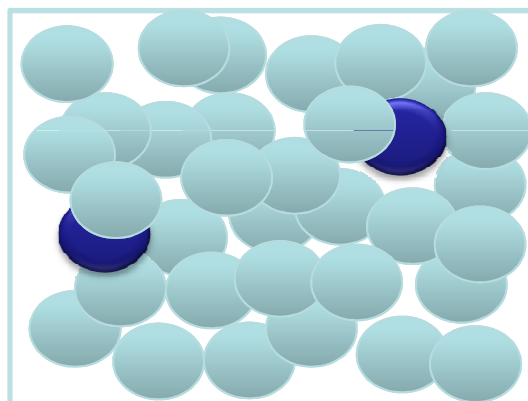




Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea



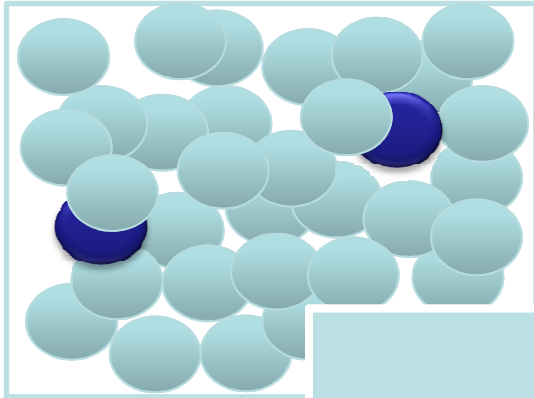
EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA



TEMA 2. Propiedades molares parciales

Jorge Bañuelos, Luis Lain, Leyre Pérez, Maria Nieves Sánchez Rayo, Alicia Torre, Miren Itziar Urrecha

Dpto Química Física



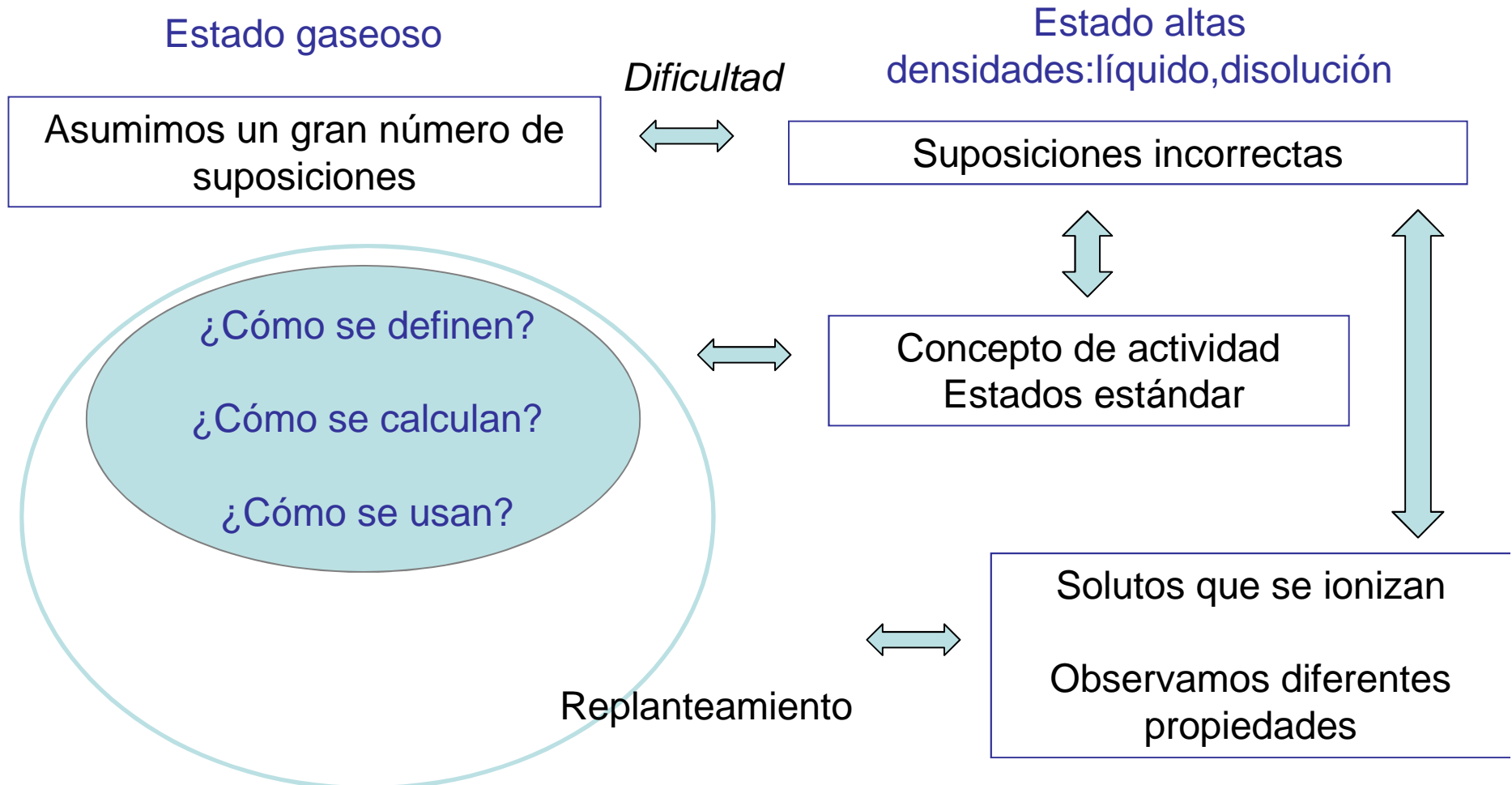
Fundamento teórico

- 1. Disoluciones**
- 2. Magnitudes molares parciales**
- 3. Magnitudes de mezcla en disoluciones ideales**
- 4. Determinación de volúmenes molares parciales**

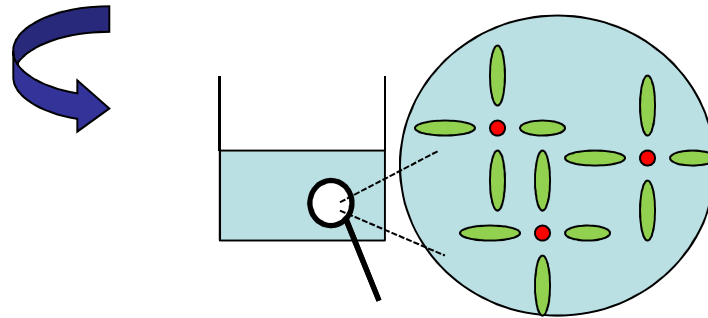
1. Disoluciones

La mayoría de los sistemas químicos y bioquímicos se encuentran en disolución

Comprensión de estos procesos \longleftrightarrow ¿Cómo se aplica la termodinámica en ellos ?



