

Capítulo 6º

Disoluciones ideales. Ley de Raoult. Ley de Henry. Funciones de mezcla. Funciones de exceso. Aumento ebulloscópico. Descenso crioscópico. Presión osmótica. Coeficiente de actividad.

Resumen de teoría:

Ley de Raoult: (Disoluciones ideales y disoluciones muy diluidas)

$$p_i = x_i p_i^{\circ}$$

p_i° \equiv Presión de vapor del componente i puro. x_i \equiv Fracción molar.

En las disoluciones ideales se supone que el volumen de mezcla es igual a la suma de los volúmenes que ocupan los componentes.

Ley de Henry: Asociada al componente denominado como soluto y solo cuando este está en concentraciones bajas.

$$p_i = k_i x_i$$

Funciones de mezcla en disoluciones ideales:

Entalpía libre de Gibbs de mezcla

$$\Delta G^M = nRT \sum_i (x_i \ln x_i)$$

Entropía de mezcla

$$\Delta S^M = - \left(\frac{\partial G^M}{\partial T} \right)_p = -nR \sum_i (x_i \ln x_i)$$

Potencial químico de mezcla

$$\Delta \mu^M = RT \sum_i (x_i \ln x_i)$$

Entalpía de mezcla

$$\Delta H^M = 0$$

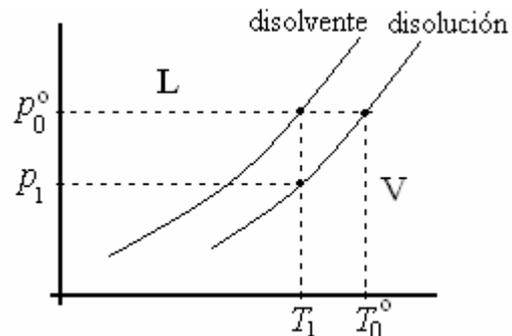
Funciones de exceso: En ocasiones hay diferencia entre el valor de las funciones de mezcla ideales y las reales, a la diferencia entre las funciones de mezcla reales y las ideales se denominan como funciones de exceso.

$$X^E = X_{\text{real}} - X_{\text{ideal}}$$

Aumento ebulloscópico:

En el caso de disoluciones ideales, la relación que existe entre la temperatura y presión de dos puntos diferentes de ebullición del disolvente viene dada por la ecuación integrada de Clapeyron:

$$\ln \left(\frac{p_0^{\circ}}{p_1} \right) = \frac{\Delta H_e}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0^{\circ}} \right)$$



Siendo p_0° de valor una atmósfera, y T_0° el correspondiente valor de la temperatura de ebullición.

Al disolver una pequeña cantidad de un componente en un disolvente, se altera el punto de ebullición incrementándose según la relación:

$$\Delta T_e = \frac{RT_0^{\circ 2}}{\Delta H_e} x_1$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Descenso crioscópico: También en disoluciones ideales, se usa la ecuación de Clapeyron para relacionar presiones y temperaturas de dos estados de ebullición:

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_0^\circ}\right) = \frac{\Delta H_c}{R} \left(\frac{1}{T_0^\circ} - \frac{1}{T_1}\right)$$

También al disolver una pequeña cantidad de un componente en un disolvente, se altera el punto de congelación, disminuyendo este según la relación:

$$\Delta T_c = \frac{RT_c^2}{\Delta H_c} x_1$$

Ley de Van't Hoff (Osmosis):

$$\pi V = n_s RT$$

$\pi \equiv$ Presión osmótica.

Coefficientes de actividad:

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{G^E}{RT} \right)$$

Relación con los coeficientes de Henry:

$$p_i = p_i^\circ \gamma_i x_i \quad k_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{p_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{p_i^\circ \gamma_i x_i}{x_i}$$

Tema 1: Termodinámica de disoluciones.

- 1º Una disolución ideal de A y B tiene 30% en moles de A y está en equilibrio con su vapor que contiene 60% en moles de A. Calcular el cociente entre las presiones de vapor A y B puros.

Solución: Expresamos los datos del problema en fracciones molares para la fase gaseosa y la fase líquida:

Líquido	Vapor
$x_A^l = 0.3 \quad x_B^l = 0.7$	$x_A^v = 0.6 \quad x_B^v = 0.4$

Las presiones parciales de los componentes las expresaremos según la ecuación de estado del gas ideal y en función de las fracciones molares:

$$p_A = n_A \frac{RT}{V} = n_A \frac{RT}{V} \frac{n_A + n_B}{n_A + n_B} = x_A^v \frac{RT}{V} (n_A + n_B)$$

$$p_B = n_B \frac{RT}{V} = n_B \frac{RT}{V} \frac{n_A + n_B}{n_A + n_B} = x_B^v \frac{RT}{V} (n_A + n_B)$$

Aplicando la ley de Raoult a los dos componentes:

$$p_A = x_A^l p_A^\circ \quad p_B = x_B^l p_B^\circ$$

Despejando las presiones parciales de vapor de los componentes en estado puro y dividiéndolos entre sí:

$$\left. \begin{array}{l} p_A^\circ = \frac{p_A}{x_A^l} \\ p_B^\circ = \frac{p_B}{x_B^l} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = \frac{\frac{p_A}{x_A^l}}{\frac{p_B}{x_B^l}} = \frac{\frac{x_A^v}{x_A^l} \frac{RT}{V} (n_A + n_B)}{\frac{x_B^v}{x_B^l} \frac{RT}{V} (n_A + n_B)} = \frac{\frac{x_A^v}{x_A^l}}{\frac{x_B^v}{x_B^l}} = \frac{0.6}{0.4} = \frac{0.3}{0.7} \rightarrow \boxed{\frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} = 3.5}$$

