

Tema 6. Sistemas dispersos. Termodinámica de las disoluciones de comportamiento ideal y no ideal; disoluciones de no electrolitos; disoluciones de electrolitos

Tema 6A. Disoluciones

Javier Izquierdo Pérez

Departamento de Química, Unidad Departamental de Química Física

Despacho 3 – jizquier@ull.edu.es

Bibliografía

1. CASTELLAN, G.W. Physical Chemistry, 3rd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Menlo Park, California, USA, 1983.



1. Disoluciones.
 1. Clasificación de las disoluciones.
 2. Concentración de una disolución.
 3. Potencial químico de soluto y disolvente
 4. Disoluciones ideales vs. reales y de electrolitos.
2. Diagrama de fases disolvente líquido + soluto sólido.
 1. Solubilidad.
 2. Sistema global y fases del sistema.
 3. Efecto de la temperatura.
3. Diagramas de fases disoluciones líquido-líquido.
4. Equilibrio de transferencia de soluto entre fases.
5. Disolución de gases en líquidos.

Tema 6A. Disoluciones

1. Disoluciones

DISOLUCIÓN: Mezcla homogénea

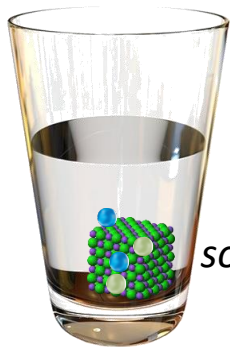
De un **Soluto:**

- Normalmente en menor proporción

En un **Disolvente:**

- Normalmente en mayor proporción
- Determina el estado de agregación

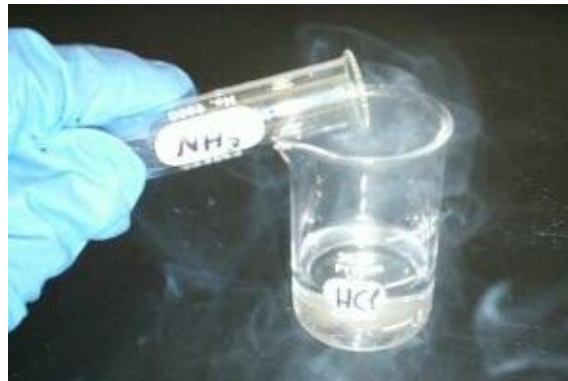
Sólido disuelto en **líquido**



NaCl:
máximo
soluble 35 g /
100 mL

azúcar: máximo soluble
204 g / 100 g de agua

Gas disuelto en **líquido**



HCl: máximo soluble 38 g / 100 mL

HF: máximo soluble 70 g / 100 mL

Etanol disuelto en **agua**



Miscibles en todas
proporciones

El **estado de agregación** de la disolución sigue siendo **líquido**, determinado por el agua. Por eso el **agua** sigue siendo el **disolvente** aunque esté en menor proporción

Criterio arbitrario
(el disolvente no
está definido) ₃

Tema 6A. Disoluciones

1.1 Clasificación de las disoluciones

Maneras de clasificar disoluciones

Según número de componentes

- Binarias: 2 componentes.
- Ternarias
Un componente *ayuda* a un componente a disolverse en un tercero
- Cuaternarias...



ejemplo

Pero sí en alcohol

Una esencia floral no puede disolverse en agua

Para hacer un perfume de base agua se mezclan agua, esencia y etanol



Disoluciones
sólidas



Según estado de agregación
Determinado por el **disolvente**

Disoluciones **líquidas**

Siempre se nombran

1º | **Soluto – Disolvente** | 2º

Disoluciones
gaseosas



Tema 6A. Disoluciones

1.2. Concentración de una disolución

Molaridad
(mol/L) $M = \frac{\text{moles soluto}}{\text{Volumen disolución}}$

Disolución acuosa diluida
Vol. Disolución $\approx$ Vol. disolvente

Molalidad
(mol/kg) $m = \frac{\text{moles soluto}}{\text{Masa (kg) disolvente}}$

Disolución acuosa
($\rho_{H_2O} = 1 \text{ kg/L}$)

$$\approx \frac{\text{moles soluto}}{\text{Volumen(L) agua}}$$

Molaridad $\approx$ Molalidad

Fracción molar
(adimensional) $x_i = \frac{\text{moles de compuesto}}{\text{Moles totales}}$

Para gases $\rightarrow x_i = \frac{\text{presión parcial}}{\text{Presión total}}$

Porcentaje en peso (%) $100 \cdot \frac{\text{masa de compuesto}}{\text{Masa total}}$

Disolución acuosa
($\rho_{H_2O} = 1 \text{ kg/L}$)

ppm Partes por millón (1 mg en 1 kg)

(mg/L)

ppb Partes por billón (1 μg en 1 kg)

($\mu\text{g/L}$)

ppt Partes por trillón (1 ng en 1 kg)

(ng/L)

Seminario de disoluciones de las prácticas de la asignatura

https://www.youtube.com/watch?v=z_QJGKDaHkI

Tema 6A. Disoluciones

1.3. Potencial químico de soluto y disolvente

Fracción molar (adimensional) $x_i = \frac{\text{moles de compuesto}}{\text{Moles totales}}$

Para gases $\rightarrow x_i = \frac{\text{presión parcial}}{\text{Presión total}}$

Tema 4B: Condiciones generales de espontaneidad y equilibrio.

6. Expresiones del potencial químico

Para gases (ideales)

$$\int_{\mu_1}^{\mu_2} d\mu = \int_{p_1}^{p_2} \bar{V} dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp = RT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

Estamos analizando a $T = cte$

Si $p_1 = 1 \text{ atm}$ (condiciones estándar)

$$\mu^i = \mu^{i,0} + RT \ln(p^i)$$

Sólo válido con la presión parcial en atmósferas

➤ Potencial químico de un gas ideal en condiciones estándar (presión total = 1 atm)

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i)$$

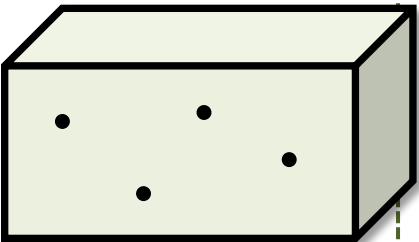
Potencial químico cuando el gas es puro ($x_i = 1$)

➤ También es aplicable a **solutos y disolventes en disolución**

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i)$$

Potencial químico hipotético para cuando el compuesto es puro y no forma parte de una disolución ($x_i = 1$)

Gas ideal

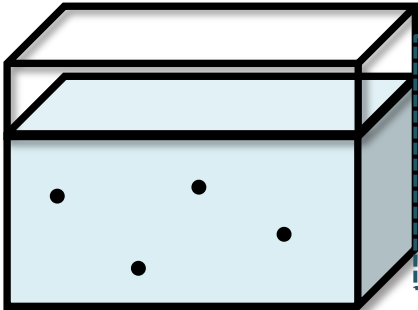


Moléculas que se mueven en un espacio sin interacción

Tendencia similar



Disolución ideal

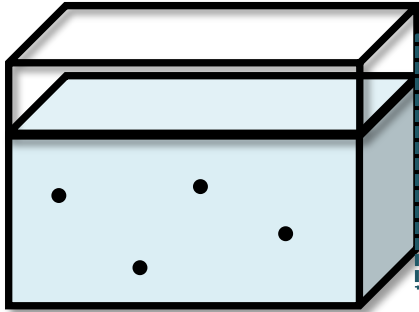


Moléculas de soluto que se mueven en un disolvente sin interaccionar

Tema 6A. Disoluciones

1.4. Disoluciones ideales vs. reales y de electrolitos

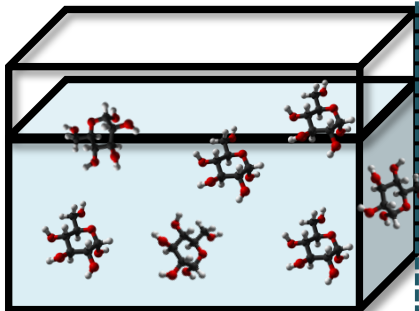
Disolución *ideal*



Moléculas de soluto que se mueven en un disolvente sin interaccionar

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i)$$

Disolución *reales*



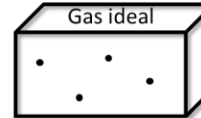
Moléculas de soluto que se mueven en un disolvente **INTERACCIONANDO ENTRE ELLAS**

Comportamiento diferenciado según:

- Tamaño de las moléculas de soluto
- Interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente

Tema 3A. Generalidades y Principio Cero.

7. Ecuación de estado de un sistema. **Gases reales**



El gas ideal cumple dos condiciones:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

1. Las moléculas no ocupan volumen (son "puntos" en el espacio)
2. Las moléculas NO chocan ni interaccionan entre sí

Esto es simplemente una aproximación

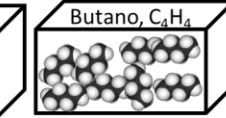
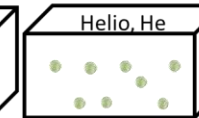
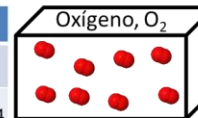
En condiciones reales, las moléculas ocupan un **volumen** (no son puntos) y sí que pueden interaccionar entre sí → las correcciones en la ecuación resultan en...