DISOLUCIÓN \equiv Mezcla homogénea, es decir, sistema con más de un componente en una sola fase (a nivel molecular)



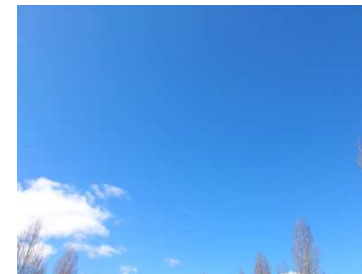
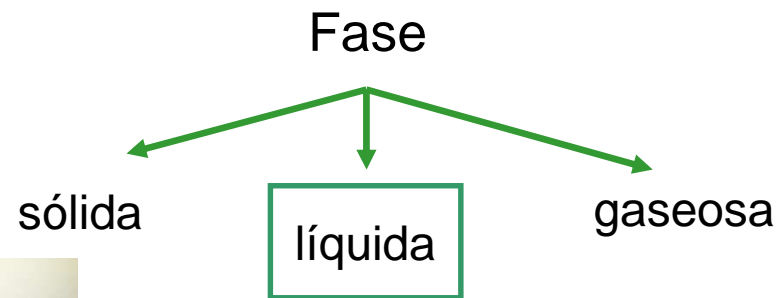
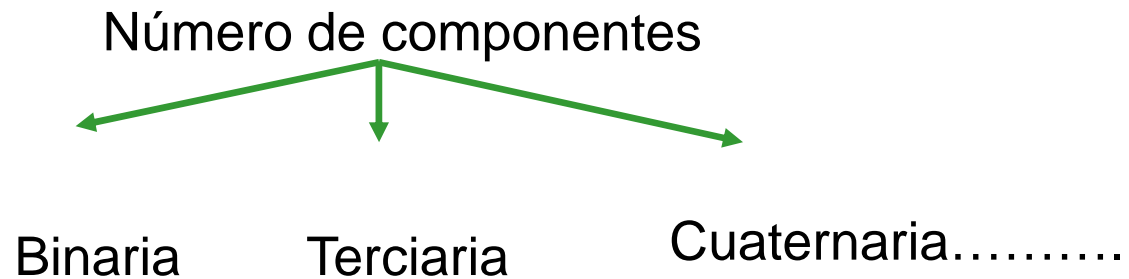
Diferenciar *disolución verdadera* dispersión coloidal

| | Tamaño Partícula | Propiedades Fcas |
|-----------------------------|------------------------------|--|
| Suspensión | $> 10^{-9}$ m | Turbias, Sedimentan, filtrables |
| Disolución Coloidal | $10^{-9} < T_p < 10^{-11}$ m | No transparentes, no sedimentan, atraviesan filtros, pero no membranas |
| Disolución verdadera | $< 10^{-11}$ m | Transparentes, atraviesan membranas |

Componentes

Soluto: Sustancia que se disuelve (menor cantidad)
Disolvente: Medio de disolución (mayor cantidad)

Clasificación



Ramon Fvelasquez.
Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported license
<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dingalanseajf.JPG>

1. Disoluciones

| <u>Ejemplos de disoluciones</u> | | Soluto | | |
|---------------------------------|---------|--|---|---|
| | | Gas | Líquido | Sólido |
| Disolvente | Gas | El oxígeno y otros gases en nitrógeno (aire) | El vapor de agua en el aire | La naftalina se sublima lentamente en el aire, entrando en solución |
| | Líquido | El dióxido de carbono en agua, formando agua carbonatada. Las burbujas visibles no son el gas disuelto, sino solamente una efervescencia. El gas disuelto en sí mismo no es visible en la solución | El etanol (alcohol común) en agua; varios hidrocarburos el uno con el otro (petróleo) | La sacarosa (azúcar de mesa) en agua; el cloruro de sodio (sal de mesa) en agua; oro en mercurio, formando una amalgama |
| | Sólido | El hidrógeno se disuelve en los metales; el platino ha sido estudiado como medio de almacenamiento. | El hexano en la cera de parafina; el mercurio en oro. | El acero y otras aleaciones metálicas |

Composición**Fracción molar, x_i**

$$X_i = \frac{n_i}{n_T}$$

$n_i = n^{\circ}$ moles especie i

$n_T = n^{\circ}$ moles \forall especies

Concentración molar, c_i

$$c_i = \frac{n_i}{V} \text{ (mol/l)}$$

V = volumen
disolución

Porcentaje en peso, %

$$\frac{W_B}{W} \times 100 \text{ (\%)}$$

$W_B =$ masa B

$W =$ masa disolución

Concentración en masa, ρ_i

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \text{ (g/l)}$$

$m_i =$ masa especie i

Molalidad, m_i

$$m_B = \frac{n_B}{w_A} = \frac{n_B}{n_A M_A} \text{ (mol/kg)}$$

$w_A =$ masa dte (kg)

$M_A =$ masa molar dte (kg/mol)

$n_B =$ moles soluto

TERMODINÁMICA

el estado



P, T

n_1, n_2, n_3, \dots

transformaciones termodinámicas

2. Magnitudes molares parciales

“Un estudiante de química trabajó el verano pasado en una fábrica de whisky. Un día hubo una avería en la planta, pero el whisky debía ser suministrado. Ante la presión del cliente, su superior, un hombre con pocos escrúpulos, le pidió que mezclara alcohol puro con agua (en una cierta proporción x_1) y le añadiera un poco de colorante.

Como estudiante de química no le pareció una tarea difícil. Tenía una tabla que recogía los volúmenes molares del alcohol y el agua puros (v_1^ y v_2^*) y conocía el volumen de la botella V .*

$$V = n_1 V_1^* + n_2 V_2^*$$

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

2 ecuaciones
2 incógnitas



**n_1 de alcohol y n_2 de
agua en cada botella**

*¡Un éxito más de la
termodinámica!*

*Al día siguiente su jefe estaba furioso. El cliente se había quejado, el whisky estaba perfecto, **pero las botellas no estaban llenas**.....”*

2. Magnitudes molares parciales

Supongamos que preparamos una disolución mezclando n_1, n_2, \dots, n_r (T y P ctes)

Cada **sustancia pura** tendrá sus volúmenes molares (a T y P): $\bar{V}_1^*, \bar{V}_2^*, \dots, \bar{V}_r^*$,

* Puro
 Molar

El volumen total de todos los componentes antes de la mezcla será:



$$V^* = n_1 \bar{V}_1^* + n_2 \bar{V}_2^* + \dots + n_r \bar{V}_r^*$$

MAGNITUD EXTENSIVA

V^*



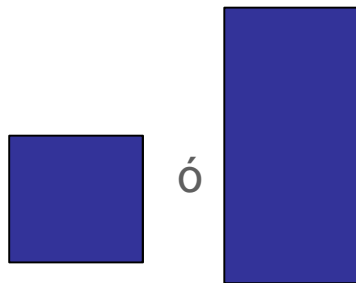
$$V^* = \sum_i n_i \bar{V}_i^*$$

Antes de mezclar:



V^*

Después de mezclar:



V

V



V = Volumen de la disolución

$$V \neq V^*$$

?

2. Magnitudes molares parciales

Un mol de agua \longrightarrow volumen molar 18 mL

Un mol de agua en etanol \Rightarrow volumen molar puede ser 14 mL

\bar{V}_{agua}^*

\bar{V}_{agua}

Volumen molar parcial

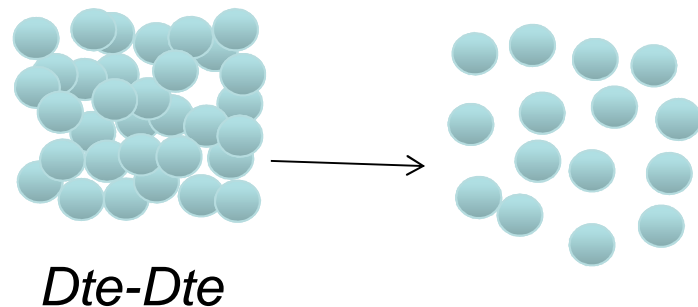
$$V \neq V^*$$

Diferencias entre las fuerzas intermoleculares

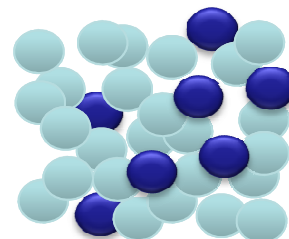
?