2º Una caja rígida de 2 m³ de volumen está ocupada, inicialmente, por dos soluciones ideales en equilibrio, una gaseosa y otra líquida, a la temperatura de 300 K. Cada fase ocupa la mitad de volumen de la caja. Las soluciones están constituidas por dos sustancias A y B. La presión de vapor de A en equilibrio con el líquido puro a esta temperatura es 0.08 bar. La presión de vapor de B en equilibrio con el líquido puro a esta temperatura es 0.2 bar. En la solución líquida las fracciones molares de A y B son, respectivamente, $x'_A = 0.25$ y $x'_B = 0.75$. Calcule:

- a) Las presiones parciales de A y B en la fase gaseosa y la presión total.
- b) Los números de moles de A y B en la fase gaseosa.

Solución: Primero pasaremos las presiones a atmósferas y el volumen de la fase gaseosa a litros.

$$p_A^\circ = 0.08 \text{ bar} = 0.0789 \text{ atm} \quad p_B^\circ = 0.2 \text{ bar} = 0.197 \text{ atm} \quad V = 1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$$

a) Mediante la ley de Raoult determinamos las presiones parciales, y sumándolas la presión total:

$$p_A = x'_A p_A^\circ = 0.25 \cdot 0.0789 = \underline{0.0197 \text{ atm}} \quad p_B = x'_B p_B^\circ = 0.75 \cdot 0.197 = \underline{0.148 \text{ atm}}$$

$$p = p_A + p_B = \underline{0.167 \text{ atm}}$$

b) Mediante la ecuación de los gases ideales y las presiones parciales determinamos el número de moles en la fase gaseosa de cada componente:

$$n_A = \frac{p_A V}{RT} = \frac{0.0197 \cdot 1000}{0.082 \cdot 300} = \underline{0.8 \text{ mol}} \quad n_B = \frac{p_B V}{RT} = \frac{0.148 \cdot 1000}{0.082 \cdot 300} = \underline{6.02 \text{ mol}}$$

3º En las condiciones del problema anterior, se inyecta en la fase gaseosa de la caja 10 moles de un gas inerte C a la temperatura de 300 K. Este gas no se disuelve en la fase líquida, permaneciendo en la fase gaseosa solamente, la cual sigue siendo una solución ideal. Calcule en estas nuevas circunstancias cuál será la presión total a la que está sometido el sistema.

Solución: Dado que no se disuelve nada del gas C, las presiones parciales de los gases A y B calculadas mediante la ley de Raoult no cambian, pues estas no van a variar su fracción molar dentro del líquido.

$$p_A = x'_A p_A^\circ = 0.25 \cdot 0.0789 = 0.0197 \text{ atm} \quad p_B = x'_B p_B^\circ = 0.75 \cdot 0.197 = 0.148 \text{ atm}$$

Determinamos por tanto la presión ejercida por el componente C con la ecuación de estado del gas ideal:

$$p_C = \frac{n_C RT}{V} = \frac{10 \cdot 0.082 \cdot 300}{1000} = 0.246 \text{ atm}$$

La presión total es:

$$p = p_A + p_B + p_C = \underline{0.414 \text{ atm}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 4° Una disolución líquida ideal de componentes A y B se destila a la temperatura de 393 K y presión atmosférica normal, observándose que inicialmente el vapor obtenido contiene 4 moles de A y 1 mol de B. ¿Cuál habría sido la composición del vapor inicial si la misma disolución se hubiera destilado a 358 K a una presión más reducida? Las entalpías de vaporización de A y B son 28.5 kJ/mol y 63.6 kJ/mol.

Solución: Cuando la temperatura es $T_i = 393$ K, caracterizaremos el sistema por:

$$x_{A,i}^V = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{4}{1+4} = 0.8 \qquad x_{B,i}^V = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{1}{1+4} = 0.2$$

$$p_i = p_{A,i} + p_{B,i} = 1 \text{ atm}$$

Con la ley de Dalton y de Raoult establecemos que:

$$p_{A,i} = p_i x_{A,i}^V \qquad p_{B,i} = p_i x_{B,i}^V \qquad p_{A,i} = p_{A,i}^\circ x_{A,i}^L \qquad p_{B,i} = p_{B,i}^\circ x_{B,i}^L$$

Cuando la temperatura es $T_f = 393$ K caracterizaremos el sistema por:

$$x_{A,f}^V \qquad x_{B,f}^V \qquad p_f = p_{A,f} + p_{B,f}$$

Con la ley de Dalton y de Raoult establecemos que:

$$p_{A,f} = p_f x_{A,f}^V \qquad p_{B,f} = p_f x_{B,f}^V \qquad p_{A,f} = p_{A,f}^\circ x_{A,f}^L \qquad p_{B,f} = p_{B,f}^\circ x_{B,f}^L$$

