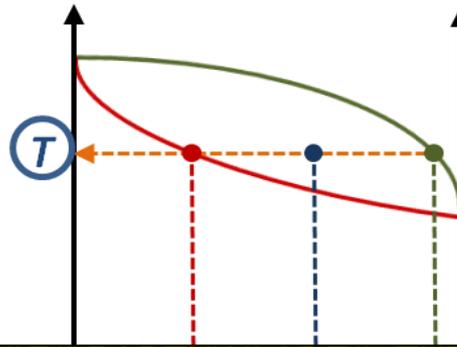
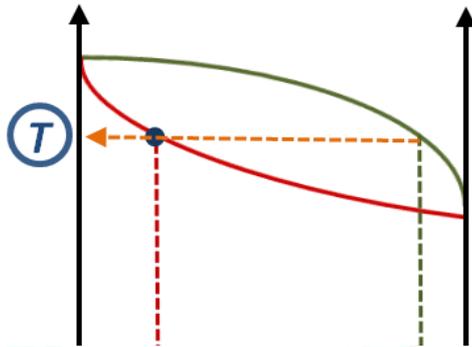
Cartagena99

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**



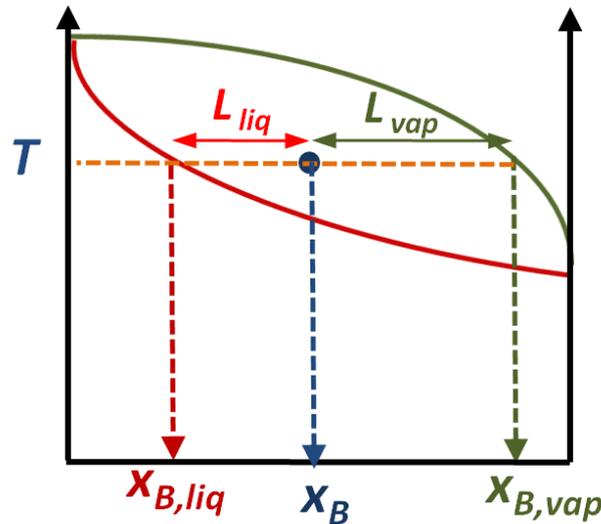
Cartagena99

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)**



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

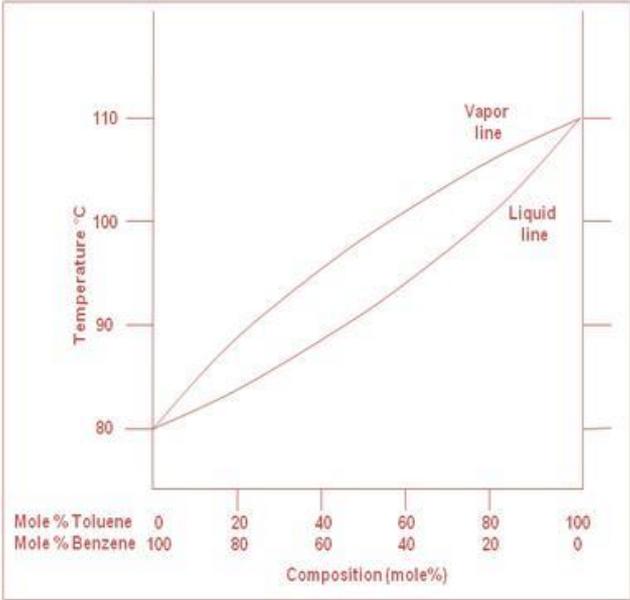
Cartagena99

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

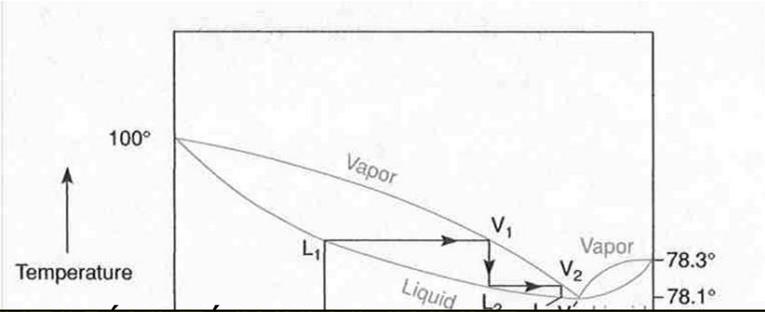
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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



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

100% H₂O X % Ethanol 95.6 100% CH₃CH₂OH