Diferencias entre el grado de empaquetamiento (tamaño y forma diferente)

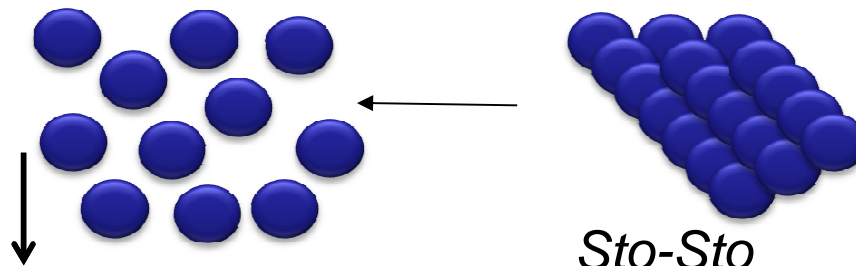
Dte



Disolución



Sto

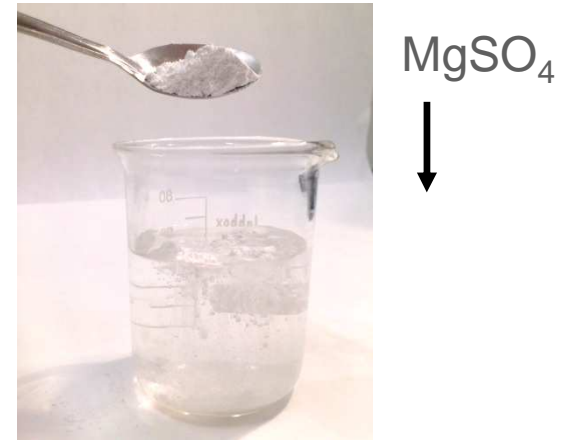


Sto-Dte

2. Magnitudes molares parciales

\bar{V}_{agua}^* Siempre > 0

\bar{V}_{agua}
Puede ser > 0
Puede ser $= 0$
Puede ser < 0



$\text{MgSO}_{4\text{en}}$ disoluciones muy diluidas

$$\bar{V}_{\text{ur}} = -1.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Intuitivamente

❖ Interacciones repulsivas

$$\Delta V_{\text{mez}} > 0$$

❖ Interacciones atractivas

$$\Delta V_{\text{mez}} < 0$$

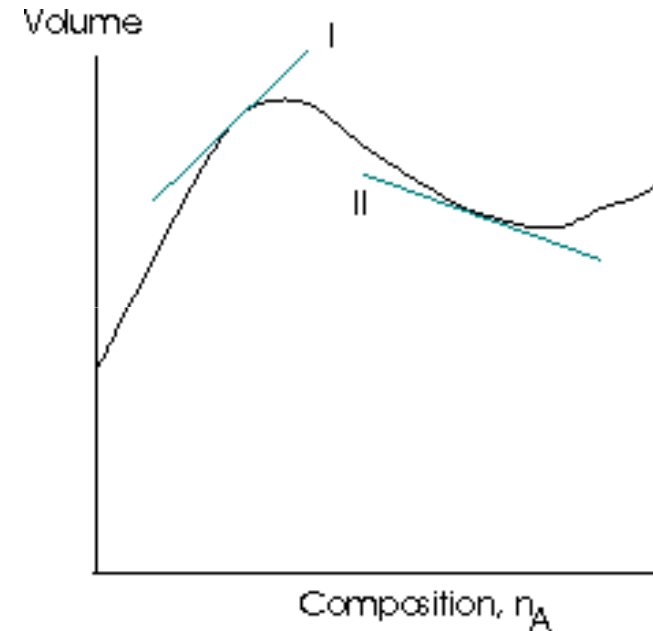
2. Magnitudes molares parciales

VOLUMEN MOLAR PARCIAL del componente i en la disolución, \bar{V}_i

Se define como el cambio que se produce en el volumen de la disolución al variar los moles de la sustancia i en dicha disolución:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Velocidad de cambio del volumen de una disolución con respecto a n_i (T , P y n_j ctes)



Indica cómo responde el volumen total de la disolución a la adición de i a P , T constantes y moles del resto de componentes constantes

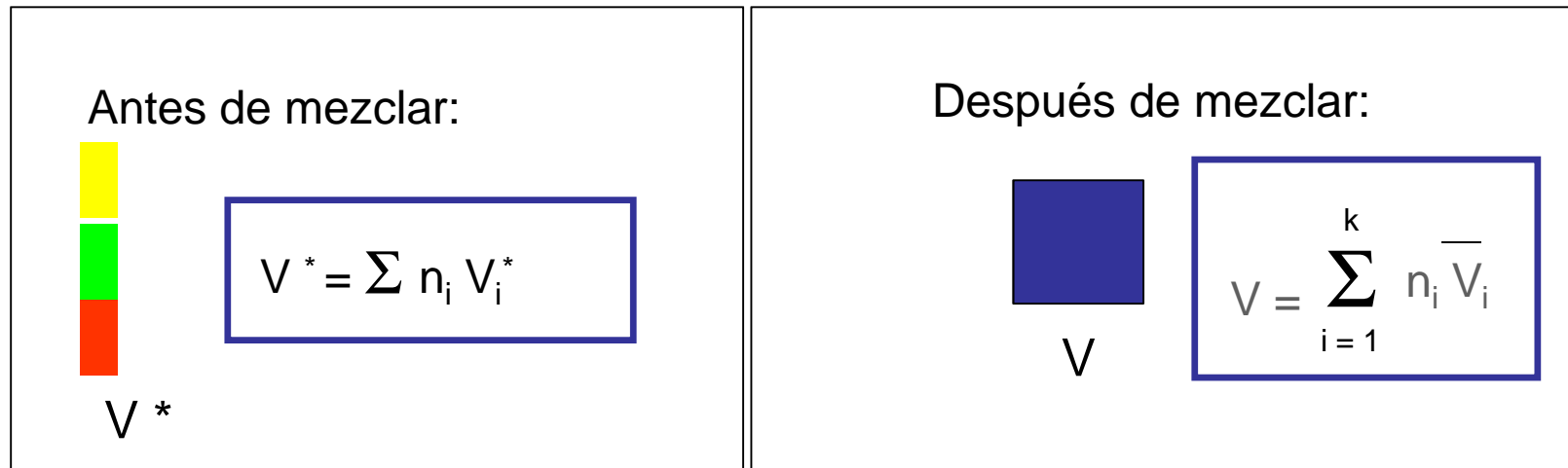
2. Magnitudes molares parciales

¿ Cómo relacionar \bar{V}_i con V ?



$$V = \sum_{i=1}^k n_i \bar{V}_i$$

Volumen de la disolución



Cambio de volumen
 $V \neq V^*$

Cambio de volumen al mezclar 2 componentes puros para formar una disolución.