Para calcular las fracciones molares de la mezcla gaseosa usamos partiremos de:

$$\frac{x_{A,f}^V}{x_{B,f}^V} = \frac{\frac{p_{A,f}}{p_f}}{\frac{p_{B,f}}{p_f}} = \frac{p_{A,f}}{p_{B,f}} = \frac{p_{A,f}^\circ x_{A,f}^L}{p_{B,f}^\circ x_{B,f}^L} = \frac{p_{A,f}^\circ \frac{p_{A,i}}{p_{A,i}^\circ}}{p_{B,f}^\circ \frac{p_{B,i}}{p_{B,i}^\circ}} = \frac{p_{A,f}^\circ p_{B,i}^\circ p_{A,i}}{p_{B,f}^\circ p_{A,i}^\circ p_{B,i}} = \frac{p_{A,f}^\circ p_{B,i}^\circ p_i x_{A,i}^V}{p_{B,f}^\circ p_{A,i}^\circ p_i x_{B,i}^V} = 4 \frac{p_{A,f}^\circ p_{B,i}^\circ}{p_{B,f}^\circ p_{A,i}^\circ}$$

Llegamos a una fracción de presiones parciales de los líquidos puros. Para conocer esa fracción de presiones nos valdremos de la ecuación de Clapeyron aplicada a los dos gases a las dos temperaturas:

$$\ln\left(\frac{p_{A,f}^\circ}{p_{A,i}^\circ}\right) = -\frac{\Delta h_A}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right) \qquad \ln\left(\frac{p_{B,f}^\circ}{p_{B,i}^\circ}\right) = -\frac{\Delta h_B}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)$$

Restándolas entre si:

$$\ln\left(\frac{p_{A,f}^\circ}{p_{A,i}^\circ}\right) - \ln\left(\frac{p_{B,f}^\circ}{p_{B,i}^\circ}\right) = -\frac{\Delta h_A}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right) + \frac{\Delta h_B}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right)$$

$$\ln\left(\frac{p_{A,f}^\circ p_{B,i}^\circ}{p_{A,i}^\circ p_{B,f}^\circ}\right) = -\frac{\Delta h_A - \Delta h_B}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i}\right) = -\frac{28.5 \cdot 10^3 - 63.6 \cdot 10^3}{8.31} \left(\frac{1}{358} - \frac{1}{393}\right) = 1.051$$

$$\frac{p_{A,f}^\circ p_{B,i}^\circ}{p_{A,i}^\circ p_{B,f}^\circ} = \exp(1.051) = 2.86$$

Por tanto:

$$\frac{x_{A,f}^V}{x_{B,f}^V} = 4 \frac{p_{A,f}^\circ p_{B,i}^\circ}{p_{B,f}^\circ p_{A,i}^\circ} = 4 \cdot 2.86 = 11.44 \rightarrow x_{A,f}^V = 11.44 \cdot x_{B,f}^V$$

Y la composición de cada gas a la temperatura de 358 K es:

$$x_{A,f}^V + x_{B,f}^V = 1 \rightarrow 11.44 \cdot x_{B,f}^V + x_{B,f}^V = 1 \rightarrow x_{B,f}^V = \underline{0.08}$$

$$x_{A,f}^V + 0.08 = 1 \rightarrow x_{A,f}^V = \underline{0.92}$$

- 5° Una disolución líquida ideal de componentes A y B está en equilibrio con su vapor a la temperatura T . Sea p la presión de vapor de la disolución, y p_A° y p_B° las presiones de vapor de los componentes puros a esa temperatura. Demostrar que, si se cumple $p_B^\circ > p$, para aumentar la presión de vapor de la disolución sería necesario aumentar la fracción molar de B en la fase líquida.

Solución: Dado que la presión total de vapor es:

$$p = p_A + p_B$$

Y que por la ley de Raoult:

$$p_A = x_A^l p_A^\circ \qquad p_B = x_B^l p_B^\circ$$

$$p = p_A + p_B = x_A^l p_A^\circ + x_B^l p_B^\circ$$

Las fracciones molares solo pueden tomar valores entre 0 y 1, y además están relacionadas por:

$$x_A^l + x_B^l = 1$$

Forzosamente $p_B^\circ > p_A^\circ$ para que pueda ser superior la presión de B puro frente a la presión total de vapor satisfaciéndose la inecuación $p_B^\circ > p$. Prosiguiendo:

$$p = x_A^l p_A^\circ + x_B^l p_B^\circ = (1 - x_B^l) p_A^\circ + x_B^l p_B^\circ \rightarrow p = p_A^\circ + x_B^l (p_B^\circ - p_A^\circ)$$

Y ahora derivando la presión total respecto a la fracción molar x_B^l :

$$\frac{dp}{dx_B^l} = p_B^\circ - p_A^\circ$$

Como bien se dijo al principio, para que se cumpla $p_B^\circ > p$ es necesario que $p_B^\circ > p_A^\circ$ por tanto la derivada de la presión total de vapor respecto a la fracción molar del componente B en la disolución es positiva.

$$\frac{dp}{dx_B^l} > 0$$

Esto implica que la presión total de vapor aumenta únicamente aumentando la fracción molar del componente B.

- 6° La presión de vapor del benceno a 75 °C es 651 mm de Hg, y su presión en una disolución no volátil es de 620 mm de Hg a la misma temperatura. La temperatura de ebullición normal del benceno es 80.1 °C. Hállese el punto de ebullición normal de la disolución.