Ecuación del gas de Van der Waals (gases reales)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (\bar{V} - b) = R \cdot T$$

- ☐ *a* refleja las interacciones y choques entre moléculas por fuerzas de Van der Waals
- ☐ *b* refleja el tamaño de las moléculas (su volumen) y deja de tratarlas como puntuales

	O ₂	He	But
<i>a</i> (atm·L ² ·mol ⁻²)	1.36	0.03	13.71
<i>b</i> (L·mol ⁻¹)	0.0318	0.0237	0.1164

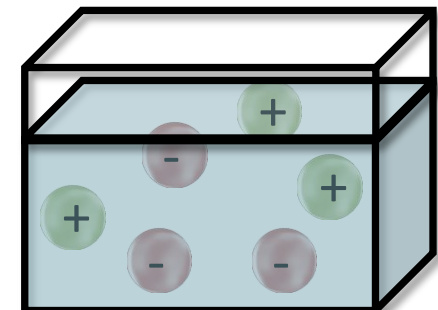


a y b dependen de cada gas

32

Alta influencia con iones cargados:

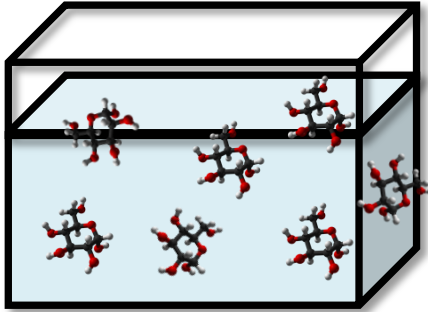
Disoluciones de electrolitos



Tema 6A. Disoluciones

1.4. Disoluciones ideales vs. reales y de electrolitos

Disolución reales



$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$$

μ_i^0 Potencial químico para cuando el compuesto tiene actividad uno ($a_i = 1$)

$a_i \rightarrow$ Actividad

Con disoluciones reales no intervienen la concentración sino la **actividad**

La actividad se puede identificar con la **concentración efectiva**, la concentración que realmente tiene influencia al reaccionar con otros compuestos una vez superadas las interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente

➤ ¿Quién tiene actividad igual a uno? $a_i = 1$

Líquidos y sólidos puros

$$\mu_i \approx \mu_i^0$$

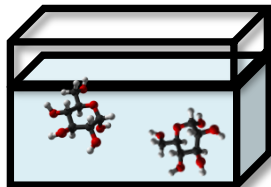
➤ Para solutos en disolución y gases, la fracción molar y la actividad se relacionan por el **coeficiente de actividad γ_i** , que siempre tiene valor **entre 0 y 1**

$$a_i = \gamma_i x_i$$

Gases

$$\gamma_i = \frac{p_i^{real}}{p_i^{ideal}}$$

Solutos



También aplicado con concentración molar

$$a_i = \gamma_i c_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i)$$

μ_i en disolución ideal, es decir, con **$\gamma_i = 1$**

$\gamma_i \leq 1$
este término siempre es negativo

Tema 6A. Disoluciones

1.4. Disoluciones ideales vs. reales y de electrolitos

Disolución reales

$$a_i = \gamma_i x_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(x_i) + RT \ln(\gamma_i)$$

μ_i en disolución ideal,
es decir, con $\gamma_i = 1$

$\gamma_i \leq 1$
este término
siempre es negativo

Líquidos y sólidos puros

$$a_i = 1$$

Gases

$$\gamma_i = \frac{p_i^{real}}{p_i^{ideal}}$$

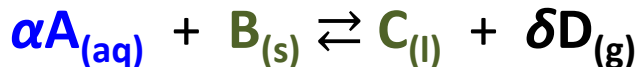
Solutos $a_i = \gamma_i c_i$

$a_i \rightarrow$ Actividad

Con disoluciones reales no intervienen la concentración sino la **actividad**

La actividad se puede identificar con la **concentración efectiva**, la concentración que realmente tiene influencia al reaccionar con otros compuestos una vez superadas las interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente

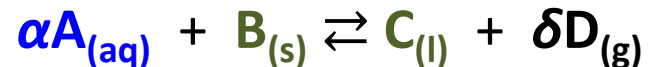
Consecuencias en termodinámica



$$K_{eq}^{real} = \frac{a_C \cdot a_D^\delta}{a_A^\alpha \cdot a_B} = \frac{1 \cdot p_D^\delta}{[A]^\alpha \cdot 1} \cdot \left[\frac{\gamma_D^\delta}{\gamma_A^\alpha} \right]$$

K_{eq}^{ideal}

Consecuencias en cinética



$$v_d = k_1 a_A^n$$

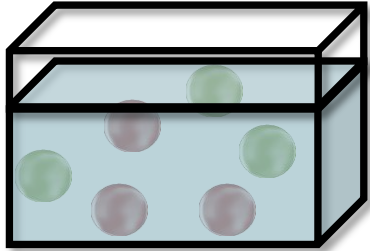
$$v_i = k_2 a_D^q$$

A bajas concentraciones todos los coeficientes se aproximan a $\gamma_i = 1$ y tenemos condiciones ideales

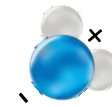
Tema 6A. Disoluciones

1.4. Disoluciones ideales vs. reales y de electrolitos

Disoluciones de electrolitos



- Las interacciones soluto-soluto responden a las interacciones entre cargas eléctricas, diferentes para cationes y aniones.
- Estas interacciones son muy sensibles a
 - Carga total del ion de interés.
 - Momento dipolar del disolvente
 - Presencia de iones interferentes (por ejemplo, NaCl)



Dipolo del H₂O

Los coeficientes de actividad tendrán valores diferentes en cada disolución para:



Sal sin disociar γ



Cationes γ_+

Aniones γ_-



Coeficiente iónico medio $\gamma_{\pm}$



Pueden establecerse relaciones entre **actividad** y **molalidad** de:

- La sal sin disociar, $a = \gamma m$
- Cationes $a_+ = \gamma_+ m_+$
- Aniones $a_- = \gamma_- m_-$
- Coeficiente iónico medio $a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$

$$a = a_{\pm}^{(v_+ + v_-)} = a_+^{v_+} a_-^{v_-}$$

$$m = m_{\pm}^{(v_+ + v_-)} = m_+^{v_+} m_-^{v_-}$$

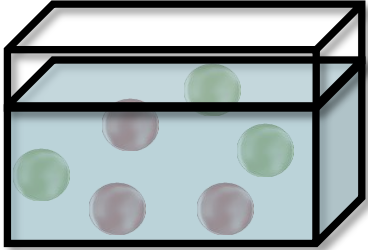
$$\gamma = \gamma_{\pm}^{(v_+ + v_-)} = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}$$

$$m_{\pm} = (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)} \cdot m$$

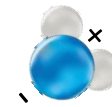
Tema 6A. Disoluciones

1.4. Disoluciones ideales vs. reales y de electrolitos

Disoluciones de electrolitos



- Las interacciones soluto-soluto responden a las interacciones entre cargas eléctricas, diferentes para cationes y aniones.
- Estas interacciones son muy sensibles a
 - Carga total del ion de interés.
 - Momento dipolar del disolvente
 - Presencia de iones interferentes (por ejemplo, NaCl)



Dipolo del H₂O

Todas estas interacciones pueden tenerse en cuenta para estimar el valor del coeficiente de actividad a través de la **Teoría de Debye-Hückel**

Primera aproximación de Debye

$$\log(\gamma_i) = -A \cdot z_i^2 \sqrt{I}$$

A es una constante (aprox. 0,509)

z_i es la carga del ion
Na⁺ → $z = 1$
Cl⁻ → $z = -1$
SO₄²⁻ → $z = -2$

I es la **fuerza iónica**

Indica la presencia e influencia de TODOS los iones que hay en el medio líquido

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 \cdot m_i$$

Se multiplicaría la concentración (la molalidad si se quiere de forma exacta, la molaridad si basta con su valor aproximado) de cada ión de la disolución por el cuadrado de su carga. Sumar y dividir por dos

Para el coeficiente de actividad iónico medio:

$$\log(\gamma_{\pm}) = -A \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

Tema 6A. Disoluciones

2. Diagrama de fases disolvente líquido + soluto sólido.

$$L = 2 - 1 + 2 = 3 \text{ grados libertad}$$

Presión

Temperatura

Concentración

Fijamos $p = 1 \text{ atm}$ para el diagrama

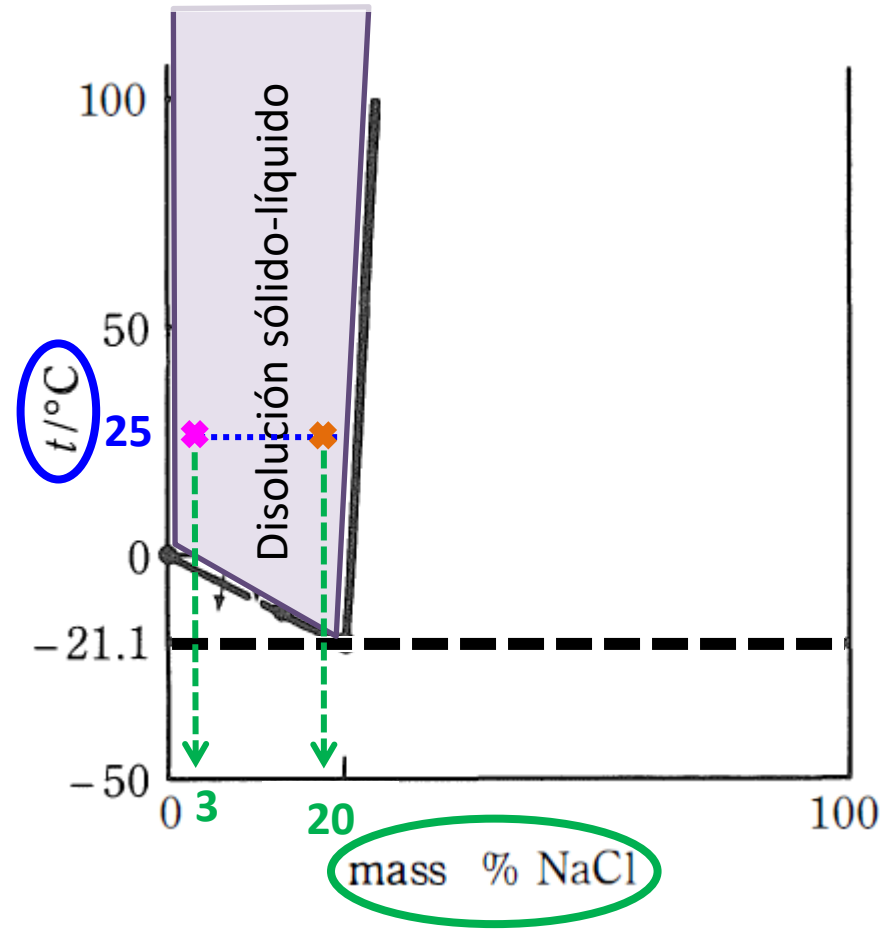
De manera que podemos estudiar el sistema en función de datos de temperatura y cantidad de soluto añadido

En esta región es posible variar temperatura y concentración manteniendo una única fase líquida (disolución).