$$\Delta V_{\text{mez}} = V - V^* \quad (T, P, n_j \text{ ctes})$$

MAGNITUDES DE MEZCLA

2. Magnitudes molares parciales

Otras magnitudes molares parciales

Mismo planteamiento para cualquier magnitud extensiva Y , e.d.:

$$Y^* = \sum n_i Y_i^*$$

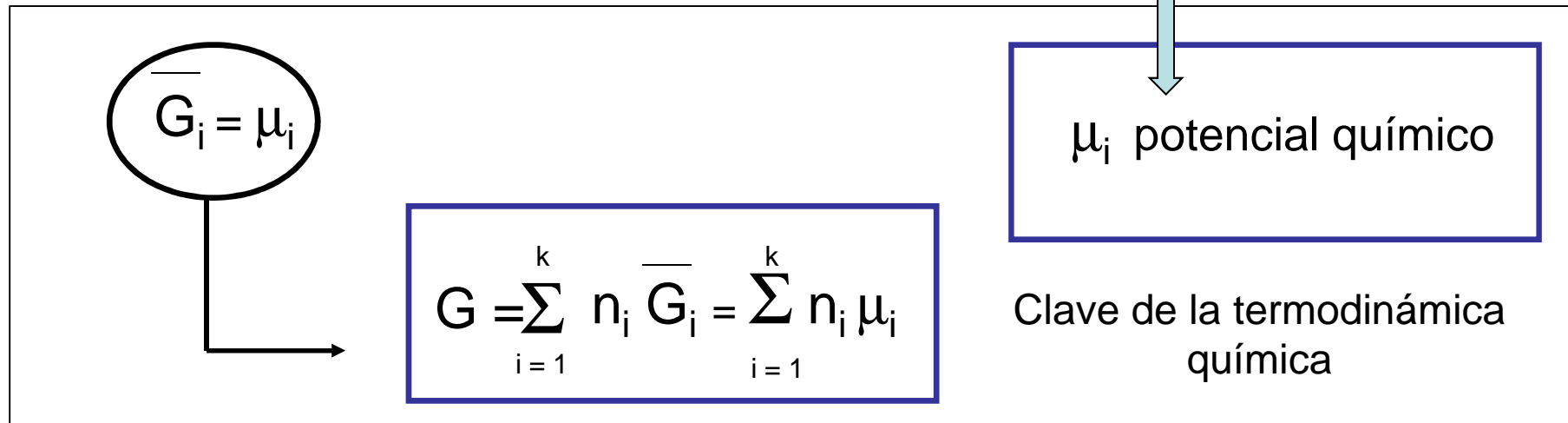
$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad Y = \sum_{i=1}^k n_i \bar{Y}_i$$

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

.....



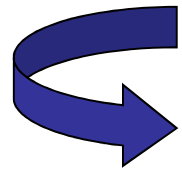
2. Magnitudes molares parciales

“Todo fluye nada permanece” Heráclito

μ_i potencial químico

Cómo cambia G al cambiar infinitesimalmente n_i
Concepto más productivo de la dinámica de la materia

Entendido como tendencia de una sustancia a CAMBIAR:

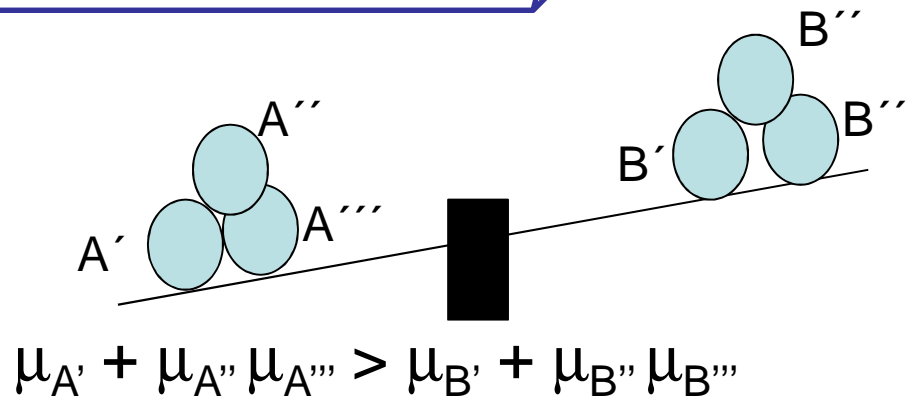


Tendencia: no necesariamente sucederá

- Transformarse en otro estado
- Redistribuirse espacialmente
- Reaccionar con otra sustancias

- determina el equilibrio
- determina espontaneidad proceso
- resto de propiedades molares parciales y propiedades termodinámicas de la disolución

A \longrightarrow B



3. Magnitudes de mezcla y comportamiento ideal de la disolución

Magnitudes de mezcla: $\Delta V_{mez} = V - V^* \quad (T, P \text{ ctes})$

Otras magnitudes de mezcla distintas a ΔV_{mez} :

Otras magnitudes de mezcla:
(T, P ctes)

$$\Delta H_{mez} = H - H^*$$

$$\Delta S_{mez} = S - S^*$$

$$\Delta G_{mez} = G - G^*$$

$V, H, G, S \equiv \text{prop. disolución}$

$V^*, H^*, G^*, S^* \equiv \text{prop. componentes}$

puros sin mezclar

$$\Delta G_{mez} = G - G^* = \sum_i n_i (\bar{G}_i - \bar{G}_i^*)$$

3. Magnitudes de mezcla y comportamiento ideal de la disolución

Teniendo en cuenta que:

$$dU = TdS - PdV \quad (1)$$

$$H = U + PV \quad (2)$$

$$A = U - TS \quad (3)$$

$$G = H - TS \quad (4)$$

$$C_v = (\delta U / \delta T)_v \quad (5)$$

$$C_p = (\delta H / \delta T)_p \quad (6)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (7)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (8)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (9)$$

$$dU = TdS - PdV \quad (1)$$

Ecuaciones de Gibbs

“Quien se aprende una fórmula se halla a merced de su memoria, pero aquel que domina un principio puede mantener su cabeza libre de fórmulas” J. C. Maxwell

3. Magnitudes de mezcla y comportamiento ideal de la disolución

Otras magnitudes de mezcla distintas a ΔV_{mez} :

Otras magnitudes de mezcla:
(T, P ctes)

$V, H, G, S \equiv \text{prop. disolución}$
 $V^*, H^*, G^*, S^* \equiv \text{prop. componentes}$
puros sin mezclar

$$\Delta H_{mez} = H - H^*$$

$$\Delta S_{mez} = S - S^*$$

$$\Delta G_{mez} = G - G^*$$

$$\Delta G_{mez} = G - G^* = \sum_i n_i (\bar{G}_i - \bar{G}_i^*)$$

$$\Delta G_{mez} = \Delta H_{mez} - T \Delta S_{mez} \quad \text{a T y P ctes.}$$

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

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

$$\left(\frac{\partial G_{mez}}{\partial P} \right)_{T, n_j} = \Delta V_{mez}$$

$$\left(\frac{\partial G_{mez}}{\partial T} \right)_{P, n_j} = -\Delta S_{mez}$$

3. Magnitudes de mezcla y comportamiento ideal de la disolución

Comportamiento de las disoluciones

Gases



Gases ideales
Gases reales

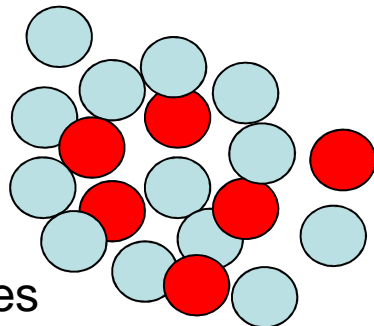
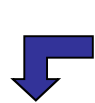
Existe un modelo

- ❖ Ejemplo simple describe comportamiento
- ❖ Punto de partida y referencia para estudio gases reales

- 1) $PV = nRT$
- 2) Descripción molecular:
 - Moléculas puntuales (V despreciable).
 - No interacciones.

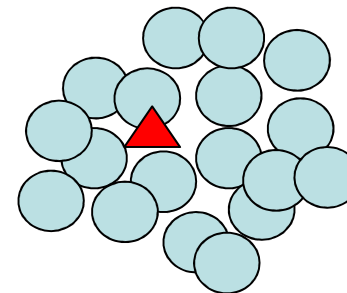
¿Por qué no un modelo similar para las disoluciones?