Solución: lo primero será enumerar y clasificar los datos que disponemos. Comenzamos por los dados a temperatura de 75 °C:

$$T_1^\circ = 75^\circ \text{C} = 348 \text{ K}$$

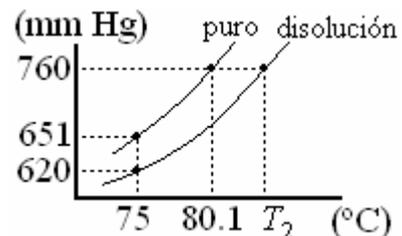
$$p_1^\circ = 651 \text{ mm de Hg} \qquad p_1 = 620 \text{ mm de Hg}$$

Seguimos con los de presión a 760 mm de Hg:

$$p_2 = p_2^\circ = 760 \text{ mm de Hg} = 1 \text{ atm} \qquad T_2^\circ = 80.1 = 353.1 \text{ K} \qquad T_2 = ?$$

Para calcular la temperatura de ebullición T_2 , usaremos:

$$\Delta T_e = \frac{RT_2^{\circ 2}}{\Delta h_v} x_s$$



Ejercicios y problemas de Termodinámica I

La entalpía la calculamos con la ecuación de Clapeyron y usando las presiones de vapor del benceno puro a las distintas temperaturas:

$$\ln\left(\frac{p_2^\circ}{p_1^\circ}\right) = -\frac{\Delta h_v}{R}\left(\frac{1}{T_2^\circ} - \frac{1}{T_1^\circ}\right) \rightarrow \Delta h_v = -\frac{R \ln\left(\frac{p_2^\circ}{p_1^\circ}\right)}{\frac{1}{T_2^\circ} - \frac{1}{T_1^\circ}} = -\frac{8.31 \ln\left(\frac{760}{651}\right)}{\frac{1}{353} - \frac{1}{348}} = 31.6 \text{ kJ/mol}$$

La fracción molar de soluto la calculamos utilizando la siguiente relación proveniente de la ley de Raoult:

$$x_s = \frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = \frac{651 - 620}{651} = 0.048$$

El aumento ebulioscópico de la temperatura es:

$$\Delta T_e = \frac{RT_2^{\circ 2}}{\Delta h_v} x_s = \frac{8.31 \cdot 353^2}{31600} \cdot 0.048 = 1.57 \text{ K}$$

$$\Delta T_e = T_2 - T_2^\circ = 1.57 \text{ K} \rightarrow T_2 = T_2^\circ + 1.57 \text{ K} = 353.1 + 1.57 \text{ K} = \underline{354.7 \text{ K}} = \underline{81.7^\circ \text{C}}$$

- 7° El agua (masa molar 18 g/mol) solidifica a $T_0 = 273 \text{ K}$ y $p_1 = 1 \text{ atm}$, con un calor latente $L_1 = 81.2 \text{ cal/g}$. Cuando se desea disminuir su temperatura de fusión se le añade un aditivo que generalmente es un alcohol. Si a un 1 kg de agua se le añaden 100 g de etanol (masa molar 46 g/mol), encontrar el punto de congelación de la disolución.

Solución: Necesitamos para determinar la constante crioscópica la entalpía molar, por tanto:

$$\Delta h = L_1 \cdot M_1 \cdot 4.18 = 6109.5 \text{ J/mol}$$

Determinamos la constante crioscópica del agua mediante:

$$k_c = \frac{RT_0^2 M_0}{1000 \cdot \Delta h} = \frac{8.31 \cdot 273^2 \cdot 18}{1000 \cdot 6109.5} = 1.825 \text{ K/molal}$$

Determinamos la molalidad μ de soluto en la disolución:

$$\mu = \frac{m_1}{M_1 V(L)} = \frac{100}{46 \cdot 1} = 2.174 \text{ molal}$$

El descenso ebulioscópico es:

$$\Delta T = k_c \mu \approx 4 \text{ K}$$

La temperatura final de congelación es 269 K.

8° La entalpía libre de exceso de una disolución binaria vale:

$$G^E = n\alpha x_1 x_2$$

Donde $n = n_1 + n_2$ es el número total de moles de la disolución, x_1 y x_2 las fracciones molares de los componentes y α una constante. Determine la entalpía molar de mezcla y la temperatura máxima a la que permanecen miscibles.

Solución: Partiendo que:

$$H^E = G^E + TS^E$$

y como:

$$G^E = n\alpha x_1 x_2 \qquad S^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_p = 0$$

Por tanto:

$$H^E = G^E = n\alpha x_1 x_2$$

Sabemos que:

$$H^E = H^m - H^{id}$$

La entalpía de mezcla molar es la entalpía dividido por el número de moles. Además sabemos que en disoluciones ideales la entalpía ideal H^{id} es cero, por tanto la entalpía molar de mezcla es:

$$H^m = H^E = n\alpha x_1 x_2 \rightarrow \boxed{h^m = \alpha x_1 x_2}$$

La entalpía libre real de mezcla es:

$$G^E = G^m - G^{id} \rightarrow G^m = G^E + G^{id} = n\alpha x_1 x_2 + nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

La entalpía libre molar real de mezcla es:

$$g^m = n\alpha x_1 x_2 + nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Cuando una disolución se encuentra en su punto de saturación, sin sobrepasarlo, la entalpía libre de Gibbs de mezcla real es nula, por tanto igualamos a cero y sacamos la temperatura:

$$g^m = \alpha x_1 x_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = 0 \rightarrow \boxed{T = \frac{-\alpha x_1 x_2}{R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)}}$$

9° Se han propuesto las siguientes ecuaciones para representar los coeficientes de actividad de un sistema binario, a T y p constantes:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2(1 + 4x_1) \qquad \ln \gamma_2 = x_1^2(3 - 4x_2)$$

Determinese la expresión de la energía molar de Gibbs de exceso del sistema.