Ejemplo: a 25°C son estables:

- Una **disolución** con **3 %** de NaCl (*diluida*)
- Una **disolución** con **20 %** de NaCl (*concentrada*)

SISTEMA HOMOGÉNEO



Tema 6A. Disoluciones

2.1 Solubilidad

Si aumentamos más la concentración

Llega un momento en el que el disolvente (agua) no es capaz de disolver más soluto (NaCl)

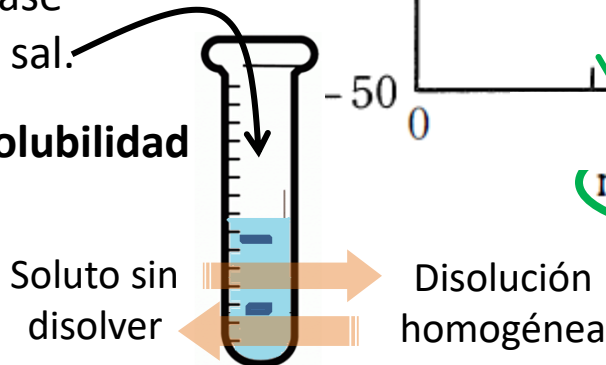
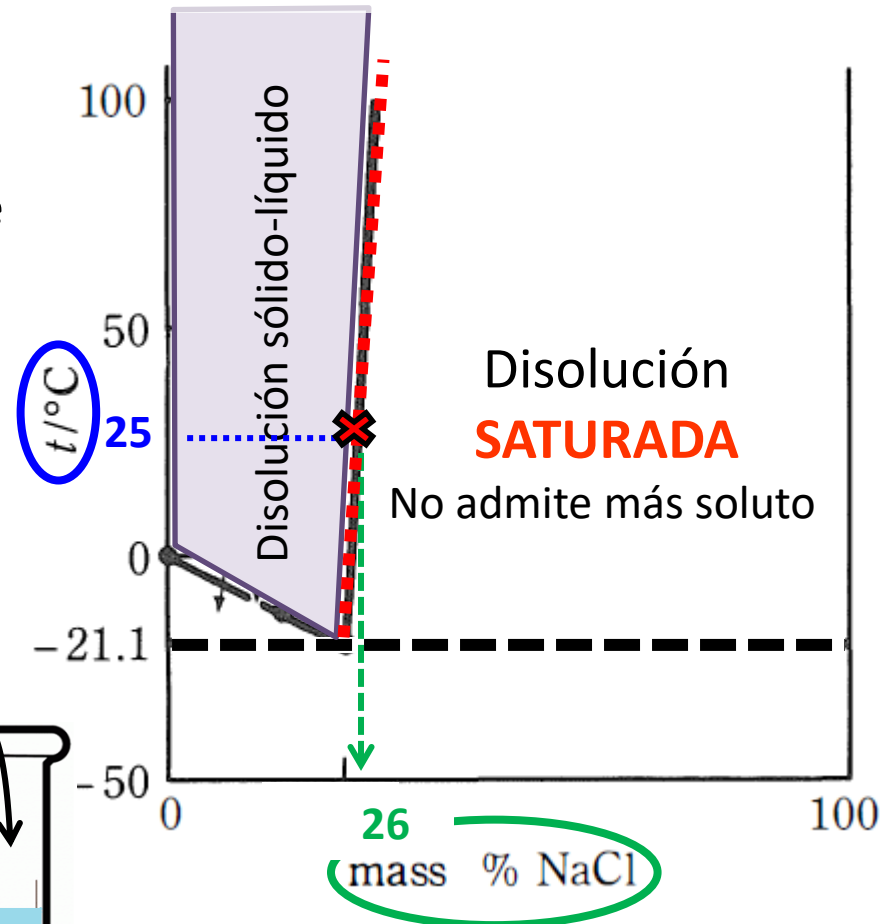
Solubilidad: cantidad máxima de soluto que puede disolverse en un disolvente a una temperatura (y a una presión) determinada

Ejemplo: a **25 °C** y **1 atm**, podré disolver en agua un **máximo** de **26 %** de NaCl (360 g/L)

- Ni siquiera una mínima cantidad de soluto adicional puede incorporarse a la fase líquida → precipitan cristales de la sal.
- Se ha alcanzado un **equilibrio de solubilidad**
- Al haber **dos fases**

$$L = 2 - 2 + 2 = 2 \text{ grados libertad}$$

SISTEMA HOMOGÉNEO



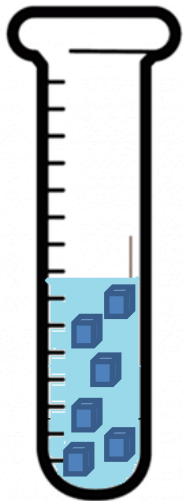
Tema 6A. Disoluciones

2.1 Solubilidad

Si aumentamos aún más la cantidad de NaCl

Dado que el disolvente (agua) no es capaz de disolver más soluto (NaCl)

Coexisten en el equilibrio



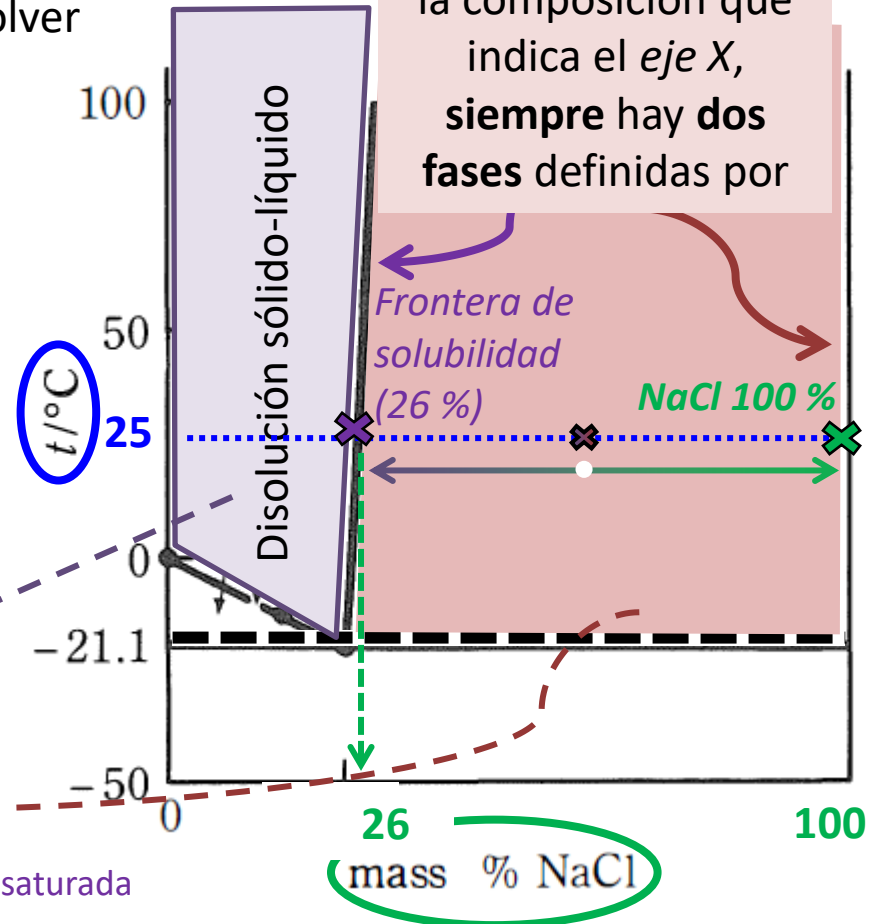
- Fase líquida como **disolución saturada al 26 %**
- El **NaCl** que seguimos añadiendo y, al no poder disolverse, precipita como cristales de **NaCl sólido 100 % puro**

SISTEMA HOMOGÉNEO

fase líquida (disolución)

SISTEMA HETEROGÉNEO

NaCl sólido 100 % puro y disolución saturada



En esta región, **nunca** se forma una **fase homogénea** con la composición que indica el *eje X*, **siempre** hay **dos fases** definidas por

Frontera de solubilidad (26 %)

NaCl 100 %

26

mass % NaCl

100

Nunca se formará disolución con más concentración que la que indica la línea de saturación

Tema 6A. Disoluciones

2.2 Sistema global y fases del sistema

Coexisten en el equilibrio ➤ Fase líquida como **disolución saturada**
➤ El **NaCl puro sólido**

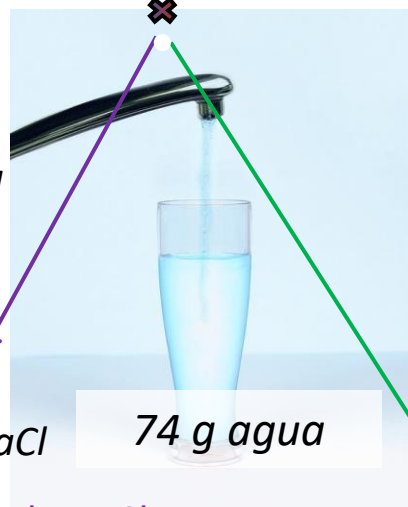
- No es posible tener una única fase con un 60 % de NaCl disuelto totalmente en agua (porque sólo es posible disolver un 26 %)
- Pero sí es posible tener un sistema que **GLOBALMENTE** presente un **60 % de NaCl**