Disolución ideal



Sí hay interacciones

Cómo se desvía una disolución de

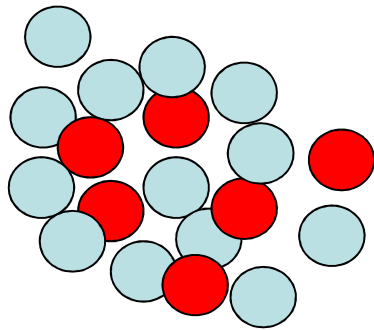


Disolución diluida ideal

3. Magnitudes de mezcla y comportamiento ideal de la disolución

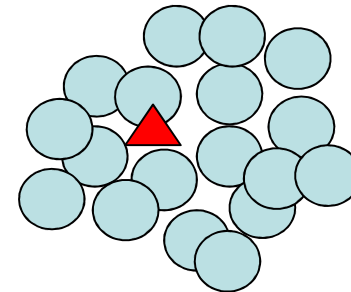
Si una disolución es ideal los potenciales químicos de todos los componentes de la disolución cumplen la siguiente ecuación para todas las composiciones en el intervalo de P y T.

Definición termodinámica de disolución ideal:



Ideal para soluto
Ideal para disolvente

$$\mu_i = \mu_i^\circ (T,P) + RT \ln x_i$$

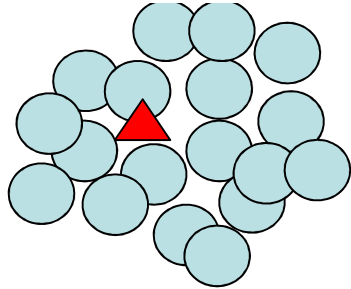


En una disolución diluida el
DISOLVENTE se aproxima al
comportamiento ideal

Estado estándar ($^\circ$): Liquido i PURO a T y P

$$\mu_i^\circ = \mu_i^* (T,P)$$

3. Magnitudes de mezcla y comportamiento ideal de la disolución



Etanol-Agua



$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

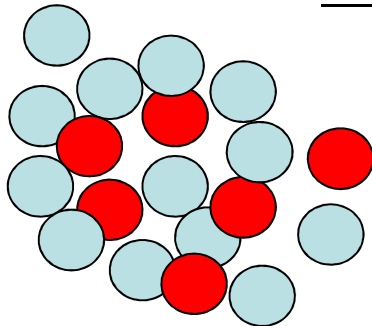
Disolución diluida ideal DISOLVENTE



$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$$

Disolución diluida ideal SOLUTO

Sólo en condiciones diluidas



Benceno-tolueno



$$\mu_i = \mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i$$



Disolución ideal para
soluto y disolvente

A cualquier dilución

3. Magnitudes de mezcla y comportamiento ideal de la disolución

MAGNITUDES DE MEZCLA

Empleando la definición de μ

$$\Rightarrow \mu_i = \mu_i^*(T,P) + RT \ln x_i$$

$$\Delta G_{mez} = G - G^* = \sum n_i \mu_i - \sum n_i \mu_i^* = \sum n_i (\mu_i - \mu_i^*) = RT \sum n_i \ln x_i$$

$$0 < x_i < 1 \longrightarrow \Delta G_{mez} < 0$$

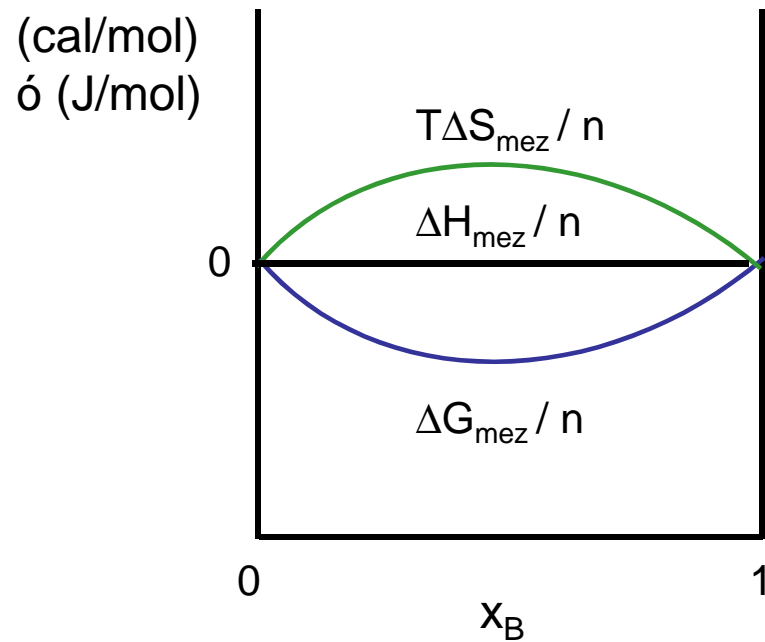
$$\square \Delta V_{mez} = \left(\frac{\partial G_{mez}}{\partial P} \right)_{T, n_j} = 0$$

$$\square \Delta S_{mez} = - \left(\frac{\partial G_{mez}}{\partial T} \right)_{P, n_j} = - R \sum_i n_i \ln x_i$$
$$0 < x_i < 1 \longrightarrow \Delta S_{mez} > 0$$

$$\square \Delta H_{mez} = \Delta G_{mez} + T \Delta S_{mez} = 0$$

$$\square \Delta U_{mez} = \Delta H_{mez} - P \Delta V_{mez} = 0$$

3. Magnitudes de mezcla y comportamiento ideal de la disolución



Magnitudes de mezcla para una dlón. ideal de dos componentes.

$$\Delta G_{mez} = RT \sum_i n_i \ln x_i < 0$$

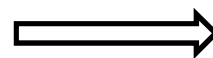
$$\Delta S_{mez} = -R \sum_i n_i \ln x_i > 0$$

$$\Delta V_{mez} = 0$$

$$\Delta H_{mez} = 0$$

$$\Delta U_{mez} = 0$$

Proceso de mezcla de disolución
IDEAL



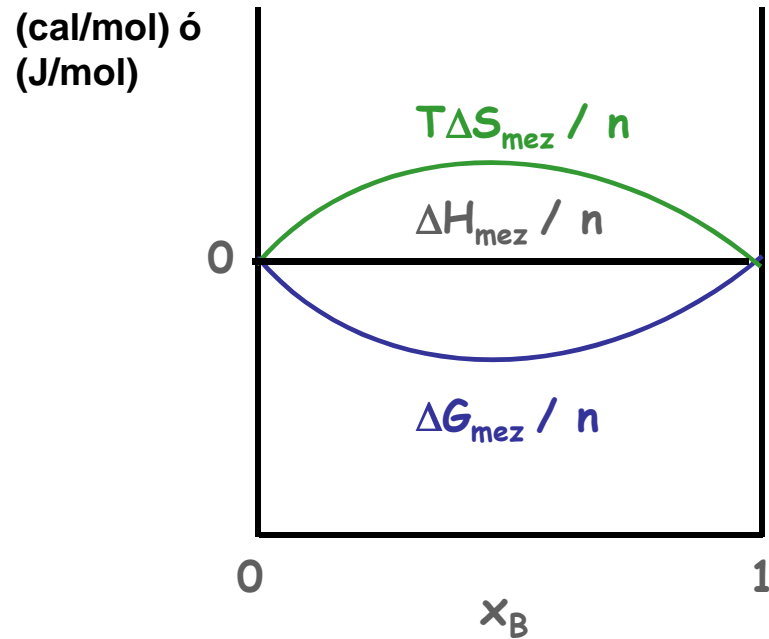
Fuerza impulsora es el
aumento de entropía

$$\Delta G_{mez} < 0$$

$$\Delta S_{mez} > 0$$

disolución IDEAL SOLUBLES
PARA TODA T

3. Magnitudes de mezcla y comportamiento ideal de la disolución



Magnitudes de mezcla para una disolución ideal de dos componentes.