Solución: Dado que:

$$G^E = nRT \sum_i x_i \ln \gamma_i$$

Entonces la entalpía libre de Gibbs de exceso es:

$$G^E = nRT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) = nRT(x_1 x_2^2(1 + 4x_1) + x_2 x_1^2(3 - 4x_2))$$

$$G^E = nRT(x_1 x_2^2 + 4x_2^2 x_1^2 + 3x_2 x_1^2 - 4x_1^2 x_2^2) = nRT(x_1 x_2^2 + 3x_2 x_1^2)$$

$$g^E = \frac{G^E}{n} = RT(x_1 x_2^2 + 3x_2 x_1^2) = RT(x_1(1 - x_1)x_2 + 3x_2 x_1^2) \rightarrow \boxed{g^E = RTx_1 x_2(1 + 2x_1)}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 10° La función molar de Gibbs de exceso de una disolución binaria no ideal está dada por la ecuación:

$$g^E = \frac{G^E}{n} = RTAx_1x_2$$

donde n es el número total de moles de la disolución, A es una constante, R es la constante de los gases y T es la temperatura. Haciendo uso de las relaciones entre funciones termodinámicas, calcule:

- La entropía molar de exceso, s^E .
- La función molar de Helmholtz de exceso, f^E .
- El volumen molar de exceso, v^E .
- La energía molar de exceso, u^E .

Solución: Los apartados a) y c) los respondemos partiendo de las relaciones diferenciales siguientes:

$$s^E = -\left(\frac{\partial g^E}{\partial T}\right)_p \rightarrow \boxed{s^E = -RTAx_1x_2} \qquad v^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial p}\right)_T \rightarrow \boxed{v^E = 0}$$

El apartado b) lo resolvemos partiendo de:

$$f^E = u^E - Ts^E \qquad g^E = u^E - Ts^E + pv^E = u^E - Ts^E$$

Restando entre sí la función molar de exceso de Helmholtz con la entalpía libre de Gibbs:

$$f^E - g^E = u^E - Ts^E - u^E + Ts^E = 0 \rightarrow \boxed{f^E = g^E = RTAx_1x_2}$$

Y la energía interna es:

$$f^E = u^E - Ts^E \rightarrow RTAx_1x_2 = u^E + RTAx_1x_2 \rightarrow \boxed{u^E = 0}$$

- 11° Para la disolución binaria no ideal del problema anterior:

- Obtenga los coeficientes de actividad del sistema en función de x_1 .
- Calcule las constantes de la ley de Henry para los dos componentes.

Datos: $A = 0.458$; $p_1^0 = 0.240$ atm; $p_2^0 = 0.244$ atm

Solución: a) Partiendo de:

$$\ln \gamma_i = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{G^E}{RT} \right)$$

Procedemos a calcular las derivadas parciales partiendo de la entalpía libre de exceso del ejercicio anterior:

$$\frac{G^E}{n} = RTAx_1x_2 \rightarrow G^E = nRTAx_1x_2$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{G^E}{RT} \right) = \frac{\partial}{\partial n_1} (nAx_1x_2) = \frac{\partial}{\partial n_1} (An_1x_2) = (Ax_2 - Ax_1x_2) \rightarrow \boxed{\ln \gamma_1 = A(1-x_1)^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{G^E}{RT} \right) = \frac{\partial}{\partial n_2} (nAx_1x_2) = \frac{\partial}{\partial n_2} (An_2x_1) = (Ax_1 - Ax_1x_2) \rightarrow \boxed{\ln \gamma_2 = Ax_1^2}$$

b) Partiendo de:

$$p_i = p_i^0 \gamma_i x_i \qquad p_i = k_i x_i$$

Los k_i de Henry se deducirán cuando se trate de disoluciones diluidas del componente i -ésimo, es decir, que los x_i tiendan a cero, en cuyo caso también tienden a cero las

presiones parciales p_i . Por tanto:

$$k_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{p_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{p_i^0 \gamma_i x_i}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} p_i^0 \gamma_i$$

Procedemos con esta expresión a calcular las constantes de Henry:

$$k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} p_1^0 \gamma_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} p_1^0 e^{A(1-x_1)^2} = p_1^0 e^A = 0.240 e^{0.458} = \underline{0.379 \text{ atm}}$$

$$k_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} p_2^0 \gamma_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} p_2^0 e^{Ax_2^2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} p_2^0 e^{A(1-x_2)^2} = p_2^0 e^A = 0.244 e^{0.458} = \underline{0.386 \text{ atm}}$$

- 12°** En un litro de agua se disuelven 100 gr de sacarosa de masa molecular 342 g/mol. Calcular el punto de congelación y de ebullición bajo la presión normal.

Datos: Constante crioscópica del agua: $k_e = 1.86 \text{ K/molal}$

Constante ebulloscópica del agua: $k_c = 0.51 \text{ K/molal}$

Solución: Determinamos el número de moles (n) y la molalidad (μ) de la disolución:

$$n = \frac{100}{342} = 0.292 \text{ mol} \quad \mu = \frac{n}{V(L)} = \frac{0.292}{1} = 0.292 \text{ molal}$$

El descenso crioscópico es:

$$\Delta T = k_c \mu = 0.51 \cdot 0.292 = 0.15 \text{ K}$$

Y la temperatura de congelación será de 273.00 K o de -0.15 °C.

El aumento ebulloscópico es:

$$\Delta T = k_e \mu = 1.86 \cdot 0.292 = 0.54 \text{ K}$$

Y la temperatura de ebullición será de 373.66 K o de -99.46 °C.