111g NaCl

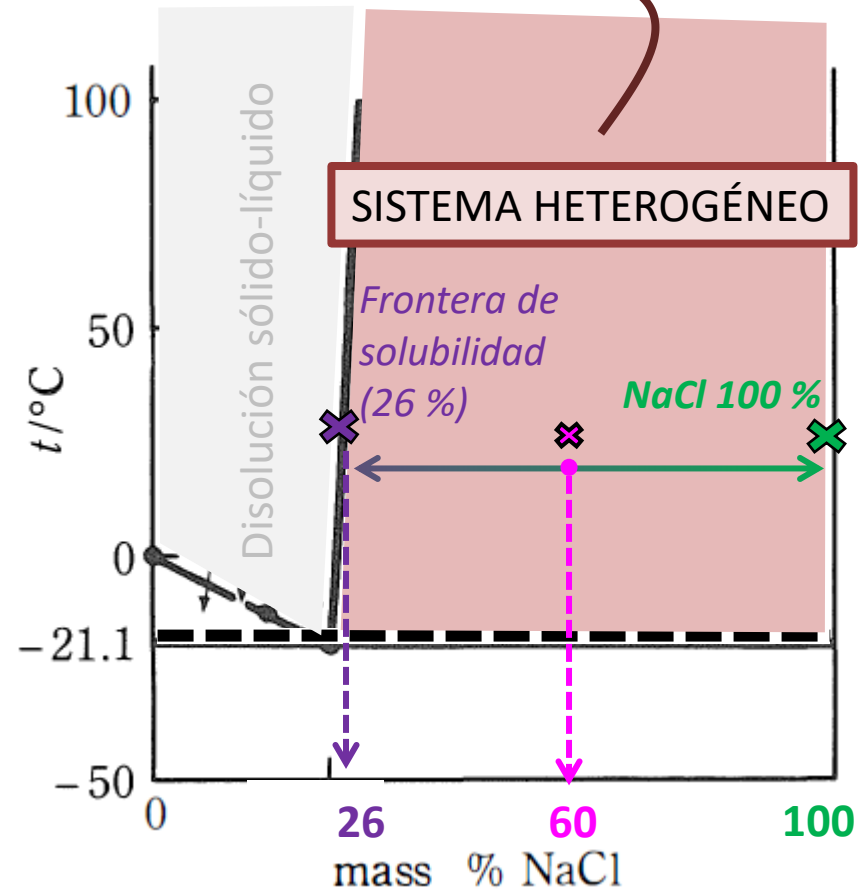
Disolución saturada

Se disuelven unos 26 g NaCl



74 g agua

$$100 \cdot \frac{26g NaCl}{26g NaCl + 74g H_2O} = \mathbf{26\% \text{ de NaCl}}$$



Sólido puro (100% NaCl) sin disolver
Los (111-26)g = 85g de NaCl restante quedan en forma de sal sólida pura sin disolverse

Tema 6A. Disoluciones

2.2 Sistema global y fases del sistema

GLOBALMENTE **185 gramos totales**

$$60 \% \text{ de NaCl} = 100 \cdot \frac{111 \text{ g NaCl}}{111 \text{ g NaCl} + 74 \text{ g agua}}$$

✕

$$40 \% \text{ de agua} = 100 \cdot \frac{74 \text{ g agua}}{111 \text{ g NaCl} + 74 \text{ g agua}}$$

Nuestro sistema por fases

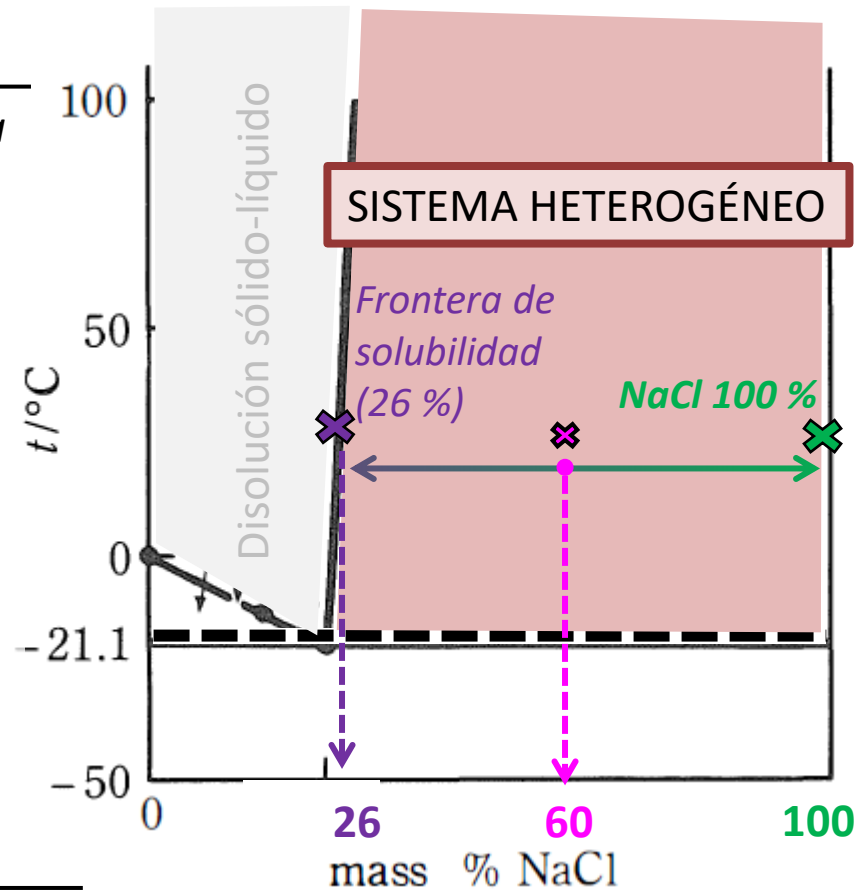
Disolución saturada ✕ 26%

26 g NaCl + 74 g agua = 100 gramos totales en disolución saturada

85 g de NaCl

185 gramos totales

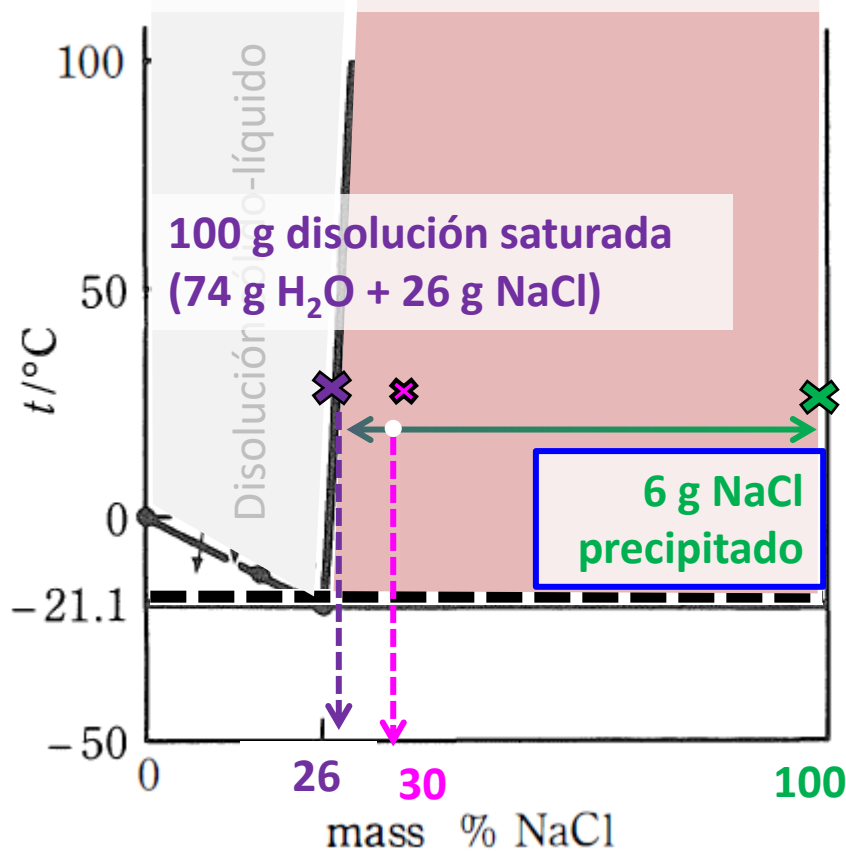
✕ **Sólido sin disolver**



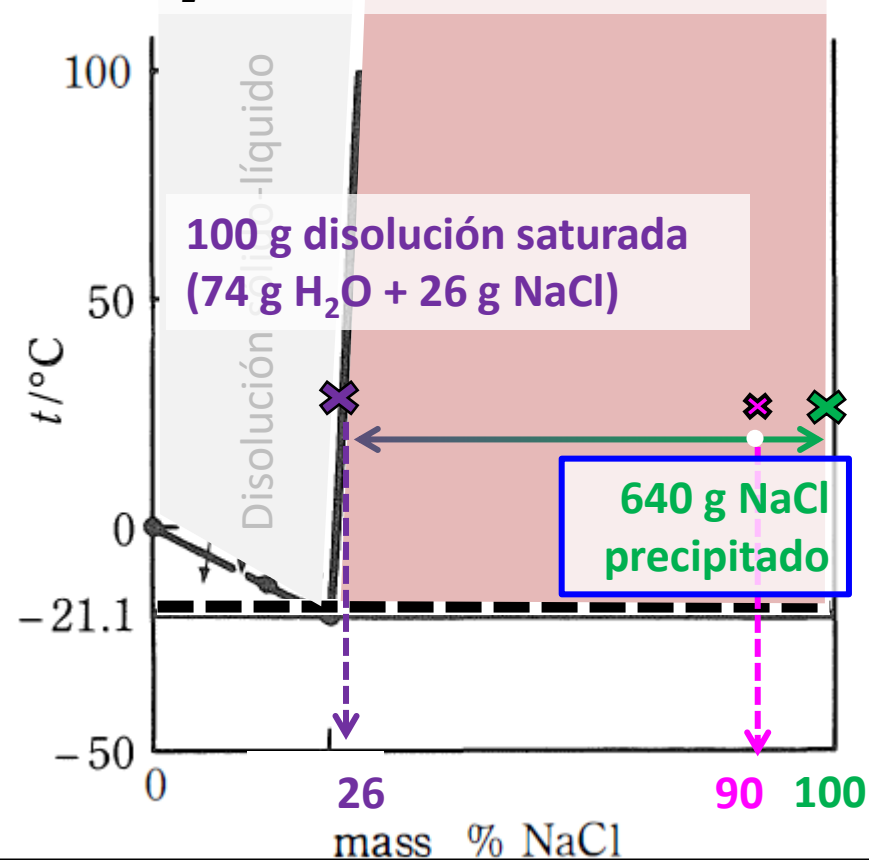
Tema 6A. Disoluciones

2.2 Sistema global y fases del sistema

Si el sistema globalmente tiene un **30 % NaCl**
(74 g H_2O + 32 g $NaCl$ = **106 g totales**)



Si añadimos más sal hasta llegar al **90 % NaCl**
(74 g H_2O + 666 g $NaCl$ = **740 g totales**)



Siempre tendrá **mayor masa total** la **fase** (disolución saturada o precipitado) que más **próxima** esté del punto que define el **sistema global** en el diagrama

Tema 6A. Disoluciones

2.3 Efecto de la temperatura

Práctica 3. Determinación de las magnitudes termodinámicas del KNO_3 a partir de su solubilidad en agua a varias temperaturas

- Para cada concentración se alcanza el equilibrio de solubilidad a una **temperatura distinta** según se va enfriando.
- Si seguimos enfriando, el sistema se mantiene **heterogéneo** con **dos fases**.
- Si calentamos, el sistema se vuelve **homogéneo** porque es capaz de disolver más soluto → aumenta la solubilidad con la temperatura.