$$\Delta G_{mez} = RT \sum_i n_i \ln x_i$$

$$\Delta S_{mez} = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

$$\Delta V_{mez} = 0$$

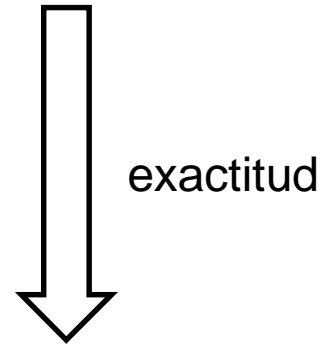
$$\Delta H_{mez} = 0$$

$$\Delta U_{mez} = 0$$

4. Determinación de volúmenes molares parciales

Sistema de 2 componentes A y B

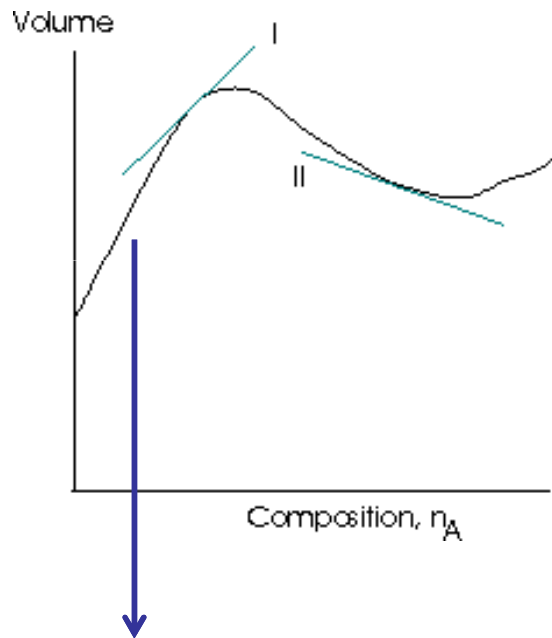
- 1) Método de la pendiente
- 2) Método de la ordenada
- 3) Método de los volúmenes de mezcla



4. Determinación de volúmenes molares parciales

1) Método de la pendiente

- Preparar varias disoluciones de A en B: n_A fijo y n_B variable.
- Medir sus volúmenes
- Representar V vs. n_B .



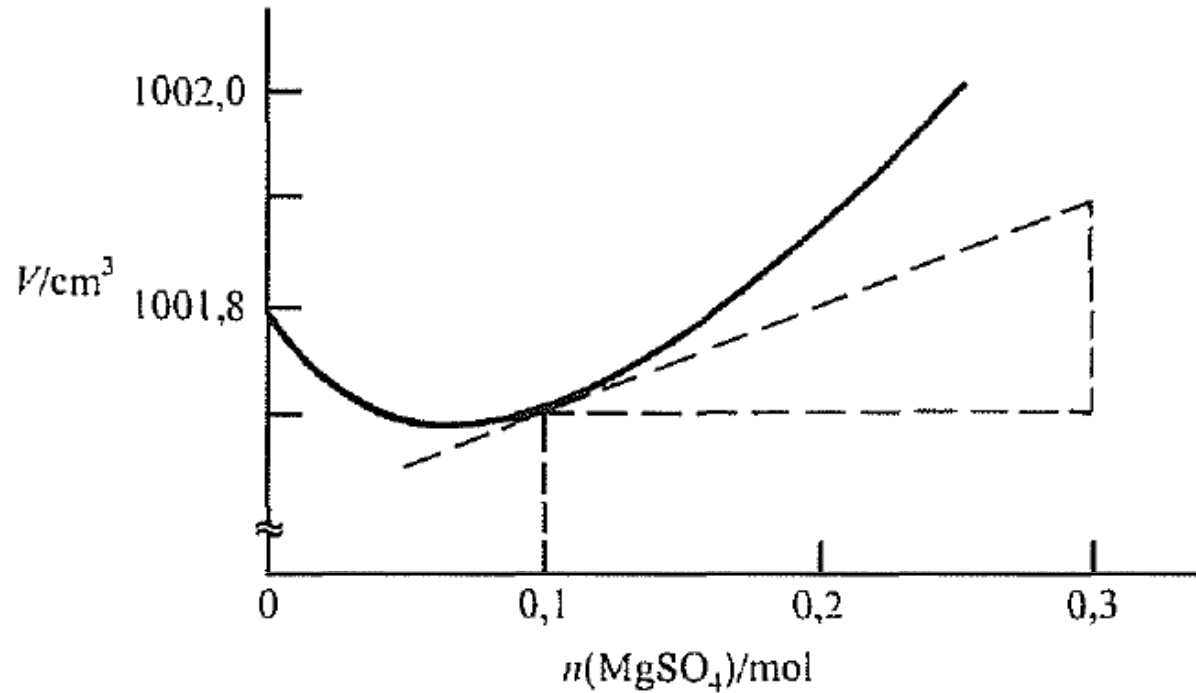
$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

1) Ajuste polinómico

$$V = 1002,93 + 54,6664 n_A - 0,36394 n_A^2 + 0,028256 n_A^3$$

$$\frac{dV}{dn_A} \longrightarrow \bar{V}_i$$

4. Determinación de volúmenes molares parciales



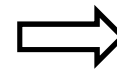
2) Medir la pendiente

$$\text{Pendiente} = \frac{(1001,90 - 1001,70) \text{ cm}^3}{(0,30 - 0,10) \text{ mol}}$$

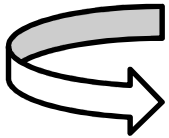
$$= 1,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Para cada composición requerida:

Calcular la pendiente de la curva en ese punto



$$\bar{V}_B$$



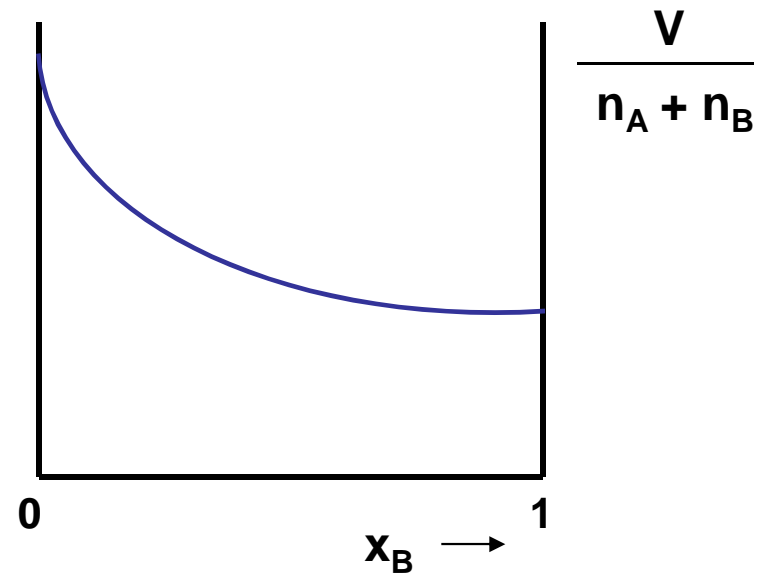
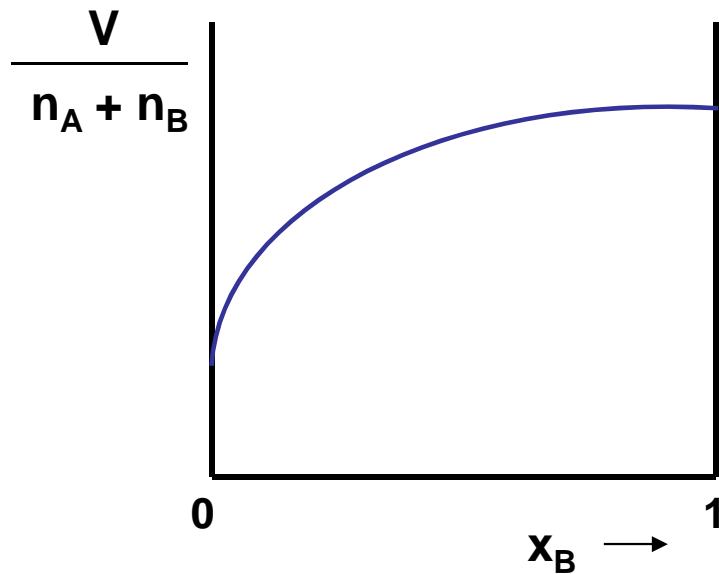
$$V = \sum_{i=1}^k n_i \bar{V}_i$$