- 13°** Cantidades iguales de masa de sosa (40 g/mol) y de potasa (56.1 g/mol) se emplean para hacer dos disoluciones diluidas en la misma cantidad de disolvente. Las temperaturas de ebullición de las respectivas disoluciones son 78.57 °C y 78.52 °C. Calcular la temperatura de ebullición del disolvente puro.

Solución: Partiendo de la expresión del descenso ebulloscópico:

$$\Delta T_1 = T_1 - T_0 = k_e \mu_1 \quad \Delta T_2 = T_2 - T_0 = k_e \mu_2$$

Denotando con el subíndice 1 la sosa y con el 2 la potasa. Dividendo entre si las dos expresiones:

$$\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} = \frac{k_e \mu_1}{k_e \mu_2} \rightarrow \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\frac{m}{V(L) \cdot M_1}}{\frac{m}{V(L) \cdot M_2}} \rightarrow \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} = \frac{M_2}{M_1}$$

Donde M_i denota la masa molar. Y ahora simplemente hay que resolver la siguiente ecuación:

$$\frac{78.58 - T_0}{78.52 - T_0} = \frac{56.1}{40} \rightarrow T_0 = \underline{78.73 \text{ °C}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 14° En un osmómetro abierto asciende una disolución acuosa, de densidad 1 g/cm^3 , 1.272 m por encima de la superficie libre del agua. La concentración de soluto es de 1.71 g/L y la temperatura de 300 K . Calcular la masa molecular del soluto.

Solución: Utilizando la ecuación de la presión hidrostática, calculamos el valor de la presión osmótica:

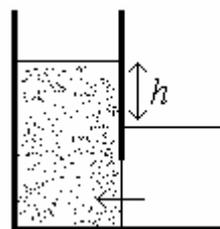
$$\pi = p = \rho gh = 1000 \cdot 9.81 \cdot 1.272 = 12478 \text{ Pas} = 0.12315 \text{ atm}$$

Y utilizando la ecuación de Van't Hoff:

$$\pi V = n_s RT = \frac{m}{M} RT \rightarrow M = \frac{m RT}{V \pi} = \frac{cRT}{\pi}$$

Donde c es la concentración de soluto, R la constante del gas ideal y M la masa molar del soluto que estamos buscando. Por tanto la masa molar del soluto es:

$$M = \frac{cRT}{\pi} = \frac{1.71 \cdot 0.082 \cdot 300}{0.12315} = \underline{341.6 \text{ g/mol}}$$



- 15° Un volumen de 79 m^3 de nitrógeno se mezclan con 21 m^3 de oxígeno para formar una disolución ideal. Inicialmente, ambos gases tienen la misma temperatura, 300 K , y la misma presión, 1 atm . Si el sistema se mantiene a temperatura y a presión constantes mientras se realiza el proceso, calcule las variaciones de:

- Entropía de mezcla.
- Entalpía libre de Gibbs.
- Energía interna de los gases.

Solución: Determinamos primero el número de moles de los gases disueltos, el número total de moles y las fracciones molares respectivas:

$$n_{\text{N}_2} = \frac{pV_{\text{N}_2}}{RT} = \frac{1 \cdot 79000}{0.082 \cdot 300} = 3211 \text{ mol} \quad n_{\text{O}_2} = \frac{pV_{\text{O}_2}}{RT} = \frac{1 \cdot 21000}{0.082 \cdot 300} = 854 \text{ mol}$$

$$n = n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2} = 4065 \text{ mol}$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = 0.79$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}} = 0.21$$

- a) Utilizamos la expresión de la entropía de mezclas ideales:

$$\Delta S^m = -nR(x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} \ln x_{\text{O}_2}) = -4065 \cdot 8.31 \cdot (0.79 \ln 0.79 + 0.21 \ln 0.21)$$

$$\Delta S^m = \underline{1.74 \cdot 10^3 \text{ J/mol}}$$

- b) La entalpía libre de Gibbs es:

$$\Delta G^m = nRT(x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} \ln x_{\text{O}_2}) = 4065 \cdot 8.31 \cdot 300 \cdot (0.79 \ln 0.79 + 0.21 \ln 0.21)$$

$$\Delta G^m = \underline{5.208 \cdot 10^6 \text{ J}}$$

- c) Partiendo de:

$$dU = TdS + dG$$

y dado que es a temperatura constante y son funciones de estado U , G y S :

$$\Delta U^m = T\Delta S^m + \Delta G^m = -nRT(x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} \ln x_{\text{O}_2}) + nRT(x_{\text{N}_2} \ln x_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} \ln x_{\text{O}_2}) = 0$$

No hay cambio en la energía interna.

16° Se prepara una disolución diluida de un soluto, con fracción molar $x = 1.8 \cdot 10^{-4}$, en agua a 23 °C. El soluto no se disocia y no es volátil. Calcular:

- La disminución de presión de vapor que se produce en el agua.
- La presión osmótica de la disolución en pascales.
- El ascenso del punto de ebullición y el descenso del punto de congelación.

Considérese que la presión de vapor del agua es 25 mm de Hg.

Datos: Temperatura de ebullición: 373 K. Entalpía de ebullición: 40.7 kJ/mol.

Temperatura de fusión del hielo: 273 K. Entalpía de fusión: 6.01 kJ/mol.

Volumen molar del agua: 0.018 L/mol.