SISTEMA HOMOGÉNEO

SISTEMA HETEROGÉNEO

Para el KNO_3 Hay un marcado efecto de la temperatura según el cual a mayor temperatura mayor es la solubilidad

De los datos de **solubilidad** a cada **temperatura** podemos conocer la frontera que nos da las condiciones

Soluto sin disolver → Disolución homogénea
←

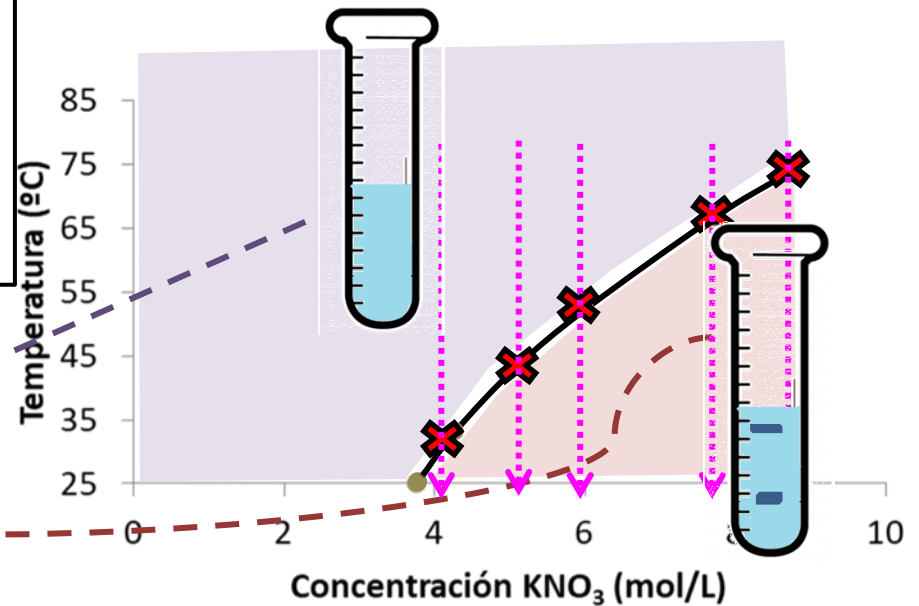
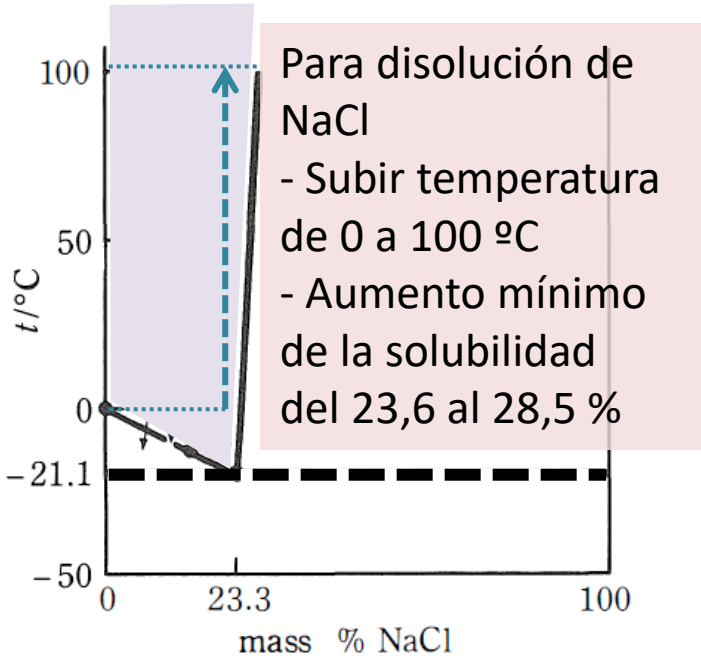


Diagrama de fases de sistema
agua - KNO_3

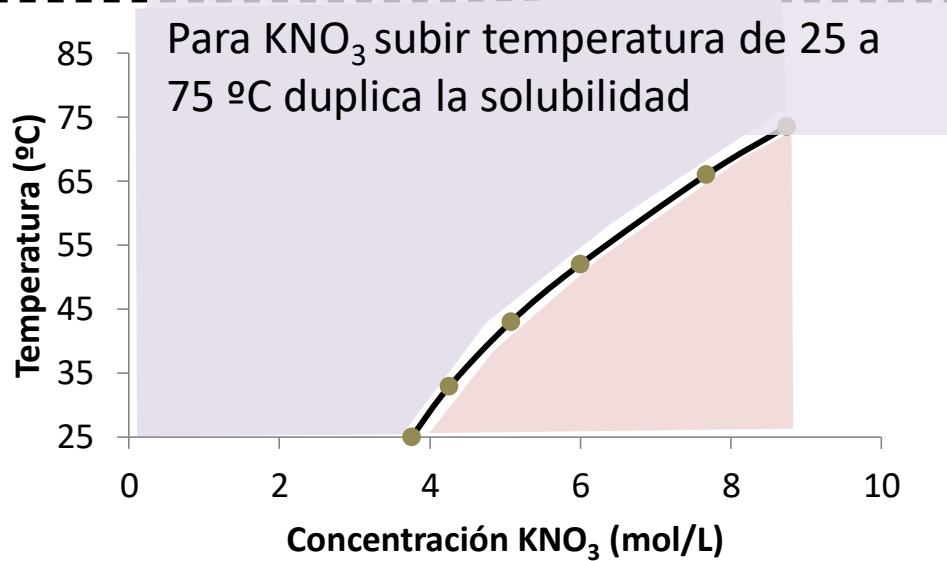
Tema 6A. Disoluciones

2.3 Efecto de la temperatura

Este efecto es **prácticamente nulo** cuando se trata de **NaCl**



Para el **KNO₃** Hay un marcado efecto de la temperatura según el cual a mayor temperatura mayor es la solubilidad



La mayoría de las sales aumentan su K_s con la temperatura

¿De qué depende este aumento?

Las reacciones son

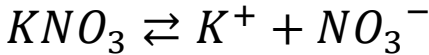


$$K_s (NaCl) = [Na^+][Cl^-]$$

Constante de equilibrio

$$K_s = s^2$$

¿Qué tipo de reacciones aumentan su constante de equilibrio con la temperatura?



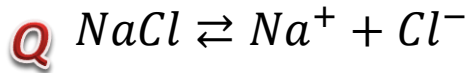
$$K_s (KNO_3) = [K^+][NO_3^-]$$

Tema 6A. Disoluciones

2.3 Efecto de la temperatura

¿De qué depende este aumento?

Las reacciones son

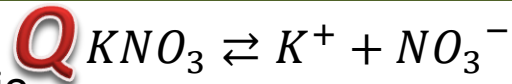


$$K_s (NaCl) = [Na^+][Cl^-]$$

$$\Delta H = 4 \text{ kJ/mol}$$

Constante de equilibrio

$$K_s = s^2$$



$$K_s (KNO_3) = [K^+][NO_3^-]$$

$$\Delta H = 35 \text{ kJ/mol}$$

- Cuanto más calor se necesite suministrar (ΔH más positivo) para disolver, más aumentará la solubilidad al aumentar la temperatura.
- Una disolución exotérmica que libera calor (ΔH negativo), como por ejemplo cuando al disolver ácidos y bases fuertes, aumentar la temperatura disminuye la solubilidad.

Tema 4D. Equilibrio químico.

Tema 3A. Ge

2.1. Principio de Le'Chatelier. Dependencia de K_p con la temperatura

2. Sistemas y fronteras
A la hora de operar con ambas suman) o se retira (se restan) en el calor y el trabajo

$$\ln(K_p) = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + Cte$$

Criterio de signos



REACCIONES EXOTÉMICAS

ΔH^0 negativo

REACCIONES ENDOTÉMICAS

ΔH^0 positivo

- La constante de equilibrio disminuye cuando aumenta la temperatura.

- La constante de equilibrio aumenta cuando aumenta la temperatura.