$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

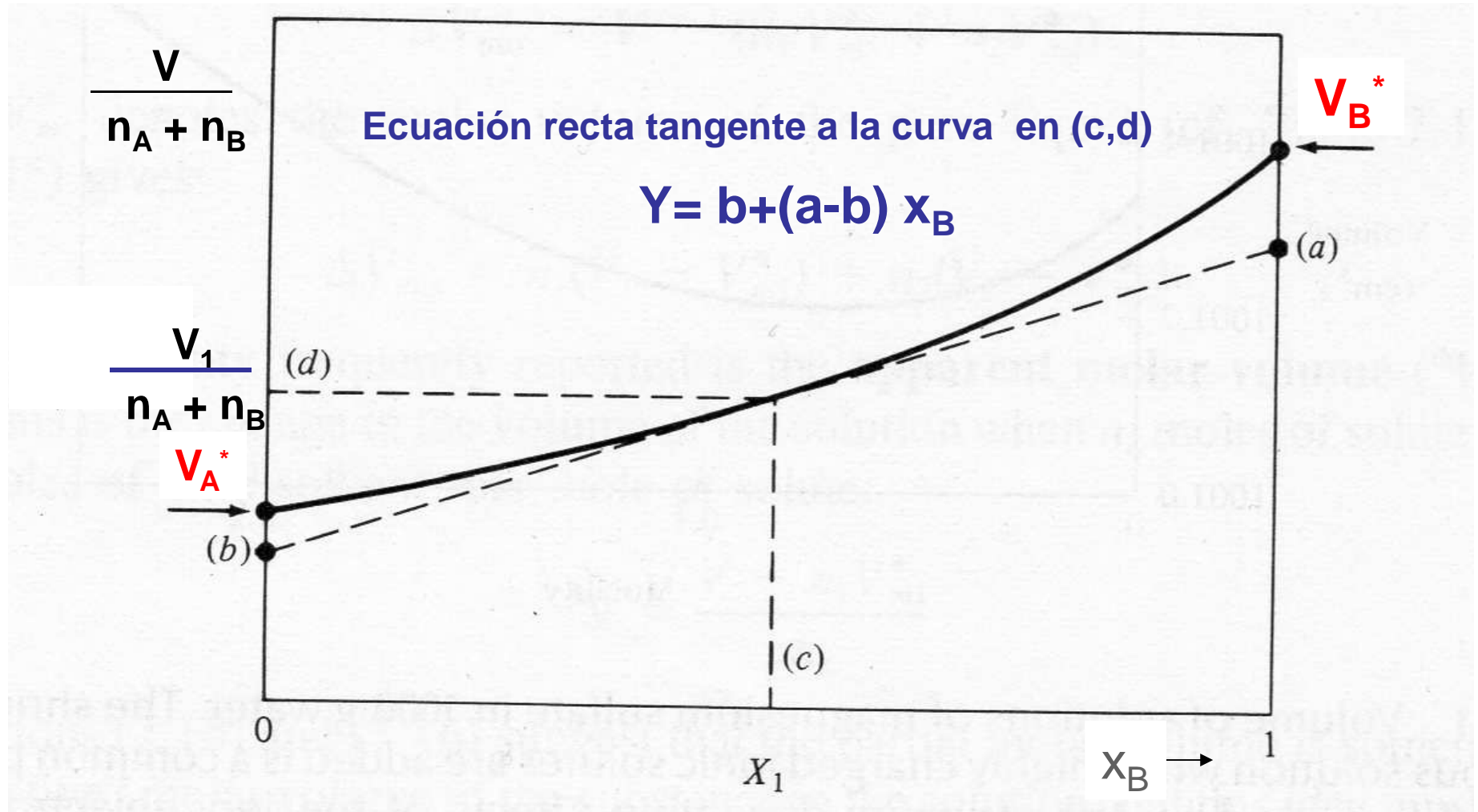
4. Determinación de volúmenes molares parciales

2) Método de la ordenada

- Preparar varias disoluciones de B en A, con distinta x_B
- Medir sus volúmenes
- Representar $V / (n_A + n_B)$ vs. x_B .



4. Determinación de volúmenes molares parciales



Justo en el punto (c,d):
$$\frac{V_1}{n_A + n_B} = b + (a-b) X_1 = aX_1 + b(1-X_1) = a X_1 + bX_2$$

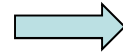
4. Determinación de volúmenes molares parciales