Solución: a) La disminución de presión la determinamos mediante la ley de Raoult:

$$p_d = p_d^0 x_d^L = p_d^0 (1 - x_s^L) = p_d^0 - p_d^0 x_s^L$$

$$\Delta p = p_d^0 - p_d = p_d^0 x_s^L = 25 \cdot 1.8 \cdot 10^{-4} = \underline{4.5 \cdot 10^{-3} \text{ mm de Hg}}$$

b) Partiendo de la ley de Van't Hoff para la osmosis:

$$\pi V = n_s RT \rightarrow \pi = \frac{n_s}{V} RT$$

Recordemos que al ser disolución diluida, el volumen de disolvente es igual al volumen de la disolución. Por tanto, expresando la presión osmótica en función de la molalidad de soluto:

$$\pi = \frac{n_s}{V} RT \rightarrow \pi = \mu RT$$

La molalidad de soluto μ es:

$$x_s = \frac{n_s}{n_s + n_d} \rightarrow \frac{x_s}{V} = \frac{n_s}{n_s + n_d} \frac{1}{V} = \frac{\mu}{n_s + n_d} \rightarrow \mu = \frac{x_s}{V} (n_s + n_d)$$

Pero como es diluida, el número de moles de disolvente es mucho mayor que el de moles de soluto, por tanto:

$$\mu = \frac{x_s}{V} (n_s + n_d) \approx \frac{x_s}{V} n_d = \frac{x_s}{v_d}$$

Siendo v_d el volumen molar del disolvente. Sustituyendo la molalidad en la expresión de la presión osmótica:

$$\pi = \mu RT = \frac{x_s}{v_d} RT = \frac{1.8 \cdot 10^{-4}}{1.8 \cdot 10^{-2}} \cdot 0.082 \cdot 296 = 0.243 \text{ atm} = \underline{24.6 \cdot 10^3 \text{ Pas}}$$

c) Utilizando las siguientes expresiones, determinamos el ascenso del punto de ebullición y el descenso del punto de congelación:

$$\Delta T_c = \frac{RT_f^{\circ 2}}{\Delta h_f} x_s = \frac{8.31 \cdot 273^2}{6.01 \cdot 10^3} 1.8 \cdot 10^{-4} = \underline{1.9 \cdot 10^{-2} \text{ K}}$$

$$\Delta T_e = \frac{RT_v^{\circ 2}}{\Delta h_v} x_s = \frac{8.31 \cdot 373^2}{40.7 \cdot 10^3} 1.8 \cdot 10^{-4} = \underline{5.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

17° El compuesto A y el compuesto B forman soluciones ideales. A una temperatura dada, la presión de vapor de A en equilibrio con líquido puro es 1 Bar, y la presión de vapor de B en equilibrio con el líquido puro es 0.5 Bar. Supongamos que se dispone de una disolución de A y B líquida en equilibrio con su fase gaseosa. Si la presión de la fase gaseosa es 0.8 Bar. Calcule:

- a) Las fracciones molares de ambas sustancias en la fase líquida.
- b) Las fracciones molares de ambas sustancias en la fase gaseosa.

Solución: a) Partiendo de la ley de Raoult y de la relación entre las derivadas parciales de las dos especies:

$$p_A = p_A^0 x_A \qquad p_B = p_B^0 x_B \qquad x_A + x_B = 1$$

Partiendo estas relaciones y del dato de la presión total final de la fase gaseosa, determinamos la fracción molar de cada componente:

$$p = p_A + p_B = p_A^0 x_A + p_B^0 x_B = p_A^0 x_A + p_B^0 (1 - x_A) = 1 \cdot x_A + 0.5 \cdot (1 - x_A) = 0.8 \rightarrow x_A = \underline{0.6}$$

$$0.6 + x_B = 1 \rightarrow x_B = \underline{0.4}$$

b) Como conocemos ahora las fracciones molares en la disolución, podemos conocer las presiones parciales de cada uno de los componentes y así determinar las fracciones molares en la fase gaseosa.

$$p_A = p_A^0 x_A = 1 \cdot 0.6 = 0.6 \text{ Bar} \qquad p_B = p_B^0 x_B = 0.5 \cdot 0.4 = 0.2 \text{ Bar}$$

Y por tanto las fracciones molares de los componentes en fase gaseosa son:

$$x_A^g = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{n_A RT}{V}}{\frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V}} = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{0.6}{0.6 + 0.2} = \underline{0.75}$$

$$x_A^g + x_B^g = 1 \rightarrow x_B^g = 1 - x_A^g = 1 - 0.75 = \underline{0.25}$$

18° Un sacárido tiene una masa molar de 0.182 kg/mol. Realizaremos algunas experiencias con él manteniendo constantes la presión exterior, en 1 atm, y la temperatura, en 300 K.

- a) Calcule la concentración (en g/L) de una disolución de este sacárido cuya presión osmótica es una atmósfera.
- b) Se disuelven 9,1 g de este sacárido por litro de agua y se coloca esta solución en una celda osmótica, en la que una membrana semipermeable la separa del agua pura, estando, inicialmente, las superficies libres de la disolución y la del agua al mismo nivel. ¿Qué diferencia de nivel se origina cuando se alcanza el equilibrio entre el agua pura y la disolución?

Supóngase despreciable la diferencia entre las densidades del agua y de la disolución (densidad = 996 kg/m³).