Reactivos $\rightarrow$ Productos + Calor

Calor + Reactivos $\rightarrow$ Productos

El Principio de Le'Chatelier establece precisamente que cualquier cambio con respecto a un equilibrio ya establecido tiende a compensarse

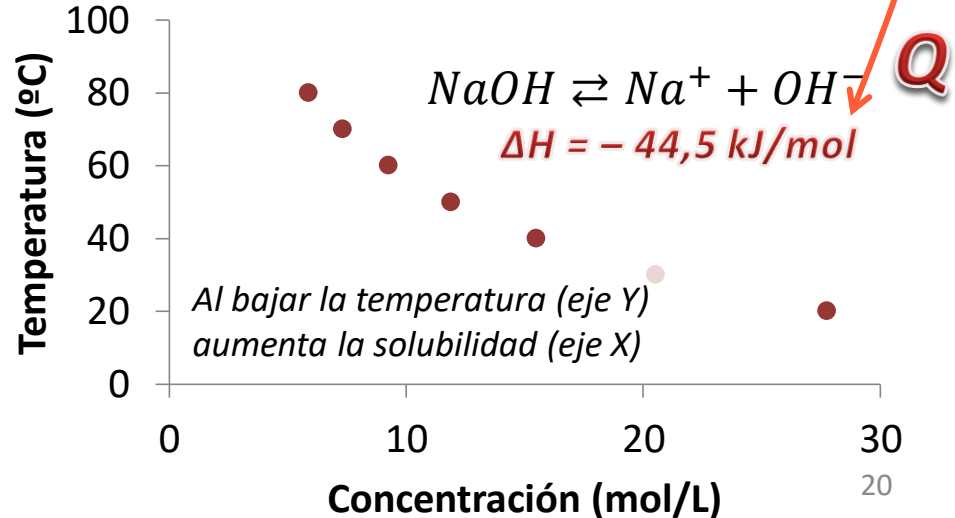
Reactivos $\Delta H^0 < 0$ Productos Energía térmica

Energía térmica Reactivos $\Delta H^0 > 0$ Productos

Transformación de productos en reactivos para compensar

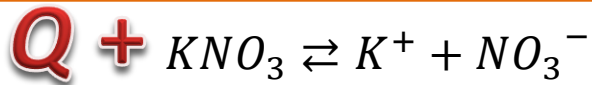
Transformación de reactivos en productos para compensar

Ejemplo de disolución exotérmica de un sólido en agua



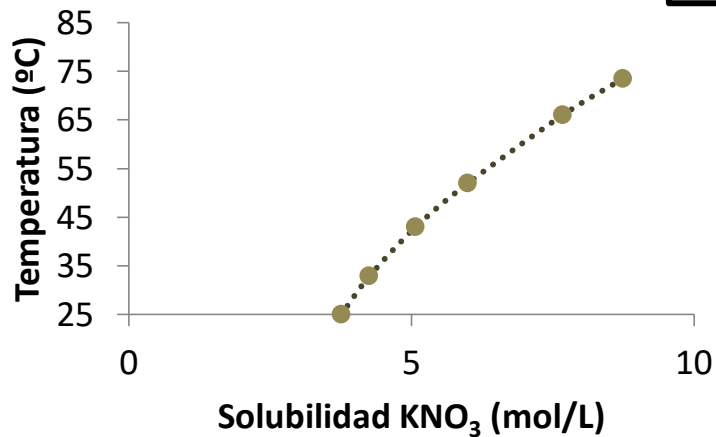
Tema 6A. Disoluciones

2.3 Efecto de la temperatura



$$K_s (KNO_3) = [K^+][NO_3^-] = s^2$$

$$\Delta H = 35 \text{ kJ/mol}$$



Según sea exotérmica o endotérmica, el efecto de la temperatura sobre la solubilidad será diferente

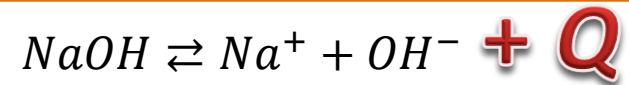
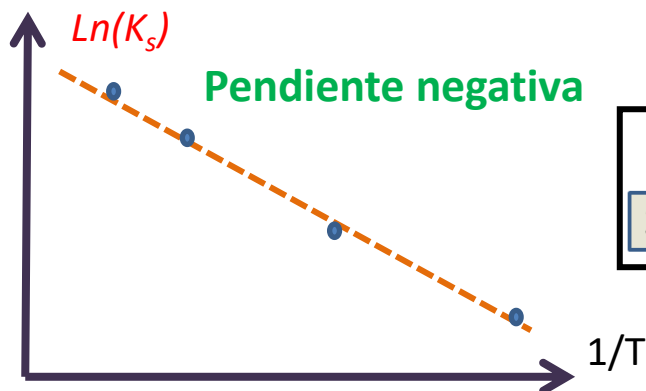
Efecto cuantificado por

$$\ln(K_s) = -\frac{\Delta H^0}{R} \frac{1}{T} + Cte$$

Tema 4D. Equilibrio químico.

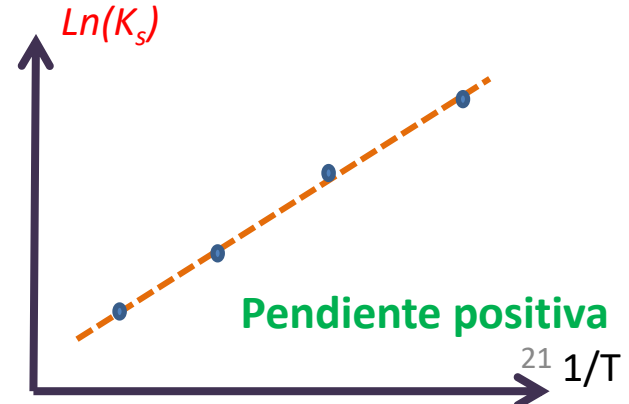
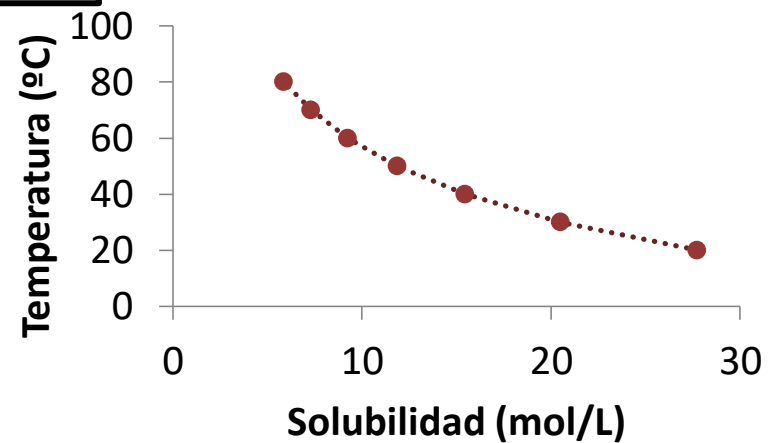
2.1. Ppo. Le'Chatelier. Temperatura

Práctica 3.
Solubilidad KNO₃



$$K_s (NaOH) = [Na^+][OH^-] = s^2$$

$$\Delta H = -44,5 \text{ kJ/mol}$$

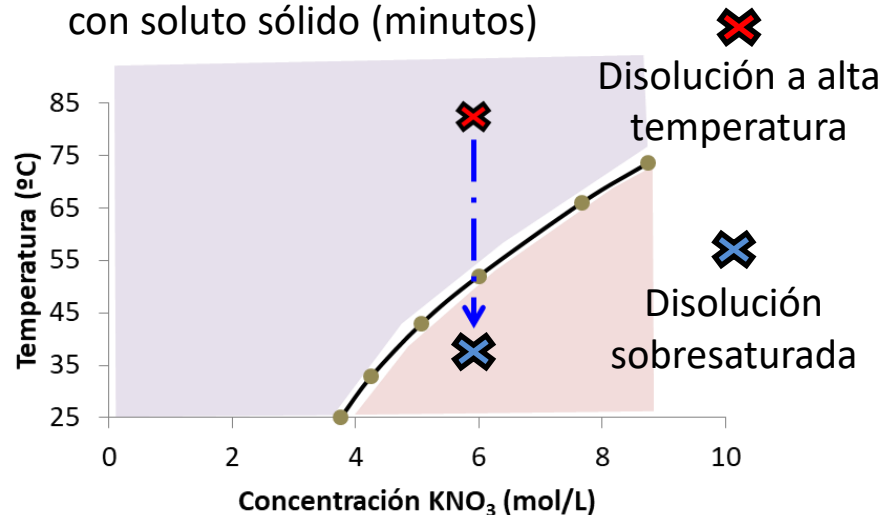


Tema 6A. Disoluciones

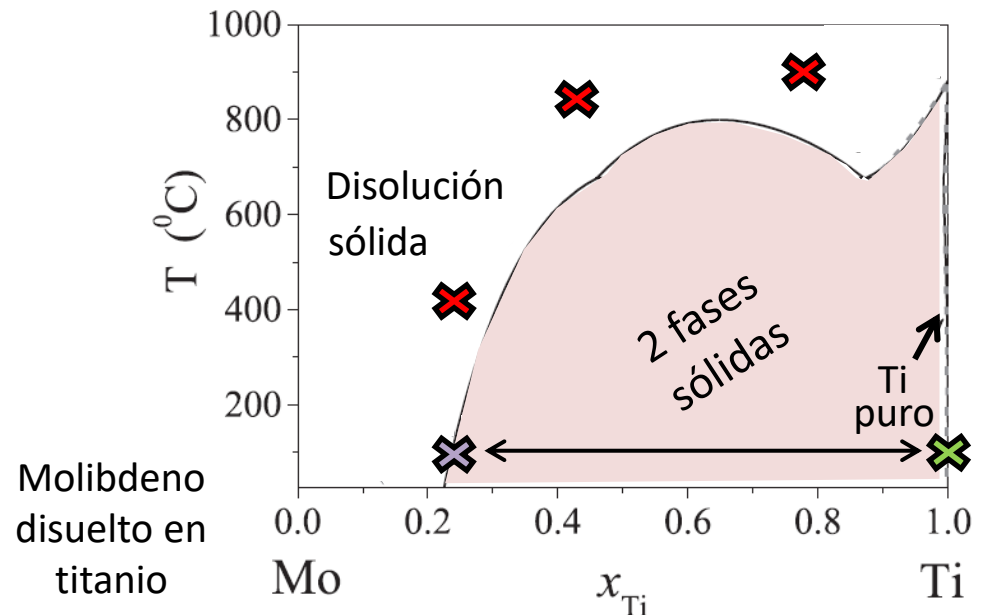
2.4 Sobresaturación

- Una disolución sobresaturada contiene más soluto del que termodinámicamente predice la situación de equilibrio
- Puede conseguirse disolviendo soluto a **alta temperatura** y **enfriando rápidamente** sin agitar → no da tiempo a formar primeros cristales de soluto.
- Presentan una única fase, pero termodinámicamente sería más estable presentar dos fases (disolución saturada y soluto). La velocidad de evolución hasta este estado termodinámico estable depende de la **cinética** del proceso.