$$V = \sum_{i=1}^k n_i \bar{V}_i$$



$$V = n_A \bar{V}_A + n_B \bar{V}_B$$

$$\frac{V_1}{n_A + n_B} = a X_1 + b X_2$$



$$\frac{V}{n_A + n_B} = x_A \bar{V}_A + x_B \bar{V}_B$$

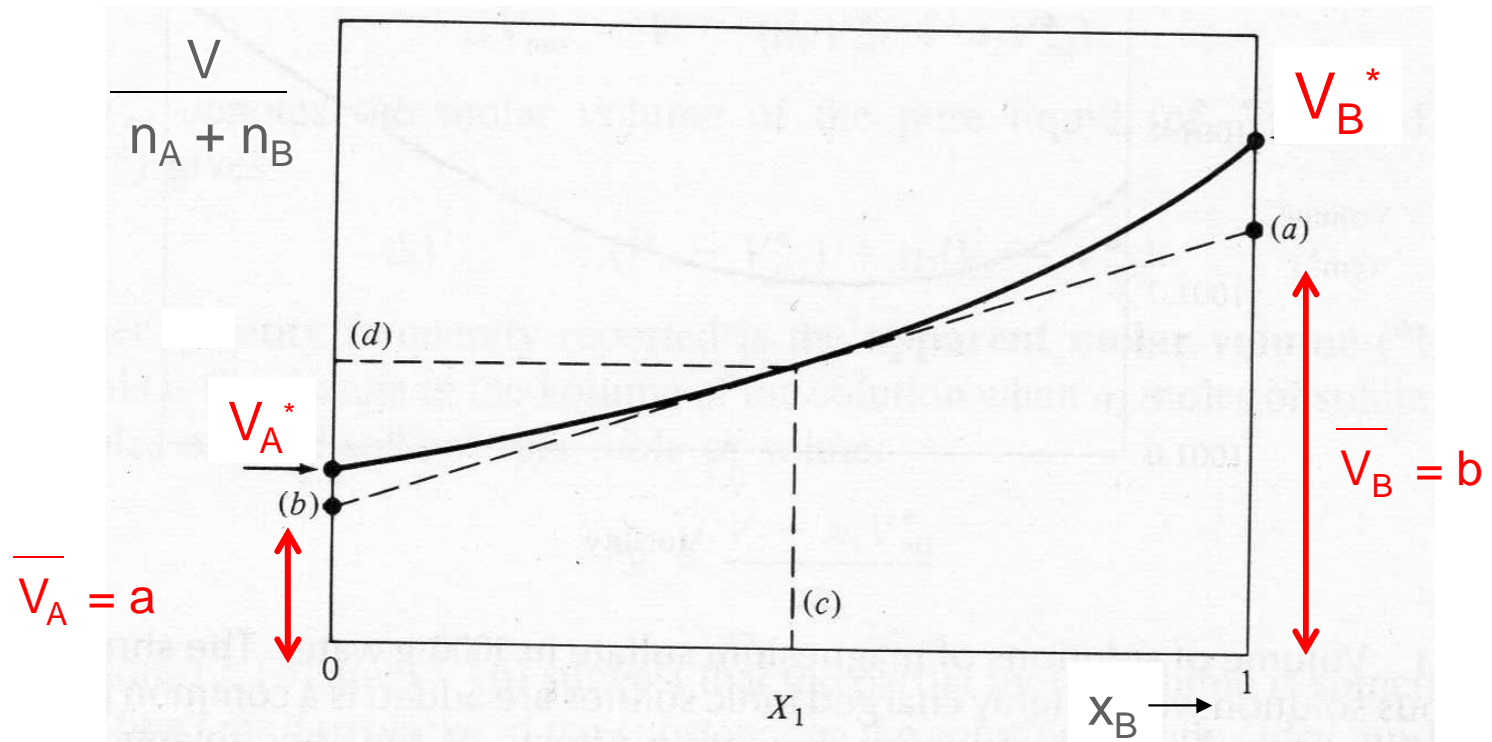
4. Determinación de volúmenes molares parciales

$$\frac{V_1}{n_A + n_B} = a X_1 + b X_2$$

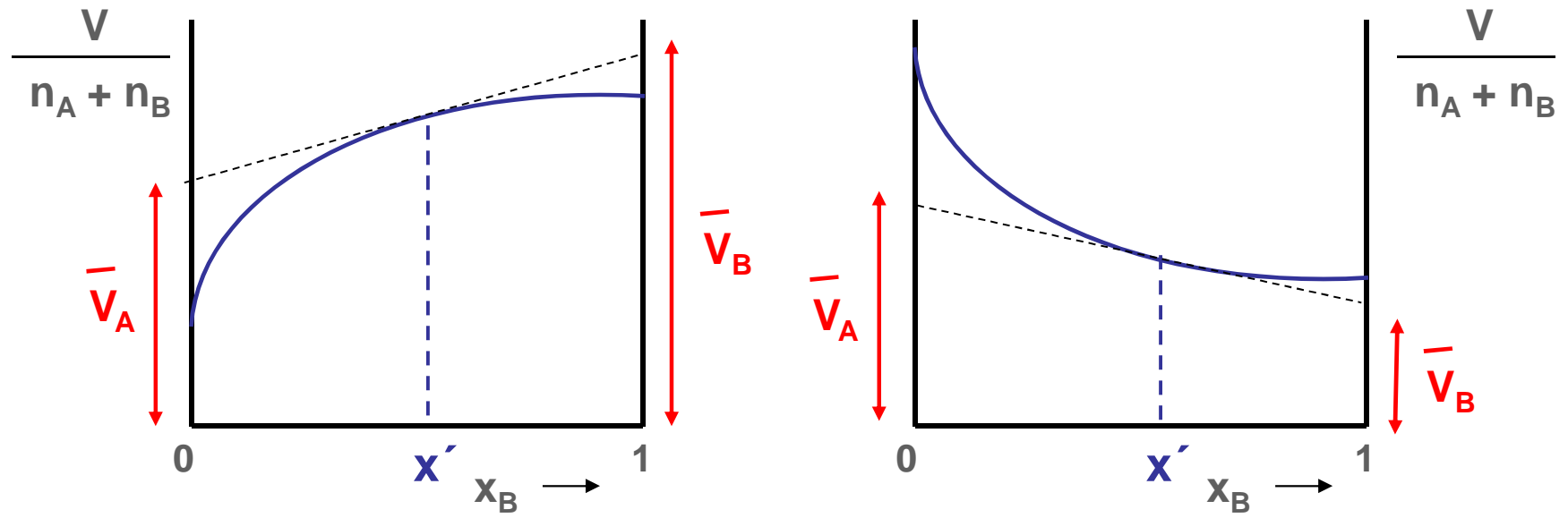
↕

$$\frac{V}{n_A + n_B} = \bar{V}_A X_A + \bar{V}_B X_B$$

$$\bar{V}_A = a \quad \bar{V}_B = b$$



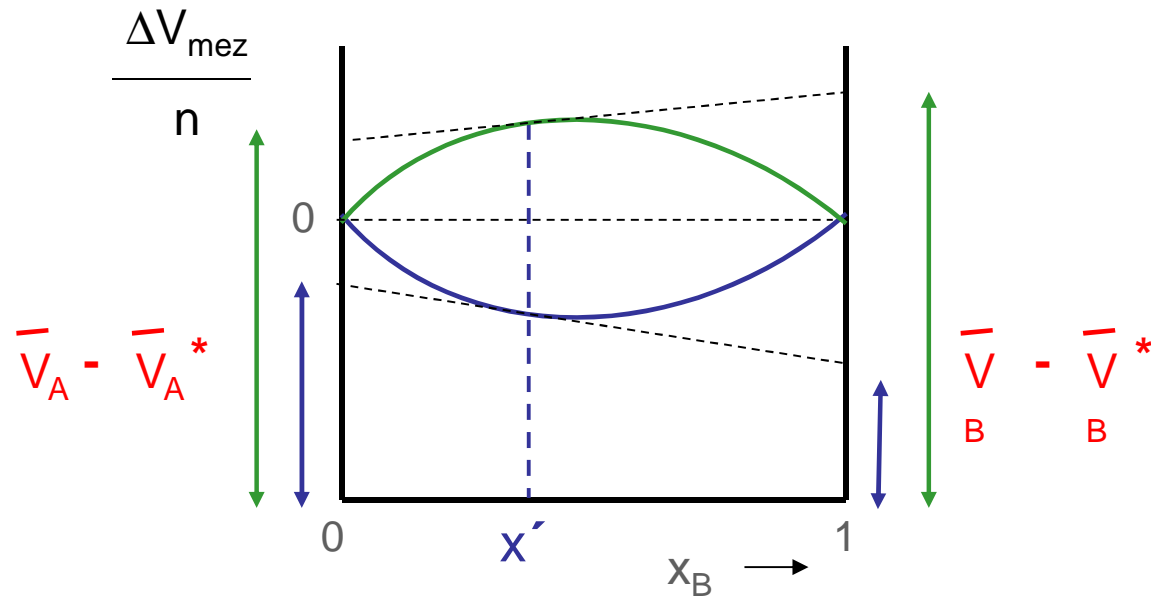
4. Determinación de volúmenes molares parciales



4. Determinación de volúmenes molares parciales

3) Método de volúmenes de mezcla (si se dispone de valores de ΔV_{mez})

- Representar $(\Delta V_{mez} / n)$ vs. x_B



Exige conocer también V^*