Solución: a) Utilizando la ecuación de Van't Hoff calculamos la concentración en moles litro:

$$\pi V = n_s RT \rightarrow \frac{n_s}{V} = \frac{\pi}{RT} = \frac{1}{0.082 \cdot 300} = 4.07 \cdot 10^{-2} \text{ moles/L}$$

Multiplicando por la masa molar (expresada en g/mol) determinamos la concentración pedida:

$$\frac{n_s}{V} \cdot M = 4.07 \cdot 10^{-2} \cdot 182 = \underline{7.4 \text{ g/L}}$$

b) Partiendo de la ecuación de Van't Hoff y de la ecuación fundamental de la hidrostática:

$$\pi V = n_s RT \rightarrow \pi = RT \frac{n_s}{V} = RT \frac{m}{VM} \qquad p = g \rho \Delta h$$

Igualando presión osmótica y presión hidrostática:

$$\pi = p \rightarrow RT \frac{m}{VM} = g \rho \Delta h \rightarrow \Delta h = \frac{mRT}{g \rho VM}$$

Con esta expresión determinamos el desnivel de altura en el equilibrio, expresamos las magnitudes en unidades del sistema internacional:

$$\Delta h = \frac{mRT}{g \rho VM} = \frac{0.0091 \cdot 8.31 \cdot 300}{9.81 \cdot 996 \cdot 0.001 \cdot 0.182} = \underline{12.7 \text{ m}}$$

- 19°** Una disolución ideal está formada por dos componentes A y B. La presión de vapor de A puro es 120 mm Hg a 298 K y la presión de vapor de B puro es 0. Al mezclar 1 g de B y 20 g de A, la presión de vapor de la disolución a 298 K es 105 mm Hg. ¿Qué relación existe entre las masas molares de A y B?

Solución: El componente B no pasa a estado vapor, por tanto solo el componente A contribuye en la mezcla a la presión, y la presión del componente A será íntegramente los 105 mm de Hg. Para resolver el ejercicio partiremos de la ley de Raoult hasta una relación que cómodamente nos relacione los datos del problema con la relación entre las masas molares de A y de B:

$$p_A = p_A^\circ x_A \rightarrow x_A = \frac{p_A}{p_A^\circ} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{1}{1 + \frac{M_A}{M_B} \frac{m_B}{m_A}} \rightarrow \frac{p_A}{p_A^\circ} = 1 + \frac{M_A}{M_B} \frac{m_B}{m_A}$$

$$\frac{M_A}{M_B} = \left(\frac{p_A}{p_A^\circ} - 1 \right) \frac{m_A}{m_B} = \left(\frac{120}{105} - 1 \right) \frac{20}{1} = \underline{2.86}$$

- 20°** Una disolución de 3.8 g de un compuesto A en 100 g de un compuesto B hierve a 0.361 grados por encima de la temperatura de ebullición del disolvente puro (46.3 °C). El calor de vaporización del compuesto B es 84.1 cal/g. Determinése la masa molar del compuesto A.

Solución: Sabiendo que la constante ebulloscópica es:

$$k_e = \frac{RT_e^2 M_B}{1000 \cdot \Delta h_v}$$

Tengamos presente que el ejercicio nos da una entalpía expresada en cal/g, el dividir la entalpía molar entre la masa molar nos da la entalpía del ejercicio:

$$\Delta h'_e = \frac{\Delta h_e}{M_B} = 84.1 \text{ cal/g} = 351.54 \text{ J/g}$$

Por tanto la constante ebulloscópica es:

$$k_e = \frac{RT_e^2 M_B}{1000 \cdot \Delta h_v} = \frac{RT_e^2}{1000 \cdot \frac{\Delta h_v}{M_B}} = \frac{8.31 \cdot (273.15 + 46.3)^2}{1000 \cdot 351.54} = 2.41 \text{ K/molal}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Y con la expresión del aumento ebulloscópico:

$$\Delta T_e = k_e \mu = k_e \frac{1000 m_A}{m_B M_A} \rightarrow M_A = k_e \frac{1000 m_A}{m_B \Delta T_e} = 2.41 \frac{1000 \cdot 3.8}{100 \cdot 0.361} = \underline{253.7 \text{ g/mol}}$$

- 21° Una disolución líquida ideal está formada por dos sustancias A y B, siendo esta última no volátil. La presión de vapor de A pura, a 25 °C, es 100 mm Hg. A esta misma temperatura la presión de vapor de una disolución compuesta por 1 g de B y 10 g de A es 95 mm Hg. Determinése la relación entre las masas molares de A y B.

Solución: Partiendo de la ley de Raoult para el componente A, y desarrollando la fracción molar del componente A, llegaremos a la relación entre la masa molar de A y la masa molar de B:

$$p_A = x_A p_A^\circ \rightarrow \frac{p_A}{p_A^\circ} = x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \rightarrow \frac{p_A^\circ}{p_A} = \frac{n_A + n_B}{n_A} = 1 + \frac{n_B}{n_A} \rightarrow \frac{n_B}{n_A} = \frac{p_A^\circ}{p_A} - 1$$

$$\frac{\frac{m_B}{M_B}}{\frac{m_A}{M_A}} = \frac{p_A^\circ}{p_A} - 1 \rightarrow \frac{m_B}{m_A} \frac{M_A}{M_B} = \frac{p_A^\circ}{p_A} - 1 \rightarrow \frac{M_A}{M_B} = \frac{m_A}{m_B} \left(\frac{p_A^\circ}{p_A} - 1 \right) = \frac{10}{1} \left(\frac{100}{95} - 1 \right)$$

$$\underline{M_A = 0.53 M_B}$$