Rápida con disoluciones líquidas
con soluto sólido (minutos)



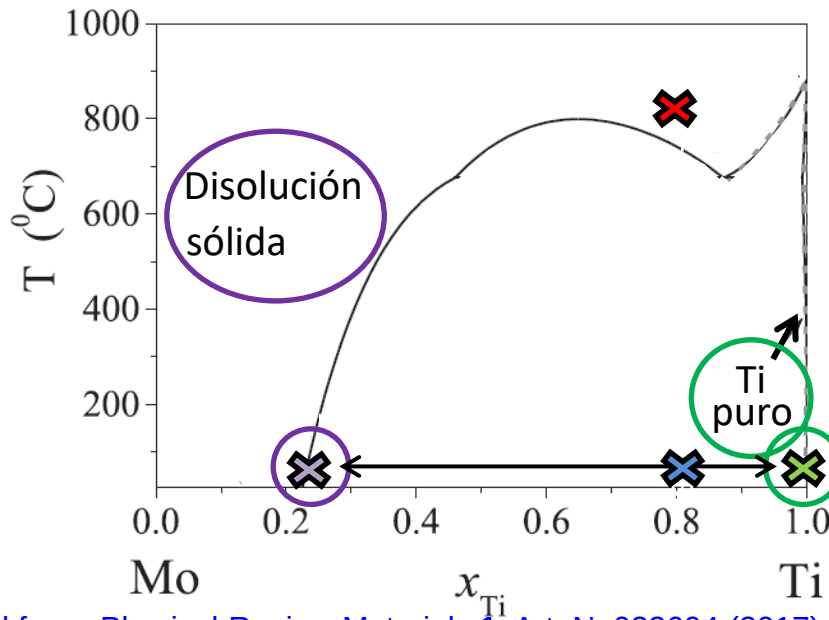
LENTA CON DISOLUCIONES SÓLIDAS



Adapted from: *Physical Review Materials* **1**, Art. N. 023604 (2017)

Tema 6A. Disoluciones

3. Diagrama de fases disoluciones sólido-sólido



Adapted from: Physical Review Materials 1, Art. N. 023604 (2017)

- Si quisiéramos una aleación con 80% de Ti y 20% de Mo, el diagrama de fases nos predice que necesitamos temperaturas superiores a 700 °C.
- Por debajo se forman dos fases, que a temperatura ambiente son:
 - **Disolución saturada** ($\approx 22\%$ Ti y 78% Mo)
 - **Ti puro** ($\approx 99,9\%$ Ti)

- Pero si calentamos una mezcla con la relación deseada (80 % Ti y 20 % Mo) hasta 800-900 °C y luego enfriamos rápidamente hasta temperatura ambiente, algunas partes del sistema quedan homogéneas como disolución sólida sobresaturada.
- Estas fases son **metaestables**, pues aunque con el paso del tiempo su transformación no sea apreciable, se transforman muy lentamente desplazándose hacia una situación de mayor estabilidad con fases **Ti** y **disolución saturada**

Tema 6A. Disoluciones

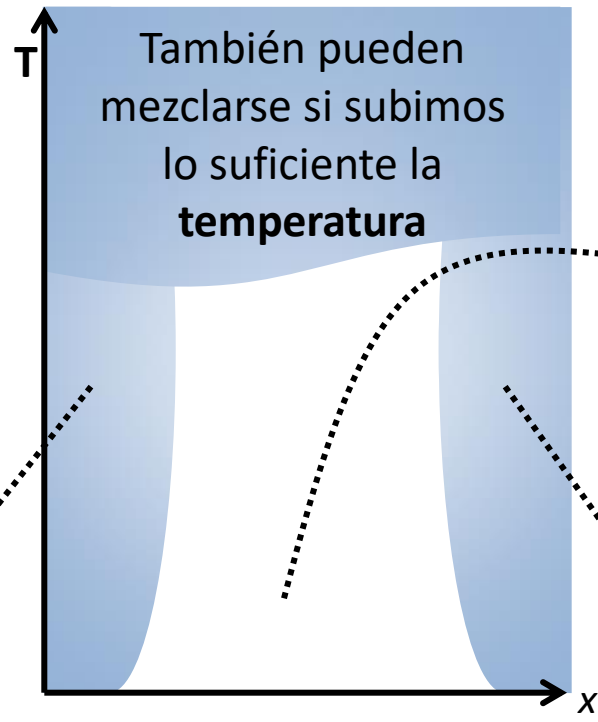
4. Diagrama de fases disoluciones líquido-líquido

- Dos líquidos pueden ser miscibles o inmiscibles en cualquier proporción, dependiendo de sus interacciones moleculares.
 - Agua y etanol, son prácticamente miscibles en todas proporciones.
 - Agua y aceite no son miscibles
- ***¿No son miscibles... o lo son en poca proporción?***
- ***¿En qué condiciones se podrían mezclar?***

Diagrama de fases

Se representa:

- Eje Y: temperaturas
- Eje X: fracción molar del líquido 1



Serán miscibles si hay poca cantidad de componente 1

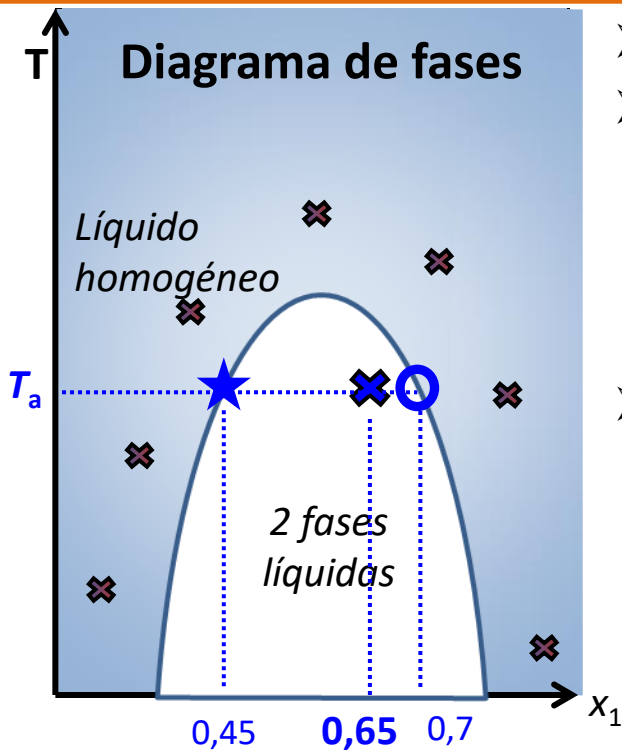
Cuando la temperatura es baja y/o hay cantidades importantes de ambos **no se mezclan** y forman **dos fases**

Serán miscibles si hay poca cantidad de componente 2



Tema 6A. Disoluciones

4. Diagrama de fases disoluciones líquido-líquido



- Surge una frontera que define dos zonas:
- Siempre que el sistema *globalmente* se encuentre en la zona superior a la frontera (a baja concentración de uno de los líquidos y/o a altas temperaturas) se forma una única fase líquida (líquido homogéneo).

➤ $L = 2 - 1 + 2 = 3$ grados libertad (hemos fijado $p = 1$ atm)

- Si el sistema **globalmente** se puede definir por debajo de la frontera se forman 2 fases líquidas ($L = 2 - 2 + 2 = 2$)

➤ Un sistema **a** con composición global $x_1 = 0,65$ (y por tanto $x_2 = 0,35$) a la temperatura T_a formará dos fases con composiciones definidas por la frontera a esa misma temperatura:

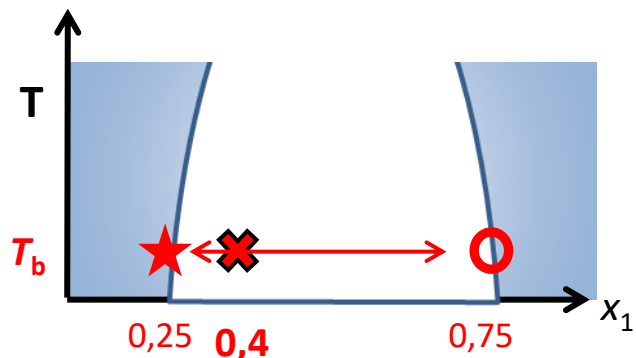
➤ Una fase α con composición $x_1 = 0,45$ ★

➤ Una fase β con composición $x_1 = 0,7$ ○

➤ Un sistema **b** con composición global $x_1 = 0,4$ a la temperatura T_b formará dos fases con composiciones según la frontera a esa temperatura:

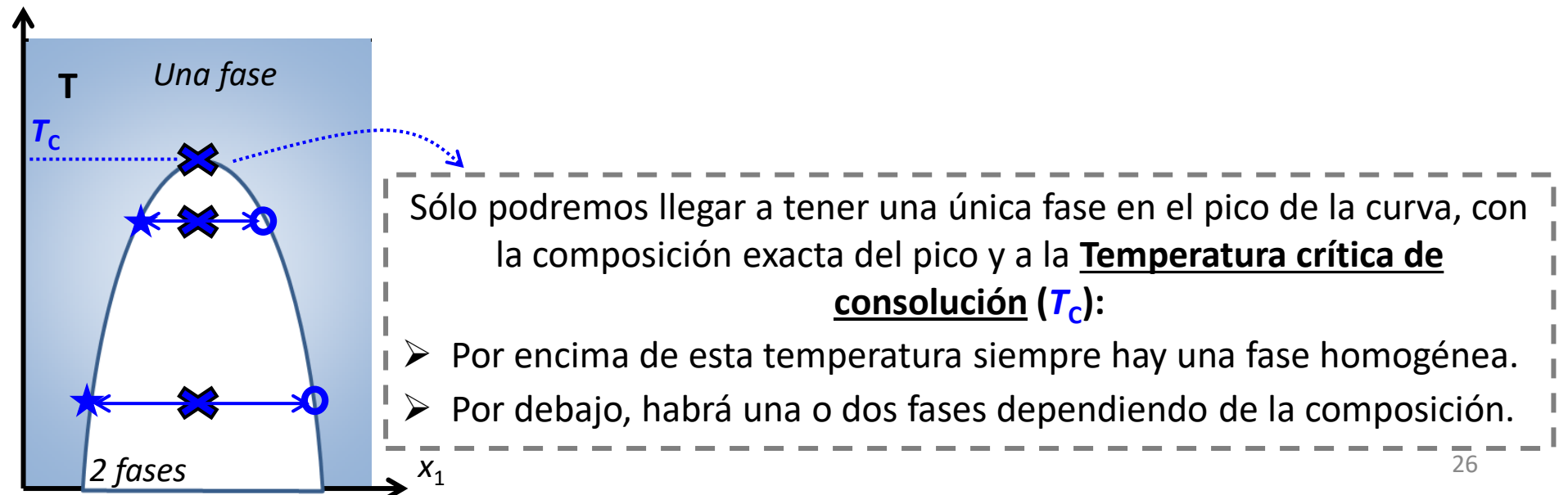
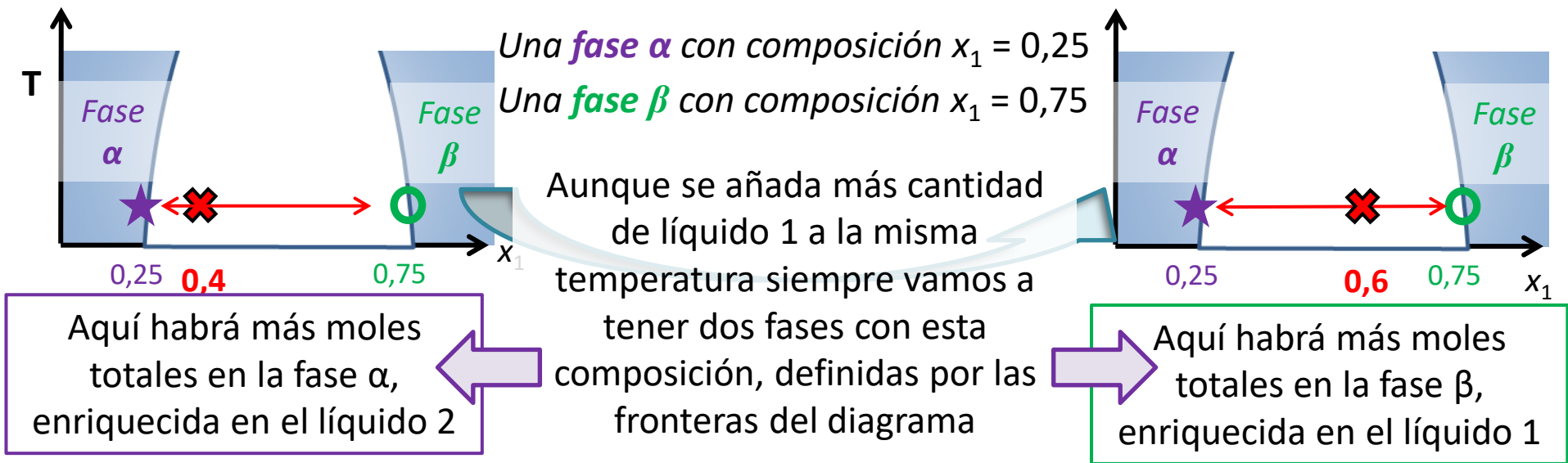
➤ Una fase α con composición $x_1 = 0,25$ ★

➤ Una fase β con composición $x_1 = 0,75$ ○



Tema 6A. Disoluciones

4. Diagrama de fases disoluciones líquido-líquido

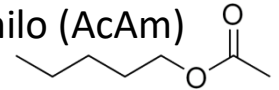


Tema 6A. Disoluciones

5. Equilibrio de transferencia de soluto entre fases

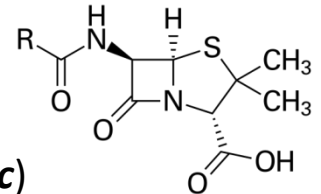
T ↑

- **Dos líquidos poco miscibles** están en el extremo en el que las dos fases líquidas tienen cantidad ínfima del compuesto minoritario → ejemplo: agua (H₂O) y acetato de amilo (AcAm)



○ Fracción molar de AcAm

- Estas dos fases pueden "competir" por un **soluto sólido** que puede disolverse en ambas fases.



Por ejemplo: penicilina (**Pc**)

$x(\text{AcAm}) \approx 1$
 $x(\text{H}_2\text{O}) \approx 0$

$x(\text{AcAm}) \approx 0$
 $x(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$



El aspecto es de dos fases, orgánica y acuosa, imposibles de disolver entre sí

- Si **Pc** puede transferirse, llega a un **equilibrio** en el que su potencial químico en ambas fases tiene el mismo valor

Potencial químico de la penicilina en la **fase orgánica**

$$\mu_{P_C}^{or} = \mu_{P_C}^{ac}$$

Potencial químico de la penicilina en la **fase acuosa**

$$\mu_{P_C}^{0,or} + RT \ln(x_{or}) = \mu_{P_C}^{0,ac} + RT \ln(x_{ac})$$

Fracciones molares del soluto **Pc** en las fases acuosa y orgánica una vez alcanzado el equilibrio

Tema 6A. Disoluciones

5. Equilibrio de transferencia de soluto entre fases

➤ Si **P_C** puede transferirse, llega a un **equilibrio** en el que su potencial químico en ambas fases tiene el mismo valor

$$\mu_{P_C}^{0,or} + RT \ln(x_{or}) = \mu_{P_C}^{0,ac} + RT \ln(x_{ac})$$

Reordenando

$$-RT \ln\left(\frac{x_{or}}{x_{ac}}\right) = \underbrace{\mu_{P_C}^{0,or} - \mu_{P_C}^{0,ac}}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K)$$

Coeficiente de reparto: constante de equilibrio que refleja la proporción de soluto entre ambas fases en equilibrio

$$K = \frac{x_{or}}{x_{ac}}$$

ΔG^0 del proceso de transferencia desde la fase acuosa a la fase orgánica, hipotéticamente completado.

Con **disoluciones muy diluidas** las fracciones molares son proporcionales a la concentración molar (*c*) y a la molalidad (*m*)

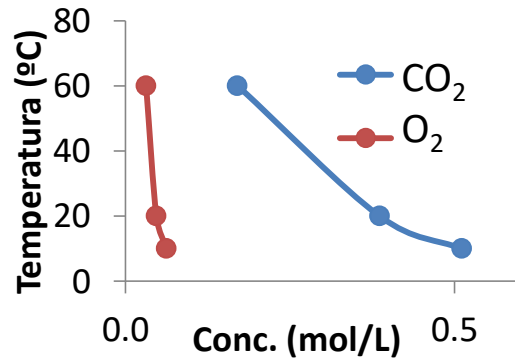
$$\Delta G^0 = -RT \ln\left(\frac{c_{or}}{c_{ac}}\right)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln\left(\frac{m_{or}}{m_{ac}}\right)$$

Compuesto	Líquidos inmiscibles	K
Penicilina	Agua (pH 4) / acetato de amilo	32
Eritromicina	Agua (pH 6) / acetato de amilo	120
Catalasa	Polietilenglicol / dextrano	3

Tema 6A. Disoluciones

5. Disolución de gases en líquidos



- A mayor temperatura disminuye la solubilidad de gas en líquido. Efecto menos notorio si el gas tiene alta temperatura de ebullición (si tiene menos facilidad para pasar a la fase gaseosa).
- A bajas presiones (vacío) el gas prefiere escapar hacia la fase gaseosa y reduce su solubilidad.
- Depende mucho de las propiedades fisicoquímicas del disolvente



Se favorece la disolución del gas en un medio líquido



➤ Si yo presiono tanto la fase gaseosa que nadie quiere estar en ella



➤ Si bajo tanto la temperatura que las moléculas del soluto no tienen energía para pasar a la fase gaseosa



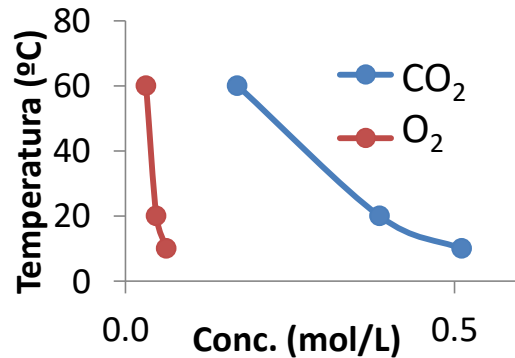
➤ Si el soluto necesita mucha temperatura (de ebullición) para, de por sí, pasar a la fase gaseosa.



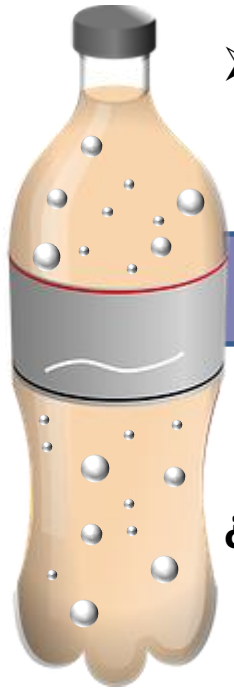
➤ Si hay afinidad y fuerzas intermoleculares entre soluto y disolvente

Tema 6A. Disoluciones

6. Disolución de gases en líquidos



- A mayor temperatura disminuye la solubilidad de gas en líquido. Efecto menos notorio si el gas tiene alta temperatura de ebullición (si tiene menos facilidad para pasar a la fase gaseosa).
- A bajas presiones (vacío) el gas prefiere escapar hacia la fase gaseosa y reduce su solubilidad.
- Depende mucho de las propiedades fisicoquímicas del disolvente



- La solubilidad de los gases se expresa por el **coeficiente de absorción de Bunsen α_g**

Práctica 1. Determinación de la de bicarbonato en antiácido

$$\alpha_g = \frac{V_g^0}{V(l)}$$

Volumen del gas disuelto

medido a 0 °C y 1 atm

Volumen del líquido

usado como disolvente

En cada mililitro de agua se disuelve tal cantidad de CO₂, que si lo liberásemos ocuparía **0,80 mL de CO₂** ($8 \cdot 10^{-4}$ L) en condiciones estándar de **25 °C y 1 atm**
¿Cuánto se disolverá en los 5 mL de erlenmeyer en las condiciones de laboratorio?

$$\frac{1 \text{ atm} \cdot 8 \cdot 10^{-4} \text{ L de CO}_2 / \text{mL de ácido} \cdot 5 \text{ mL de ácido}}{R \cdot 298 \text{ K}} = \frac{P_{\text{atm}} \cdot V_{\text{corrección}}}{R \cdot T}$$